



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 del procés.

Document: MEMÒRIA Vol. 1

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

ÍNDEX

ÍNDIX

1 INTRODUCCIÓ.....	4
1.1 Antecedents	5
1.2 Objecte.....	6
1.3 Abast.....	7
2 EL BLANQUEIG DE LA TMP	8
2.1 La pasta termomecànica	9
2.2 La lignina, responsable del color de la TMP.....	10
2.3 Reaccions a nivell cromòfor	12
2.3.1 Eliminació de grups cromòfors	12
2.3.2 Formació de grups cromòfors.....	13
3 REACTIUS PEL BLANQUEIG DE LA TMP	15
3.1 Hidròxid de sodi	16
3.2 Peròxid d'hidrogen	18
3.2.1 Descomposició del peròxid	19
3.2.1.1 Mecanisme de radicals lliures catalitzats per una base.....	19
3.2.1.2 Mecanisme de radicals lliures catalitzats per metalls de transició	20
3.2.1.3 Mecanisme catalitzat per una superfície heterogènia de col·loides formats per òxids i hidròxids de metalls de transició.	22
3.3 DTPA.....	23
3.4 Silicat de sodi	25
3.4.1 Efecte tampó.....	27
3.4.2 Formació de peroxosilcats estables	29
3.4.3 Efecte captador de metalls.....	30
3.5 Alternatives de menor alcalinitat.....	31
3.5.1 Hidròxid de magnesi.....	31
3.5.2 Hidròxid de calci	33
4 QUALITAT DE LES AIGÜES.....	35
4.1 Terbolesa	36
4.2 Demanda catiònica	37
4.3 Potencial zeta.....	40
4.4 Potencial zeta de les fibres.....	46
4.5 Mida dels col·loides.....	47

4.6 Demanda química d'oxigen (DQO)	47
5 MATERIALS I MÈTODES	49
5.1 Preparació de la pasta	50
5.2 Condicions pel blanqueig	51
5.3 Realització del blanqueig.....	53
5.4 Anàlisi sobre el blanqueig	55
5.4.1 Anàlisi de la blancor de les pastes	56
5.4.2 Anàlisi de les aigües	60
6 RESULTATS I DISCUSSIÓ	64
6.1 Blanqueig amb silicats modificats.....	66
6.1.1 Caracterització dels silicats modificats.....	67
6.1.2 Comparació del comportament dels diferents Na_2SiO_3	69
6.1.2.1 Avaluació de la blancor i del consum de peròxid d'hidrogen	70
6.1.2.2 Avaluació de la concentració col·loïdal, la DC i la DQO	73
6.1.3 Comportament dels silicats combinats amb hidròxid de sodi	76
6.1.3.1 Avaluació de la blancor i del consum de peròxid d'hidrogen	77
6.1.3.2 Avaluació de la concentració col·loïdal, la DC i la DQO	82
6.1.4 Comportament dels silicats S2,S4 i S5.....	84
6.1.5 Anàlisi global del PZ, el PZ de les fibres i la mida dels col·loïdes	87
6.1.6 Comparació dels blanqueigs realitzats	90
6.2 Blanqueig amb $\text{Mg}(\text{OH})_2$	94
6.2.1 Variació del % de $\text{Mg}(\text{OH})_2$	94
6.2.1.1 Avaluació de la blancor i del consum de peròxid d'hidrogen	96
6.2.1.2 Avaluació de la qualitat de les aigües.....	98
6.2.2 Variació del % de Na_2SiO_3 en blanqueigs amb un 1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$	99
6.2.2.1 Avaluació de la blancor i del consum de peròxid d'hidrogen	101
6.2.2.2 Avaluació de la qualitat de les aigües.....	102
6.3 Blanqueig amb $\text{Ca}(\text{OH})_2$	106
6.3.1 Variació del % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	106
7 RESUM DEL PRESSUPOST	109
8 CONCLUSIONS	111
9 RELACIÓ DE DOCUMENTS.....	114
10 BIBLIOGRAFIA	116
11 GLOSSARI.....	124

1 INTRODUCCIÓ

1 INTRODUCCIÓ

1.1 Antecedents

La indústria paperera ocupa un sector molt important en el teixit empresarial. A Europa, on es concentra el 29 % de la producció mundial, l'any 2004 es van facturar entorn uns 400 bilions d'euros.

Històricament, un dels principals problemes associats al sector és el seu perjudici sobre el medi ambient, especialment amb la talla indiscriminada d'arbres que de seguir de forma constant podria suposar la desforestació de determinades zones. Per aquesta raó en l'actualitat el reciclatge de paper s'està generalitzant més en la societat i en la indústria, fent que en determinats sectors no fer-ho resulti inconcebible. Com es pot veure en la figura 1.1 la quantitat de paper recuperat i el percentatge de reciclatge augmenten any rere any en els països que formen part de la CEPI (*Confederatioon of European Paper Industries*).

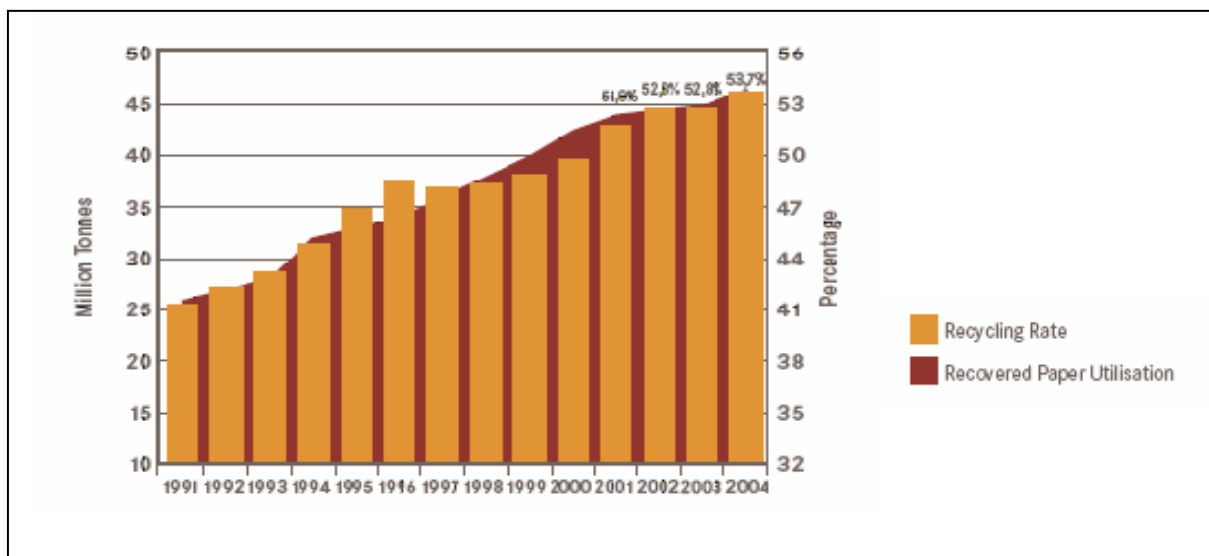


Figura 1.1 Utilització de paper recuperat i percentatge de reciclatge en països de la CEPI
(CEPI,2004)

De forma progressiva s'ha anat introduint la utilització de pasta reciclada en la fabricació de paper i cartró, fent que a dia d'avui s'utilitzi el mateix percentatge de fibres reciclades que verges.

El reciclatge ha estat una pràctica utilitzada normalment en la indústria paperera, però en els seus inicis es centrava principalment en la fabricació de cartró. L'augment constant de la

producció de paper ha fet canviar dràsticament la cultura del reciclatge i en els últims anys aquesta indústria ha estat capaç d'aconseguir papers amb blancor i propietats comparables als realitzats amb pasta verge, en part, gràcies a les millores constants en els camps del destintatge i del blanqueig.

Aproximadament el 60% del paper reciclat a Europa l'any 2003 era de pasta termomecànica (TMP), provinent principalment de revistes i diaris (Carré, 2005b). En moltes ocasions la pasta termomecànica verge, com la recuperada un cop destintada, és sotmesa a un blanqueig per millorar les seves propietats òptiques i tenir una major acceptació en el mercat. El blanqueig convencional utilitza bàsicament hidròxid de sodi (NaOH), peròxid d'hidrogen (H_2O_2) i silicat de sodi (Na_2SiO_3). El NaOH genera una alta alcalinitat, responsable d'una elevada contaminació de les aigües i una important concentració col·loïdal que pot generar dipòsits, reduir la retenció de productes químics auxiliars o disminuir el rendiment de la màquina de paper. Per aquests motius, la tendència actual en la indústria del blanqueig de la pasta termomecànica passa per una reducció de l'alcalinitat per millorar la qualitat medi ambiental i el rendiment d'aquest procés industrial, sense reduir la qualitat del producte final, quantificada per norma general amb valors de blancor i de resistència mecànica de les fibres.

El treball que es presenta s'emmarca dins d'un projecte d'investigació subvencionat per múltiples empreses europees que s'ha dut a terme al CTP (Centre Technique du Papier, Grenoble, França) amb el títol: "Noves possibilitats en el blanqueig en les pastes destintades: Alternatives al blanqueig amb sosa càustica i peròxid d'hidrogen", on s'analitzen varis reactius per a substituir l'hidròxid sòdic i poder disminuir o eliminar els principals inconvenients de la seva utilització.

1.2 Objecte

De tots els reactius que s'analitzaran en el projecte d'investigació principal, aquest treball es centra en els silicats modificats (Na_2SiO_3), l'hidròxid de magnesi ($Mg(OH)_2$) i l'hidròxid de calci ($Ca(OH)_2$). Aquests productes químics s'han escollit per veure si poden contribuir en la disminució de l'alcalinitat total del sistema, amb la reducció o eliminació del percentatge d'hidròxid de sodi necessari per obtenir valors de blancor comparables als d'un blanqueig convencional i millorant així la qualitat de les aigües en termes mediambientals i de procés.

1.3 Abast

L'objectiu de la utilització dels productes substitutius del NaOH és el blanqueig de la pasta termomecànica i del paper reciclat. Per aquest segon producte, s'assimila una pasta termomecànica verge com a un paper reciclat i sotmès a un destintatge, ja que una gran quantitat del paper utilitzat en aquests processos té un alt contingut de pasta termomecànica. Les millores obtingudes en la blancor de la pasta termomecànica verge són extrapolables en la pasta destintada.

Els principals paràmetres objectiu sobre els quals cal incidir són l'obtenció de valors de blancor pràcticament iguals i una millora en la demanda química d'oxigen i la demanda catiònica pel que fa referència a la qualitat de les aigües del procés. Una reducció en aquests termes inferior al 10% no podrà ser considerada com una millora projectable en un procés industrial.

Les investigacions per a desenvolupar aquest estudi s'han realitzat en el Centre Technique du Papier de Grenoble, França. Totes les anàlisis s'han dut a terme segons els principis de bona pràctica establerts per l'entitat investigadora.

2 EL BLANQUEIG DE LA TMP

En la fabricació de paper s'utilitzen varis productes: en funció de la finalitat del paper, si és estucat o no, dels seus requeriments,... Gran part de les seves especificacions depenen dels additius que s'hi afegeixen: lligants, coles, càrregues,... però la substància que condiona d'una forma més important les propietats físiques i òptiques del producte final és la pasta.

Existeixen bàsicament dos tipus de pasta: la termomecànica i química. Aquesta última es produeix amb l'ajuda de productes químics, a diferència de la mecànica. La seva tècnica de fabricació més estesa és la Kraft o al sulfat, destinada a papers d'embolicar, bosses, embalatges,... és a dir, productes d'una major resistència mecànica. Els reactius químics que s'hi afegeixen són: sulfat sòdic (Na_2SO_4), sulfat potàssic (K_2SO_4) i NaOH. L'altra tècnica és utilitzada per a l'elaboració de papers d'escriptura i d'oficina convencionals i és la que afegeix bisulfit sòdic (NaHSO_3) i NaOH. Finalment, la pasta mecànica s'obté amb la trituració de la fusta a unes determinades condicions físiques. Aquest darrer tipus de pasta és més groguenca i de menors propietats físiques que les altres. Existeixen diferents tipus de pastes mecàniques, supeditades a les condicions de temperatura, humitat i pressió al llarg de la seva fabricació. La pasta termomecànica és la més utilitzada.

2.1 La pasta termomecànica

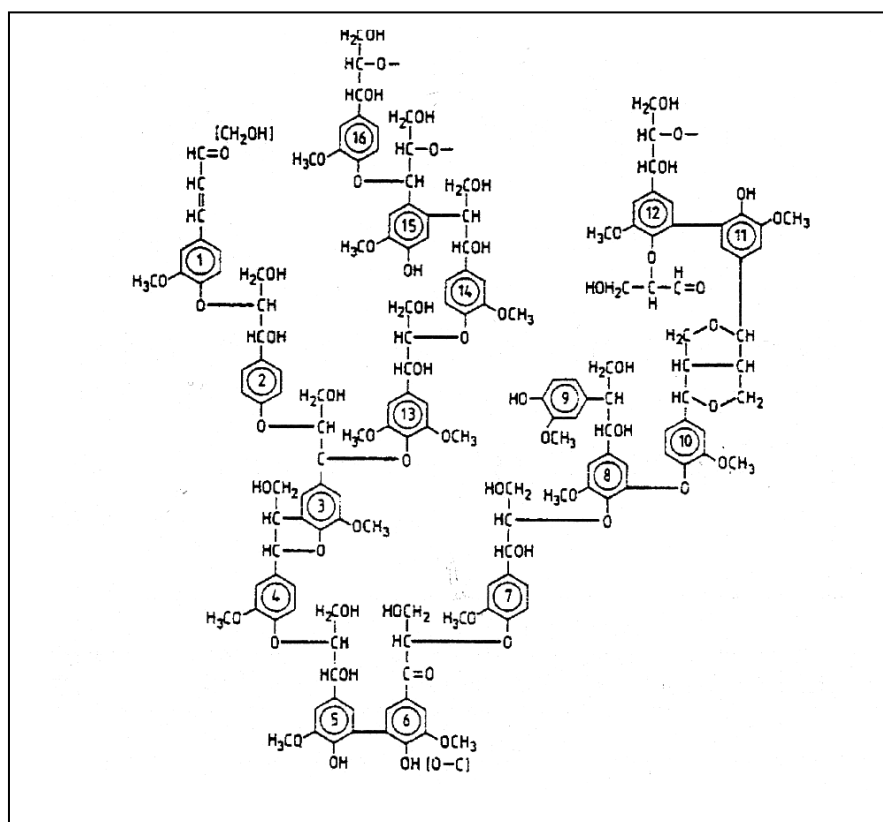
Aquest tipus de pasta de paper és coneguda de forma abreviada com a TMP, provinent de l'expressió anglesa thermomechanical pulp. La seva utilització es centra en la producció de paper premsa, i representa el percentatge de paper recuperat destinat al reciclatge més important, superant al de les revistes o papers d'oficines.

Per a fabricar-la s'introdueixen estelles de fusta en un sistema de vapor a alta pressió per tal d'estovar la matèria, separant així un percentatge més elevat de fibra llarga durant el refinat i millorant les seves propietats mecàniques. La posterior etapa de blanqueig vindrà donada en funció del destí final de la pasta. Si es volen obtenir unes millor propietats òptiques s'haurà de blanquejar amb peròxid d'hidrogen. La diferència entre la TMP i l'altre tipus de pasta més utilitzada, la química, rau en el procés d'elaboració de la pasta termomecànica, on no s'extreu la lignina ni en l'etapa de fabricació ni en la de blanqueig, donant-li un típic color marró. La pasta química és molt més blanca i amb un baix contingut en lignina, però la seva fabricació resulta molt més contaminant, tant pels productes químics i subproductes de la seva elaboració, com pels compostos organoclorats de les seves etapes de blanqueig.

En un terme mig, considerant tant els arbres de fibra llarga com els de curta, la fusta està formada per un 40% de cel·lulosa, entre un 20 i un 30% d'hemicel·luloses, un 20-25% de lignina, i aproximadament un 5% d'extractes. La cel·lulosa és blanca, mentre que l'altre component principal de la fusta, la lignina, és marronosa. La raó de la poca blancor de les pastes termomecàniques és que no es realitza una delignificació, a diferència d'altres tipus de pastes.

2.2 La lignina, responsable del color de la TMP

La molècula de la lignina és una macromolècula, amb un elevat pes molecular. És el resultat de la unió de varis àcids i alcohols fenilpropílics. Aquests radicals s'acoblen d'una forma aleatòria i donen origen a una estructura tridimensional. Per aquesta raó no és possible descriure una estructura definida de la lignina, tot i que hi ha models molt acceptats que serveixen com una aproximació, com el que s'observa en la figura 2.1.



2.1 Estructura de la lignina (Burnet, 2005)

La molècula de la lignina conté una gran varietat d'enllaços, entre els que destaquen els C-C, C-H, C-O, C=C i C=O. Aquestes unions formen orbitals moleculars, que són de menor

energia que els orbitals atòmics dels elements que formen l'enllaç. Quan existeix una excitació sobre aquests, com per exemple l'absorció de la llum, un o varis electrons passen d'un orbital molecular a un altre de més energia. És per això que en funció de quina sigui l'energia d'excitació necessària s'absorbirà o no llum de l'espectre visible. La longitud d'aquesta variable la podem determinar amb l'equació de Planck, tal i com s'expressa en l'equació 2.1, on E és l'energia d'excitació, h la constant de Planck, c la velocitat de la llum i λ la longitud d'ona en unitat del sistema internacional.

$$E=hc/\lambda \quad (\text{Eq.1.1})$$

Els enllaços C-C, C-H i C-O necessiten una energia elevada per passar de l'orbital σ al σ^* . Per tant, la longitud d'ona serà baixa i estarà dins de la franja ultraviolada de la llum. En la figura 2.2 podem veure el diagrama d'energia d'aquest tipus d'enllaços.

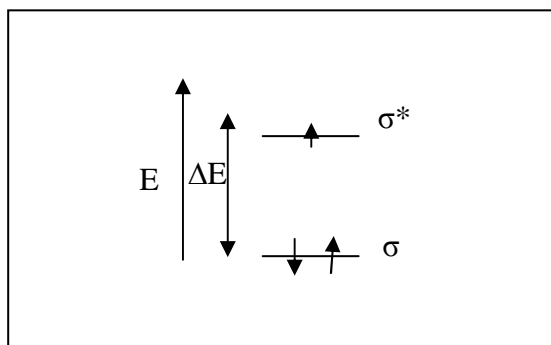


Figura 2.2 Enllaços C-C, C-H, C-O

En els enllaços C=C es necessita una menor energia d'excitació per passar de l'orbital π al π^* que en el cas anterior. La longitud d'ona serà major i es mourà pel límit entre la banda visible i l'ultraviolada.

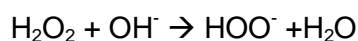
Els electrons dels enllaços C=O necessiten una energia feble per passar d'un orbital a un altre. Això comporta l'absorció d'una longitud d'ona major, aquest cop dins el visible. Aquest tipus d'enllaços, coneguts com a carbonils, són els que donen un major color en els papers formats per pasta termomecànica; són grups cromòfors. L'objectiu del blanqueig de la TMP és la reducció dels grups carbonils per augmentar la blancor sense haver de delignificar la pasta.

2.3 Reaccions a nivell cromòfor

La lignina és un compost que es pot modificar a nivell químic fent canviar part dels seus enllaços i modificant d'aquesta forma les seves propietats òptiques. L'objectiu del blanqueig de la pasta termomecànica és la reducció dels grups carbonils, i evitar així la delignificació de la pasta. En unes condicions no adequades l'acció pot ser contraproductiva i augmentar la quantitat d'aquests enllaços i la grogor del producte final.

2.3.1 Eliminació de grups cromòfors

El mètode utilitzat per eliminar els enllaços C=O de la pasta termomecànica consisteix en blanquejar amb H₂O₂. Per si sol és un producte químic que no pot actuar sobre els grups carbonils, però que reacciona amb els grups hidroxils (OH⁻) per generar ions perhidroxils (HOO⁻), l'agent blanquejant sobre la lignina. Generalment el reactiu que actua com a font de OH⁻ és el NaOH tal i com es pot veure en la següent reacció:



Per tal d'aconseguir un alt efecte blanquejant és necessari augmentar la concentració de HOO⁻, amb un increment del percentatge de peròxid d'hidrogen i d'una font alcalina com l'hidroxid de sodi. Les reaccions i els reactius són comentats amb més detall en l'apartat 3 de la present memòria.

Durant el blanqueig amb peròxid d'hidrogen es produeixen una sèrie de reaccions oxidatives gràcies a la presència dels HOO⁻. Els grups carbonils, causants d'una part important del color de la pasta termomecànica, són transformats en grups carboxils, desplaçant l'absorció màxima del domini del visible a una zona pròxima a l'ultraviolat. D'aquesta manera s'indueix a una reducció del groc i a un augment de la blancor.

Existeixen diferents grups carbonil en la lignina. Els que experimenten una major oxidació són les quinones de tipus "o" o "p" on els grups carbonil són transformats en grups carboxils (Dence, 1990).

Aquest procediment de blanqueig no elimina la lignina, només modifica la seva estructura molecular, a diferència d'altres mètodes. Una extracció d'aquesta molècula suposa l'augment de les substàncies orgàniques dissoltes en els efluent del procés, augmentant la demanda química d'oxigen, i la utilització de reactius químics més contaminants. En aquest cas es necessita una depuració de les aigües més important o es poden provocar danys significatius a nivell mediambiental en la zona d'abocament.

2.3.2 Formació de grups cromòfors

La lignina conté una gran quantitat de grups cromòfors formats per enllaços carbonils. En certes condicions ambientals i químiques pot experimentar variacions en la seva estructura molecular, augmentant els grups cromòfors que faran disminuir la blancor de la pasta.

Un dels principals problemes en el blanqueig és la presència de traces metàl·liques durant el procés, ja que provoquen la descomposició del H_2O_2 en O_2 i HO^\bullet . Aquests compostos reaccionen amb els diferents grups de la lignina formant nous cromòfors, tal i com es pot veure en la figura 2.3.

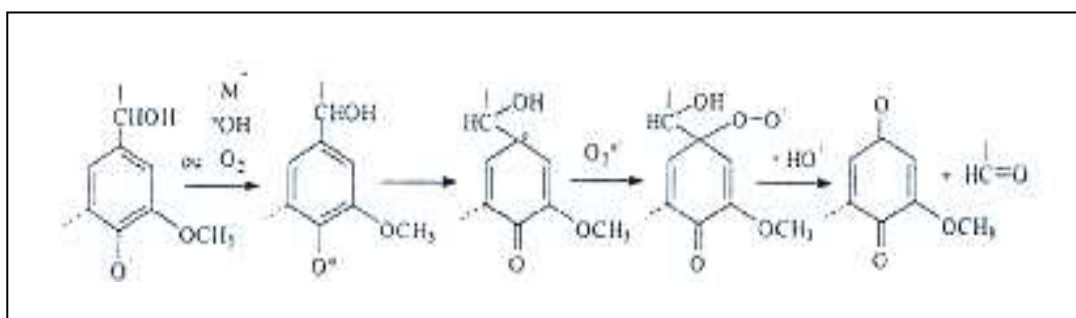


Figura 2.3 Creació de cromòfors durant el blanqueig amb peròxid d'hidrogen (Dence, 1990)

En la reacció el grup alcohol p-hydroxibenzé es transforma en un grup cromòfor de tipus p-benzoquinona per oxigenació d'un radical lliure.

Una altra possible via de formació de cromòfors és l'engrogiment alcalí, degut a una concentració excessiva de OH^- . Els ions hidroxils participen en la seva formació (Leary i Giampolo, 1997). El mecanisme es pot veure en la figura 2.4, on els enllaços responsables de l'addició de color estan assenyalats.

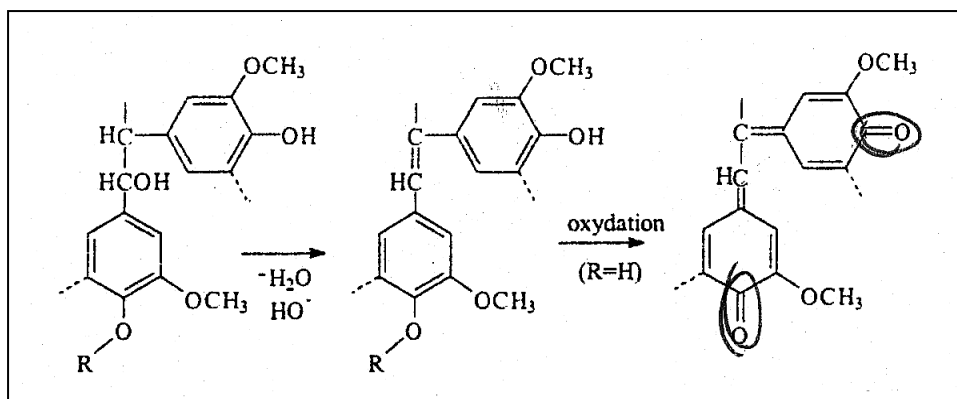


Figura 2.4 Formació de cromòfors amb els ions hidroxils. Engroguiment àlcali. (Dence, 1990)

3 REACTIUS PEL BLANQUEIG DE LA TMP

En aquest capítol es descriuen els reactius generalment més utilitzats en el blanqueig de les pastes termomecàniques.

3.1 Hidròxid de sodi

L'hidròxid de sodi, conegut també com a sosa càustica, és una base forta que a temperatura ambient pren la forma de sòlid blanc cristal·lí. És un reactiu químic molt utilitzat en el reciclatge de paperot. En aquest procés, el NaOH té dues funcions importants: l'eliminació de tinta del paper recuperat i la millora del blanqueig de la pasta. En augmentar la seva concentració, el pH creix. Amb una alcalinitat més alta les fibres de paper es comencen a inflar i en ser més elàstiques que les partícules de tinta dipositades sobre la seva superfície s'afavoreix el trencament i l'alliberament de la tinta. Com podem veure en la figura 3.1 aquest procés és més de naturalesa mecànica que química.

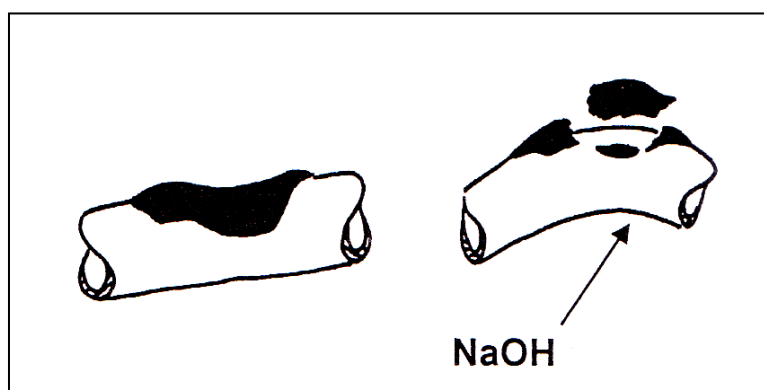


Figura 3.1 Inflament de les fibres en presència de NaOH pel despreniment de la tinta (Beneventi, 2002)

L'altre aspecte important és la millora de les propietats òptiques en el procés de blanqueig amb peròxid d'hidrogen. Segons la reacció presentada en l'apartat 2.3.1, és necessari augmentar la quantitat de NaOH quan afegim H_2O_2 per aconseguir una major quantitat de HOO^- , l'agent actiu del blanqueig, i així augmentar la blancor final del paper. Aquesta afirmació no és del tot certa. L'inconvenient d'afegir NaOH en excés és un augment desmesurat dels grups hidroxils, fet que origina el fenomen de l'engrogiment alcalí i fa disminuir la blancor final del procés (la reacció a nivell de grups cromòfors s'ha exposat en la figura 2.4). Per això, cal trobar el percentatge òptim de font alcalina segons la quantitat de peròxid introduït. Podem veure en la figura 3.2 la variació de la blancor (% ISO) en funció del percentatge d'alcalinitat i de H_2O_2 en unes condicions concretes.

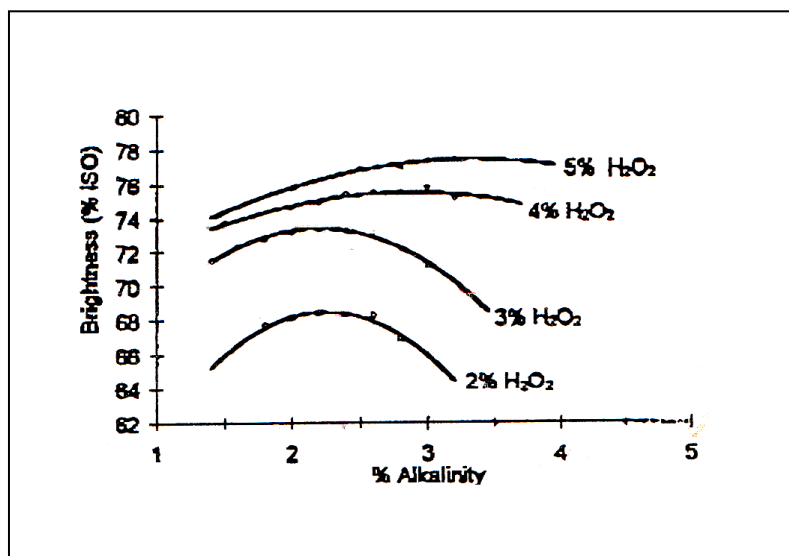


Figura 3.2 Alcalinitat òptima segons el % de peròxid d'hidrogen. (Reifsnider, R.H. et al., 1995)

El blanqueig amb peròxid d'hidrogen necessita una font de ions hidroxils, generalment NaOH, per augmentar la blancor de la pasta. Els percentatges òptims de sosa càustica per a obtenir un major rendiment amb les quantitats de H₂O₂ introduïdes a nivell industrial fan elevar les aigües del procés a uns valors de pH entre 11 i 12 (Zhang, Ni i Zhou, 2004).

S'ha demostrat que el NaOH, juntament amb el peròxid d'hidrogen, és un reactiu efectiu en l'augment de la blancor de les pastes mecàniques, tot i que la seva utilització té associats una sèrie de problemes. En ser una base forta i assolir valors de pH elevats pot generar una important dissolució dels carbohidrats, especialment d'hemicel·luloses, que augmenten la concentració col·loïdal. En les aigües de blanqueig s'incrementa la DQO i la DBO, carregant així el sistema de tractament de les aigües residuals.

Un augment de l'alcalinitat del procés genera una concentració significativa de "deixalla aniònica". Aquestes partícules de naturalesa col·loïdal i amb una càrrega superficial negativa absorbiran part de les poliamines catióniques d'alt pes molecular utilitzades com a retentius de fibres i càrregues. En aquest tipus de blanqueig la generació de deixalla aniònica és tan important que els retentius no poden funcionar correctament, ni tan sols augmentant el seu percentatge. Aquesta situació suposa un augment del cost en la utilització de retentius i una menor qualitat del producte a causa de l'empitjorament de l'índex de retenció del procés. Un augment de la demanda catiónica generalment està també associada a una major possibilitat de formació de dipòsits. Tots aquests aspectes són comentats detalladament en l'apartat 4 de la present memòria.

3.2 Peròxid d'hidrogen

Per tal de blanquejar la pasta de paper es poden utilitzar dos tipus de reaccions, les oxidatives, les reductives, o una combinació d'ambdues. En les reductives el reactiu utilitzat és l'hidrosulfit de sodi. En les oxidatives hi ha diverses possibilitats: l'hipoclorit de clor (HClO_4), el diòxid de clor, l'ozó (O_3) o el peròxid d'hidrogen. La seva utilització depèn del tipus de pasta, el contingut de matisant en el paper per reciclar o de les exigències medi ambientals del país on es desenvolupa l'activitat. El blanqueig amb hidròxid de sodi és el principal tractament utilitzat a Europa per a blanquejar pasta amb un percentatge important de lignina, és a dir, qualsevol de les varietats de la pasta mecànica. També s'utilitza amb èxit per a millorar la blancor de la pasta lliure de fusta, prèviament destinada.

El H_2O_2 d'hidrogen també és conegut com a aigua oxigenada. És un líquid viscos conegut per ser un poderós oxidant. A nivell de productes domèstics o mèdics es sol trobar en concentracions entorn el 3%, mentre que a nivell industrial, es presenta a concentracions superiors al 30%. Degut al seu elevat poder oxidant s'empra en la indústria tèxtil i paperera per blanquejar les matèries primeres.

Les reaccions oxidatives tenen lloc durant el blanqueig amb peròxid d'hidrogen. Els ions HOO^- , originats per la reacció del H_2O_2 amb alguna base, reaccionen amb els grups carbonils de la pasta mecànica. La seva transformació indueix a una reducció de la tonalitat de groc i a un increment de la blancor. Les reaccions a nivell de grups cromòfors ja han estat presentades anteriorment.

El H_2O_2 té un lleuger efecte en el descoloriment de les pastes matisades. Quan la pasta per reciclar conté una quantitat important de paper de color l'acció del peròxid d'hidrogen és insuficient i cal una etapa posterior de blanqueig reductiu amb hidrosulfit de sodi. El peròxid residual pot ser eliminat amb diòxid de sofre (SO_2) o amb àcid sulfúric (H_2SO_4) per reduir el pH, deixant el peròxid d'hidrogen residual sense capacitat reactiva en condicions neutres o lleugerament àcides.

El peròxid es descompon ràpidament quan entra amb contacte amb algun contaminant. Per aquesta causa s'ha d'emmagatzemar en dipòsits, dedicats exclusivament a l'agent oxidant, construïts amb alumini, acer inoxidable o certs materials plàstics. La contaminació amb materials orgànics o metalls pesats pot originar la seva descomposició, energèticament exotèrmica.

3.2.1 Descomposició del peròxid

Un dels principals problemes dels blanqueigs amb H_2O_2 és la seva poca estabilitat. És un compost que es consumeix tant per la pròpia reacció amb els grups OH^- com per l'acció d'altres agents que el descomponen. Existeixen estudis com els de Been (1995) que afirmen que al llarg d'un blanqueig la principal raó del consum de H_2O_2 no es deu bàsicament a la reacció d'aquest amb fonts alcalines, sinó a la seva descomposició catalitzada principalment pels cations metàl·lics. Per aquest motiu un dels principals objectius dels investigadors que estudien aquest tipus de blanqueigs es centra en millorar l'estabilització del H_2O_2 .

Els mecanismes de descomposició del H_2O_2 en condicions de blanqueig encara no estan del tot clars. Molts esforços han estat destinats a resoldre aquesta pregunta, però de moment no s'ha trobat cap resposta satisfactòria. Tot i això s'han proposat una sèrie de mecanismes àmpliament acceptats per la comunitat d'investigadors. Els mecanismes acceptats són tres: (i) mecanisme de radicals lliures catalitzats per una base; (ii) mecanisme de radicals lliures catalitzats per metalls de transició; (iii) mecanisme catalitzat per una superfície heterogènia de col·loides formats per òxids i hidròxids de metalls de transició. Tot seguit es descriuen aquests tres mecanismes.

3.2.1.1 Mecanisme de radicals lliures catalitzats per una base

Aquesta teoria es basa en que un excés de ions perhidroxils, generats per una important quantitat d'hidroxils, descompon el peròxid en radicals hidroxils i superòxids en una reacció en cadena tal i com es pot observar en la figura 3.

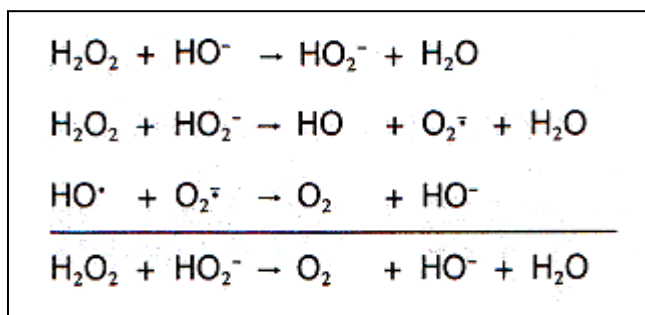


Figura 3.3 Mecanisme de radicals lliures catalitzats per una base (Burnet, 2005)

Un alcalinitat major suposarà una generació més important de ions perhidroxils i al mateix temps una descomposició més elevada de peròxid d'hidrogen. Observant les reaccions anteriors sembla evident que una disminució de l'alcalinitat té un efecte positiu en l'estabilitat

del reactiu. La disminució de l'alcalinitat lliure tindria efectes negatius a l'hora del destintatge perquè l'inflament de les fibres depèn del pH del medi.

3.2.1.2 Mecanisme de radicals lliures catalitzats per metalls de transició

Durant el procés de blanqueig la causa de la descomposició és la presència de ions de metalls pesats com el ferro, el manganès o el coure, introduïts generalment al procés a través de les pastes (verges o per reciclar) i dels reactius químics utilitzats. A part de consumir una gran quantitat de H_2O_2 , els productes de la seva descomposició (O_2 , HO^- i O_2^-) poden participar en la generació de reaccions cromòfores (Colodette et al., 1988). En les figures 3.4, 3.5 i 3.6 es pot veure la dependència de la descomposició del H_2O_2 en funció de la concentració de ferro, coure i manganès, respectivament, i del pH. En els experiments necessaris per trobar aquests valors no s'han utilitzat reactius per a disminuir l'efecte dels metalls.

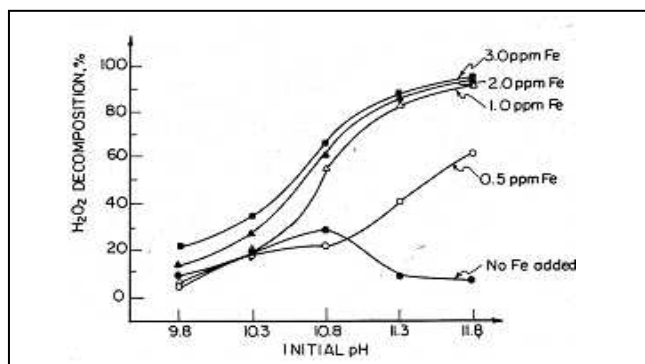


Figura 3.4 Efecte de la concentració de ferro en la descomposició de 0,098 M de H_2O_2 (Colodette et al., 1988)

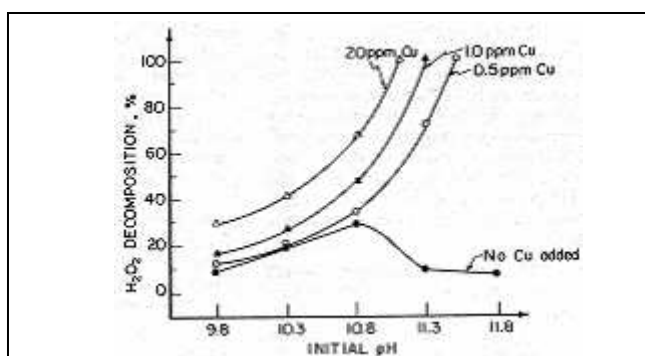


Figura 3.5 Efecte de la concentració de coure en la descomposició de 0,098 M de H_2O_2 (Colodette et al., 1988)

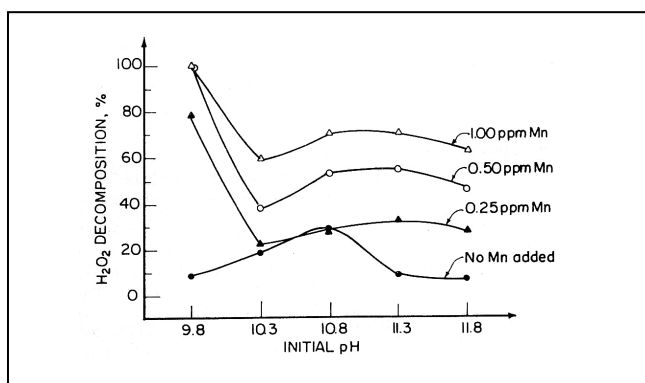


Figura 3.6 Efecte de la concentració de manganès en la descomposició de 0,098 M de H₂O₂
(Colodette et al., 1988)

Podem observar que el metall més problemàtic és el coure perquè amb una petita concentració ja té efectes molt negatius. Un augment del pH en la reacció suposa un increment de la descomposició de peròxid d'hidrogen quan el metall és coure o ferro. Aquesta tendència no es compleix amb el manganès. Segons Kutney (1985) el diòxid de manganès pot existir en vàries formes químiques segons el pH de la solució, el qual podria explicar la seva diferent activitat catalítica en funció dels valors de pH.

Aquests cations metàl·lics poden descompondre el H₂O₂ en medi alcalí formant radicals hidroxils HO[•] i anions superòxids O₂^{•-} que participen negativament en el blanqueig. També es genera oxigen, responsable de la formació de grups cromòfors sobre la lignina (Leary et al., 1997). La reacció de descomposició es pot veure en la figura 3.7.

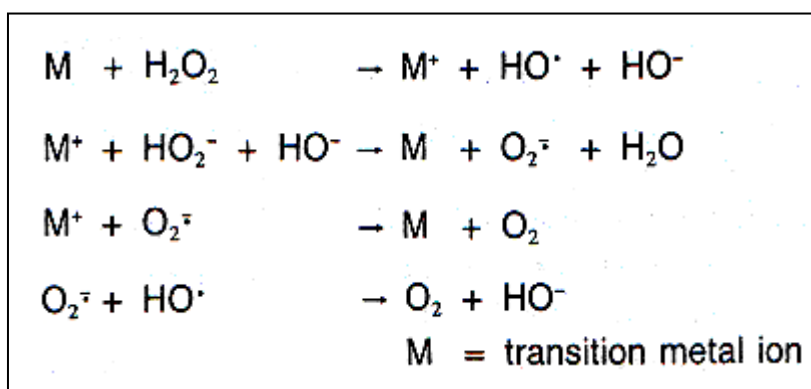


Figura 3.7 Mecanisme de radicals lliures catalitzats per metalls de transició (Leary et al., 1997)

Aquesta teoria suposa la presència de ions metàl·lics lliures en la solució. La incoherència d'aquest mecanisme és la baixa solubilitat dels metalls de transició del sistema en els valors

de pH del blanqueig. Per demostrar-ho Colodette et al. (1998) van introduir diferents cations metàl·lics en sistemes amb valors de pH, temperatura i temps comparables als del blanqueig convencional i ho van filtrar posteriorment. No es van trobar restes de ferro, coure o manganès per sobre del límit de detecció de 10 partícules per bilió (ppb) en els filtrats, posant en dubte aquest mecanisme.

3.2.1.3 Mecanisme catalitzat per una superfície heterogènia de col·loides formats per òxids i hidròxids de metalls de transició.

Aquesta teoria és la més acceptada i al mateix temps serveix per explicar les dues anteriors. Per una banda dóna resposta a la dependència de la descomposició del H_2O_2 a mesura que augmenta el pH, i per l'altra confirma l'efecte negatiu dels cations metàl·lics.

Els metalls de transició no existeixen en forma de cations metàl·lics en el pH de treball del blanqueig, entorn als valors de 11 i 12. En aquestes condicions el ferro, el coure i el manganès existeixen en forma d'òxids i hidròxids insolubles. La teoria suposa que aquestes molècules s'uneixen formant col·loides heterogenis i que la seva superfície actua catalitzant la descomposició del H_2O_2 . El mecanisme exacte de les reaccions de descomposició és molt difícil de predir perquè la formulació química exacta de les espècies insolubles no és coneguda.

Aquesta teoria pot explicar en part per què treballant a un menor pH la descomposició del H_2O_2 és més baixa. A mesura que els valors de pH disminueixen la concentració de ions OH^- també ho fa i s'augmentarà la solubilitat dels metalls que formen compostos hidroxils, tal i com es pot veure en la figura 3.8.

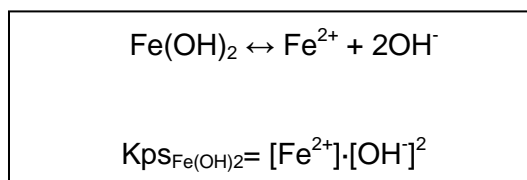


Figura 3.8 Solubilitat dels cations metàl·lics en funció del pH

Una disminució del pH suposarà una menor concentració de ions OH^- i per tant la concentració dels cations metàl·lics serà major i es formaran menys hidròxids insolubles responsables de la descomposició del H_2O_2 .

3.3 DTPA

Per tal de reduir la descomposició del H_2O_2 causada pels òxids i hidròxids de certs metalls pesats s'utilitza un producte químic, el DTPA. Coneguda també com a sal pentasòdica d'àcid dietiletriaminapentaacètic, és un del compostos químic més utilitzats per a l'estabilització del H_2O_2 gràcies al seu poder quelant que el fa actuar com un captador de cations metàl·lics. La seva estructura es presenta en la figura 3.9.

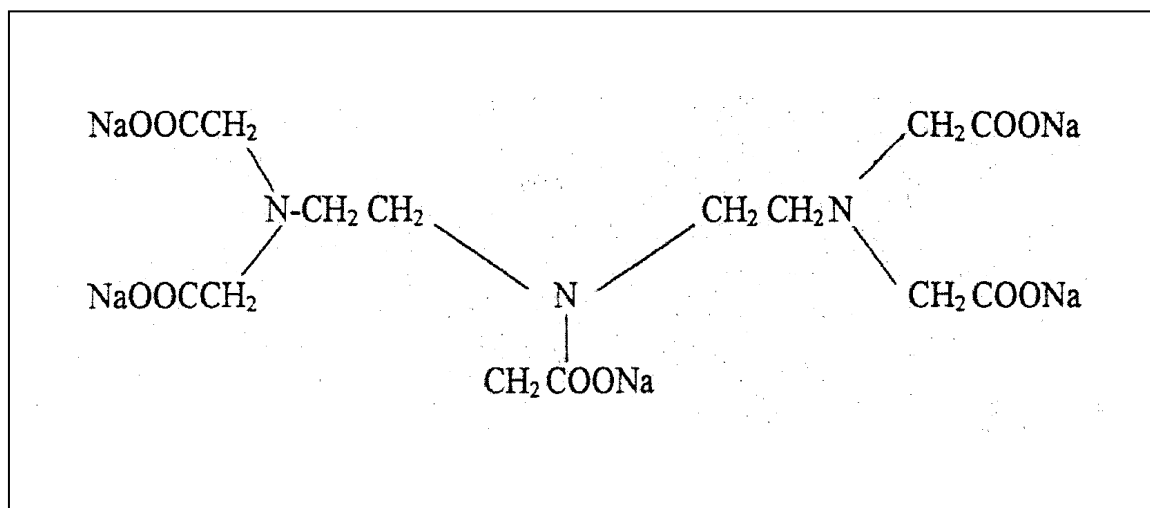


Figura 3.9 Estructura de la DTPA (Ayala et al., 2005)

Els cations metàl·lics són perjudicials tant per la descomposició del H_2O_2 com per l'augment de les incrustacions en l'equip que poden fer disminuir el seu rendiment. La DTPA és un agent captador de metalls que es caracteritza per la seva alta resistència a les reaccions oxidatives que pot originar el H_2O_2 i per la celeritat en la que captura els cations metàl·lics (Harrison, 1992).

El seu funcionament es basa en el bescanvi iònic. Els cations de sodi de la sal són alliberats i els grups R-COO⁻ lliures capturen altres cations metàl·lics. Certs metalls tenen una major probabilitat de ser capturats en relació a d'altres en funció de l'estabilitat del nou compost que es forma (Bambrick, 1985). En la figura 3.10 podem observar els cations metàl·lics que formen compostos més estables (log K) enfront del pH. Els metalls amb un major predisposició a ser capturats són el coure, el ferro i el manganès; els elements més negatius per a l'estabilitat del H_2O_2 .

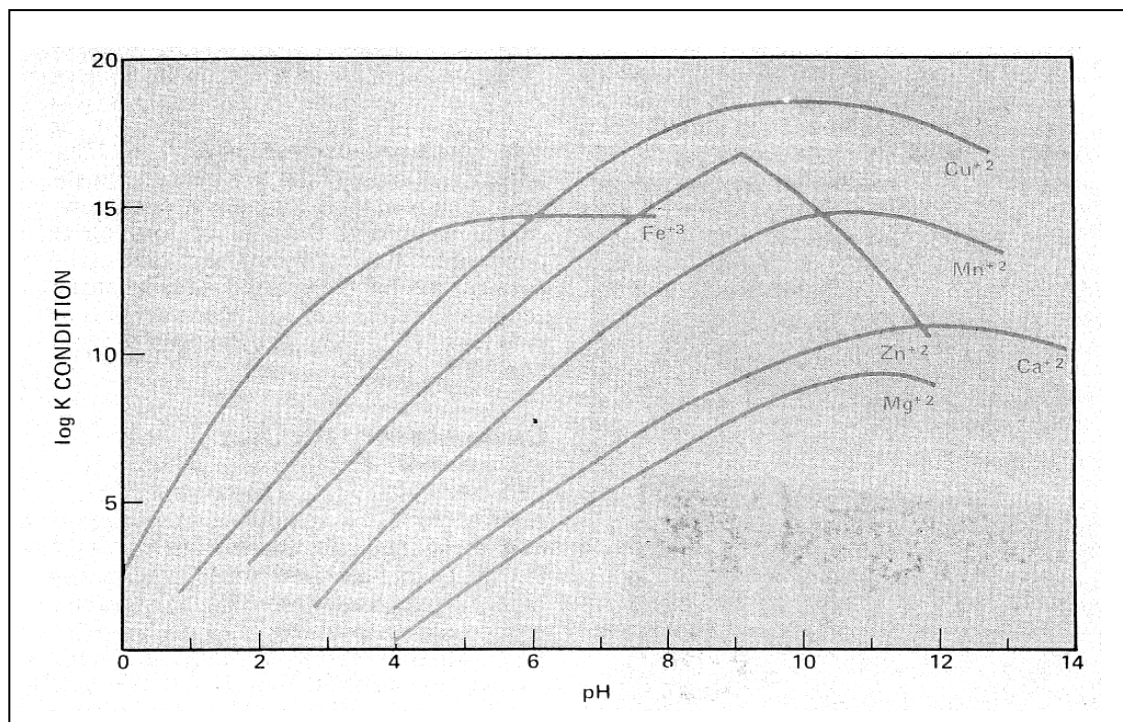
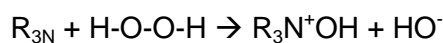


Figura 3.10 Estabilitat de la DTPA amb els metalls

La quantitat de DTPA no es pot introduir de forma arbitrària. En els processos industrials els valors es troben entre el 0,3 i el 0,4% en relació a la massa de pasta seca que es vol blanquejar (Ayala et al. 2005). Un excés de DTPA augmenta la descomposició de H₂O₂, ja que a partir d'una certa quantitat les amines terciàries que formen part del quelant tenen efectes negatius sobre el peròxid d'hidrogen (Colodette et al., 1988). La reacció de descomposició s'observa a continuació:



La presència de DTPA en un procés de blanqueig amb H₂O₂ resulta imprescindible si es vol mantenir una bona estabilitat del reactiu oxidant. L'eficiència en l'estabilització del H₂O₂ augmenta quan el quelant pot treballar conjuntament amb altres reactius químics amb funcions similars, tals com el Na₂SiO₃ o diferents compostos de magnesi (Mg²⁺).

3.4 Silicat de sodi

El silicat de sodi es correspon amb la fórmula Na_2SiO_3 . El mètode clàssic per a la seva preparació es basa en fondre carbonat de sodi (Na_2CO_3) i sorra de sílice (SiO_2) a una alta temperatura per tal de produir cristalls solubles en aigua. El que determina les característiques del producte resultant és el ratio entre el sílice i l'òxid de sodi ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Aquest pot prendre valors fins aproximadament 4 i depèn de la relació entre la sorra de sílice i el Na_2CO_3 utilitzat. Es pot ajustar el ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ afegint NaOH , SiO_2 , o substituint el ió sodi amb hidrogen a través d'una resina d'intercanvi. El silicat de sodi que s'utilitza de manera estàndard és el que té un ratio màssic de 3,22 i un molar de 3,33, amb un nivell de sòlids del 38%. L'altre silicat que generalment és mencionat és el metasilicat, amb un ratio 1:1, el qual pot ser obtingut tant en forma anhidrica com en diverses formes hidratades (Falcone et al., 1975)

El Na_2SiO_3 es presenta en estat líquid a temperatura ambient. És una solució complexa formada per anions polimèrics de silicat, juntament amb ions hidroxils i sodi. La seva naturalesa tendeix a formar polímers d'un ordre més gran a mesura que el ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ augmenta.

Les tendències actuals en la indústria del Na_2SiO_3 es centren en la fabricació de nous productes variant el ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ per analitzar les possibles millores que poden originar en cadascun dels processos industrials on s'utilitza aquest producte químic. El ratio afecta a les propietats d'una forma significativa. Quan el ratio augmenta des de valors baixos a valors alts l'alcalinitat lliure disminueix de forma ràpida i la càrrega col·loïdal del sistema augmenta. Aquests paràmetres poden resultar significatius en qualsevol procés. En la indústria del reciclatge s'han realitzat estudis centrats en els efectes dels silicats modificats en el destintatge de les pastes, concretament en les etapes de flotació. El pròxim pas és analitzar la influència dels silicats modificats en les etapes de blanqueig.

El principi de funcionament dels silicats modificats es basa en la variació del ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Si s'addiciona una mateixa quantitat de dos silicats amb diferents ratios tindrem un pH major quan la relació $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sigui menor. Els valors de pH també es podran modificar afegint diferents reactius, com per exemple el NaOH .

El ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ afecta l'estructura i les propietats del silicat. A partir de la solubilitat característica del sílice i dels equilibris de l'àcid ortosilícic ($\text{Si}(\text{OH})_4$) amb les espècies

multinuclears es pot reproduir el diagrama que mostra els dominis dels silicats mononuclears, els silicats estables multinuclears i els polisilicats inestables en funció del pH i de la concentració de SiO₂, la qual es mostra en la figura 3.11.

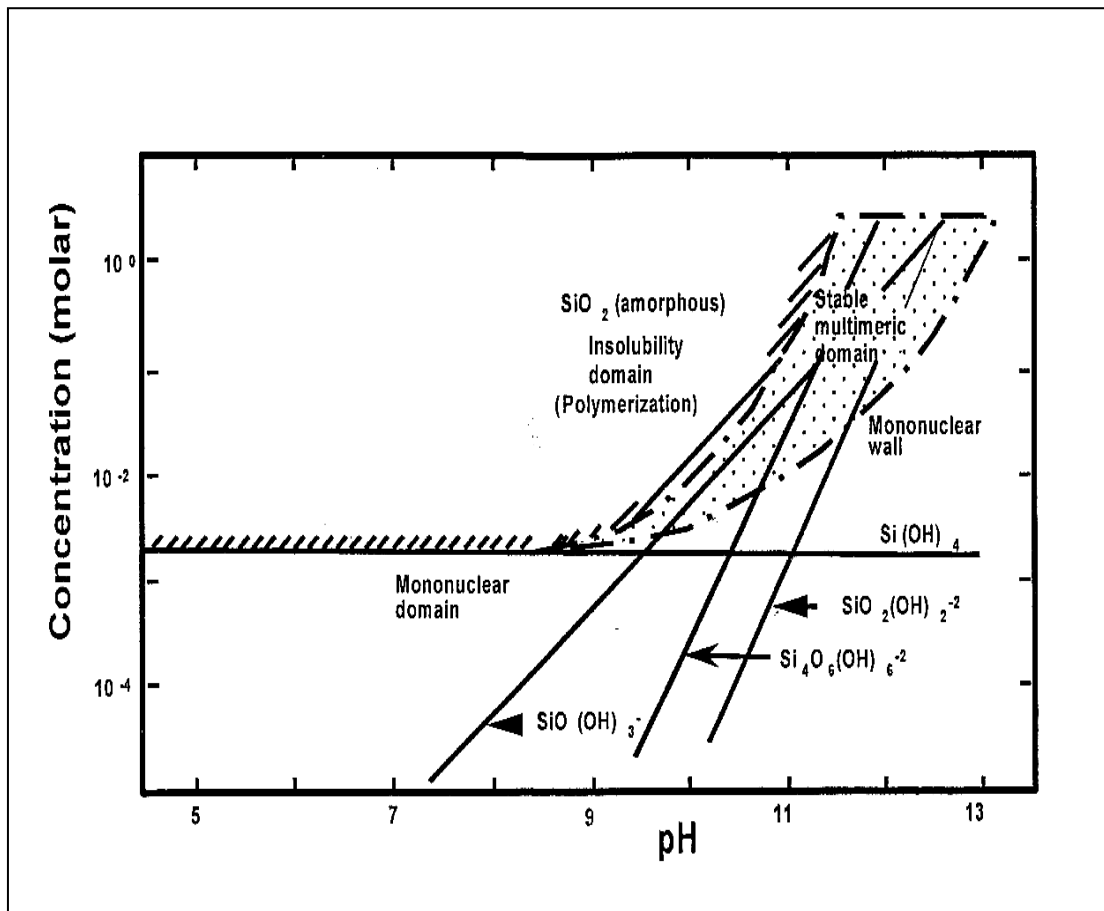


Figura 3.11 Espècies de silicat en funció del pH i el sílice (mols/l) (Beneventi, 2005)

En el diagrama concentració-pH existeixen tres dominis que prenen un significat important. El primer és el domini insoluble, on el sílice precipita. El domini multimèric presenta silicats polianiónics estables amb un número baix d'àtoms de silici (3 o 4) i el domini monomèric conté espècies de sílice estables mononuclears. En aquest dos últims casos les espècies de sílice són les següents: SiO(OH)₃⁻, Si₄O₆(OH)₆⁻² i SiO₂(OH)₂⁻².

Aparentment, la precipitació del sílice amorf passa quan les espècies mononuclears o multimèriques de sílice condensen amb la formació d'enllaços Si-O-Si i comencen a polimeritzar, formant polisilicats. A mesura que la polimerització avança les reaccions d'agregació a través de forces de Van der Waals condueixen a solucions de sílice carregat negativament. Si el procés continua s'assoleix la gelificació. En el domini insoluble el silicat

polimeritza, formant agregacions col·loïdals de polisilicats o SiO_2 , els quals poden actuar com a coagulants (Stumm et al., 1967)

El silicat de sodi aporta ions hidroxils en el sistema. En part realitza la mateixa funció que el NaOH, reaccionant amb el H_2O_2 per a generar ions perhidroxils. Els silicats tenen una alcalinitat. Aquesta representa l'equivalent de grams de NaOH que s'aporten per gram de Na_2SiO_3 . El NaOH té una alcalinitat de 1, ja que òbviament per cada gram s'aporta 1 gram de sosa càustica. Un Na_2SiO_3 amb una alcalinitat de 0,1 significa que per cada gram aporta l'equivalent a 0,1 grams de NaOH. El nivell d'alcalinitat dels silicats depèn del seu ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ i es determina a través d'una valoració acid-base (veure annex C). La reacció amb la què el Na_2SiO_3 produeix OH^- lliures amb contacte amb l'aigua es mostra en la figura 3.12, on HSiO_3^- és un anió bisilicat.

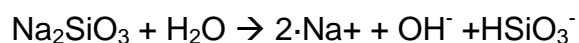


Figura 3.12 Creació de grups hidroxils a partir del silicat de sodi en contacte amb l'aigua (Aurich, 2001).

L'addició de Na_2SiO_3 al blanqueig amb H_2O_2 incrementa significativament la blancor. Existeixen moltes teories sobre el rol d'aquest producte, algunes de les quals es contradiuen entre elles: estabilització del peròxid, formació d'espècies més oxidants, interacció directa amb la lignina, augment de l'alcalinitat, prevenció de la formació d'hidròxids amb alcalinoterris, captador de metalls, comportament com a tampó, anticorrosiu, detergent, tensioactiu o agent floculant (Falcone et al., 1975).

Les teories més utilitzades per a explicar la millora que comporta l'ús del Na_2SiO_3 en el blanqueig amb peròxid són: (i) la seva capacitat de regular el pH coneguda com efecte tampó; (ii) la generació de peroxosilicats; (iii) l'acció captadora de metalls de transició.

3.4.1 Efecte tampó

L'efecte tampó és la capacitat d'estabilitzar en un major grau els valors de pH durant el blanqueig. Això implica que la utilització del Na_2SiO_3 , juntament amb els altres reactius químics, suposaria començar el procés amb uns valors de pH més baixos i acabar-lo amb un valors de pH més elevats que si es realitzés sense aquest producte. Aquesta característica influeix en el valor de blancor final. Treballant amb uns valors de pH més

baixos és disminueixen els efectes negatius de l'engrogiment alcalí deguts a un excés de ions hidroxils. La disminució de pH també suposa la reducció de l'activitat catalítica dels metalls de transició en la descomposició del H_2O_2 .

La unitat que s'utilitza per a mesurar quantitativament la capacitat tampó és la variable de Van Slyke (Fairbank et al., 1989a). En l'equació 3.1 es mostra a continuació, on db és l'increment de la base forta en mol/l i dpH l'increment de pH:

$$\beta = \frac{db}{dpH} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Tot i que aquesta teoria va ser una de les primeres en acceptar-se per explicar les avantatges del Na_2SiO_3 existeixen diversos estudis que es contradiuen posant clarament en dubte aquesta propietat. Per una banda els estudis de Kutney (1984) ho neguen, mentre que els de (Fairbank et al., 1986) l'accepten. En la Figura 3.13 podem veure la variació del pH durant un blanqueig convencional sense Na_2SiO_3 i amb un 4%.

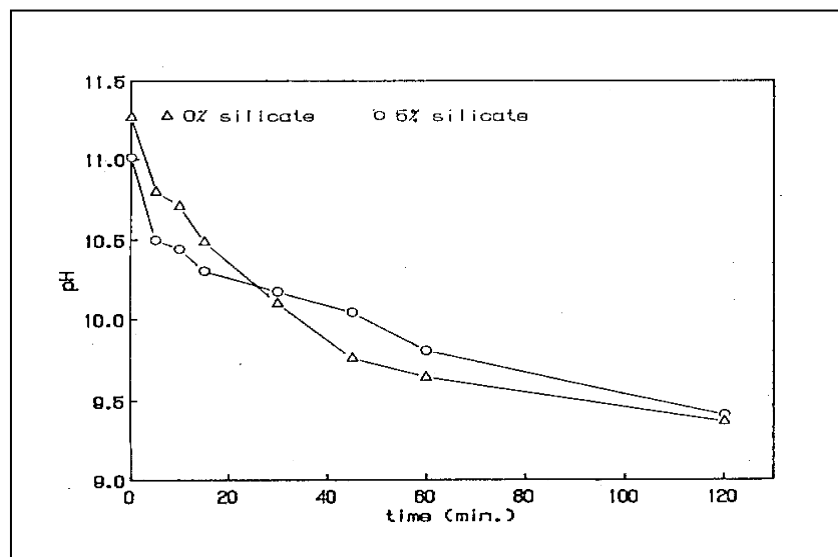


Figura 3.13 Variació del pH en el temps el blanqueig amb i sense Na_2SiO_3 (Kutney, 1984)

No hi ha variacions significatives, el qual confirmaria que el Na_2SiO_3 no actua com a tampó. En la figura 3.14 es presenten els valors de pH inicials i finals en un blanqueig convencional en funció del percentatge de Na_2SiO_3 introduït. Quan augmentem la quantitat de Na_2SiO_3 el pH inicial disminueix. Aquest fet demostraria l'acció reguladora de pH del silicat. Com es pot observar existeixen moltes controvèrsies entorn les propietats de tampó del Na_2SiO_3 .

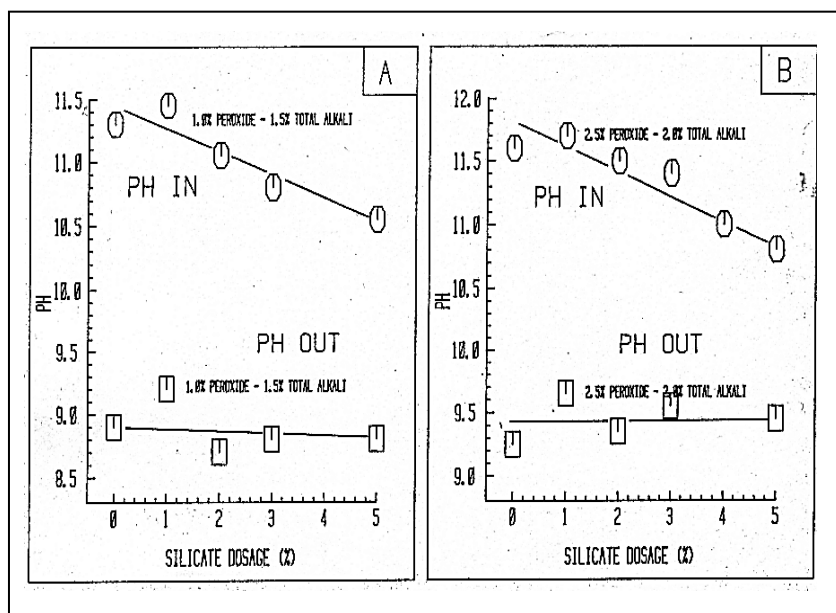


Figura 3.14 Valors de pH inicials i finals en un blanqueig en funció del % de Na_2SiO_3 (Fairbank et al., 1986)

3.4.2 Formació de peroxosilicats estables

Aquesta hipòtesi sobre el paper dels silicats a l'hora d'estabilitzar el peròxid d'hidrogen i millorar els valors de blancor de les pastes és la menys estesa i acceptada de les que es presenten. L'estabilització del peròxid d'hidrogen durant el blanqueig ha estat atribuït a la formació de peroxosilicats estables. El mecanisme proposat per a la seva formació suggereix l'atac nucleofílic de l'anió perhidroxil a un grup silanol de l'àcid silícic reemplaçant un dels grups hidroxils (Colodette et al., 1989a). La reacció es pot veure en la figura 3.15.

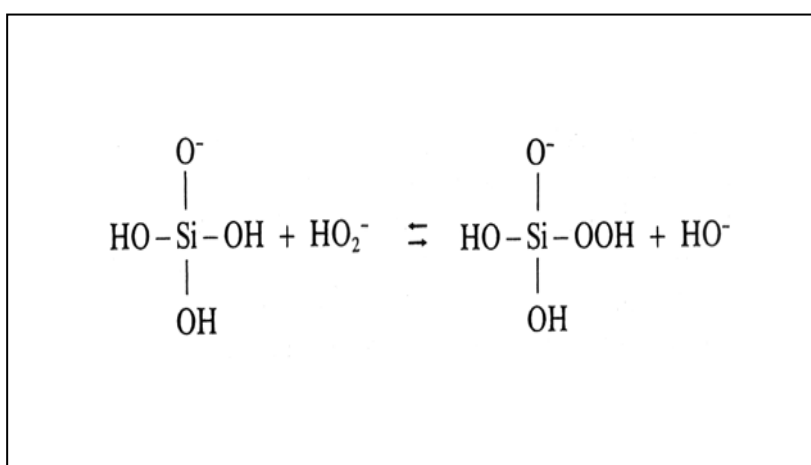


Figura 3.15 Formació de peroxosilicats (Colodette et al., 1989a).

Segons Kutney (1984) la vertadera acció del peroxosilicat no és l'estabilització del peròxid, sinó la seva acció com a reactiu blanquejant, millorant significativament els resultats. La naturalesa dels peroxosilicats generats dependrà dels àcids silícics del sistema. Aquests, tal i com s'ha mostrat en la figura 3.11 depenen de la concentració molar de SiO_2 i del pH.

3.4.3 Efecte captador de metalls

Una de les propietats que té el Na_2SiO_3 és la seva acció quelant o inhibidora de l'activitat catalítica en la descomposició del H_2O_2 dels metalls de transició. Per a demostra-ho s'han realitzat estudis, on s'analitza la quantitat de H_2O_2 després del procés de blanqueig en funció del percentatge de Na_2SiO_3 . La pasta amb la que es treballa és de dos tipus: sense metalls, que ha estat prèviament purificada amb elements captadors com la DTPA (en anglès aquesta pasta rep el nom de "chelated pulp"), i pasta sense cap tractament previ, que conté una determinada quantitat de traces metàl·liques. En la figura 3.16, extreta dels estudis de Fairbank et al. (1986), es pot observar la certesa d'aquesta propietat.



Figura 3.16. Efecte del Na_2SiO_3 en el consum de H_2O_2 (Fairnank et al., 1986)

Es distingeixen dues gràfiques: una lliure de metalls (chelated) i l'altra amb traces metàl·liques (unchelated). Els valors que s'expressen són el consum de H_2O_2 per a blanqueigs amb diferents percentatges d'aquest (1 i 2,5%) per diferents quantitat de Na_2SiO_3 . S'observa que en tots els casos a mesura que s'augmenta el percentatge de Na_2SiO_3 s'aconsegueix una millor estabilització del H_2O_2 , el qual comportarà una millora en termes de blancor. Es demostra que actua com a estabilitzador del H_2O_2 .

El mecanisme amb el qual el silicat desactiva els metalls encara no es coneix. Segons Colodette et al. (1989a) existeixen vàries hipòtesis. El silicat de sodi pot actuar formant complexes estables amb els metalls de transició, tals com el silicat de ferro II (FeSiO_3) o el silicat de coure II (CuSiO_3). Altres teories suposen que els metalls es mantenen en solució per evitar la formació d'hidròxid o òxids d'aquests, o que Na_2SiO_3 forma col·loides que capturen els metalls de transició. Aquesta última teoria es basa en el diagrama pH-concentració presentat en la figura 3.11, on es demostra que en certes condicions el silicat comença a polimeritzar per formar polisilicats els quals s'agreguen formant col·loides o gels. Aquests podrien actuar com a captadors de cations met llics.

3.5 Alternatives de menor alcalinitat

Els tractaments de blanqueig amb peròxid d'hidrogen en un medi alcalí presenten una sèrie de desavantatges. La concentració de sòlids dissolts en les aigües del procés augmenta i aquests poden arribar a la màquina de paper i generar dipòsits, els quals reduiran l'eficiència de la màquina i la qualitat del producte final. La qualitat de les aigües del procés es veurà també afectada en termes mediambientals; a mesura que l'alcalinitat del sistema sigui major es presentar  una DQO superior.

Per totes aquestes raons, la tendència actual es basa en la reducció de l'alcalinitat en algunes de les etapes del procés de reciclatge del paper, en especial les de repulpeig i blanqueig. Existeixen varis reactius alternatius, entre els quals es troben el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i el $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.5.1 Hidròxid de magnesi

L'hidròxid de magnesi ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), a l'igual que el NaOH , és una base. La diferència entre aquests dos productes és la seva capacitat de dissolució en l'aigua, el qual afectar  al pH del medi. En el cas del NaOH aquest compost es dissol pràcticament en la seva totalitat, donant un mol de ions hidroxils per cada mol de sosa càustica introduïda. Per contra el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es dissocia en part i la relació entre els mols d'aquesta base i els dels ions hidroxils que es generin dependrà de la seva constant de solubilitat (k_{ps}) i de la seva constant de basicitat (k_b). En la taula 3.1 podem veure les reaccions de dissociació i altres propietats d'aquestes bases.

Reactiu	Reacció de descomposició	Solubilitat (g/l) 60°	PH
NaOH	$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	3470	12 (0,05%) 13 (0,5%) 14 (5%)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	0.040	9.5-10.5

Taula 3.1 Propietats del NaOH i el $\text{Mg}(\text{OH})_2$

En un litre d'aigua només com a màxim es poden dissoldre 0,04 grams de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 60°C. Això comporta que el pH màxim que es pot assolir és de 9,5-10,5 punts. El NaOH permet una quantitat molt més elevada degut a la seva naturalesa de base forta i introdueix tots els ions OH^- de la base al sistema mentre que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ els aporta d'una forma més progressiva. Aquesta propietat pot resultar interessant a l'hora del blanqueig, ja que permet tenir unes concentracions de ions OH^- més estables al llarg del procés que poden afectar positivament a la blancor del producte final i a la qualitat de les aigües. Cal tenir present que si introduïm 1 mol de NaOH o mig mol de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ estarem aportant la mateixa quantitat de OH^- , però amb una concentració diferent al llarg del blanqueig segons el producte que utilitzem degut als seus diferents graus de dissociació.

Molts estudis han atribuït efectes positius al magnesi a l'hora d'estabilitzar el peròxid d'hidrogen. Aquest producte ha demostrat la seva interacció amb els ions metàl·lics, estabilitzant aquelles dissolucions que contenen una petita concentració de ferro i de coure, i accelerant el percentatge de descomposició en presència de manganès (Brown et al., 1994). Per aquesta raó el magnesi no pot actuar sense una determinada quantitat de Na_2SiO_3 ja que la seva combinació permet una millor estabilitat davant la presència de manganès (Colodette et al., 1989b). Un excés de magnesi suposa un augment del consum de H_2O_2 degut a la interacció amb el manganès (Suess et al., 2001).

La combinació de magnesi i Na_2SiO_3 presenta resultats positius, tot i que la seva explicació no està clara. La formació d'una suspensió col·loïdal estable de silicat de magnesi que absorbeix els metalls de transició ha estat suggerida, tot i que el gran desequilibri en l'estequiometria posa aquesta teoria en dubte (Suess et al., 2001).

Segons Colodette et al. (1989b) existeixen dues possibilitats per poder explicar el funcionament del magnesi a l'hora d'estabilitzar el H_2O_2 en un blanqueig en condicions alcalines:

- 1) Desactivació dels metalls de transició absorbint-los o formant complexos estables amb ells.
- 2) Estabilització de l'anió superòxid enrederint la reacció de descomposició que s'ha presentat en la figura 3.7

3.5.2 Hidròxid de calci

L'hidròxid de calci ($Ca(OH)_2$) és una base més feble que el NaOH i més forta que el $Mg(OH)_2$, com es pot observar si es comparen els valors de solubilitat de les tres bases en la taula 3.2:

Reactiu	Reacció de descomposició	Solubilitat (g/l) 60°	PH
NaOH	$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$	3470	12 (0,05%) 13 (0,5%) 14 (5%)
$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$	0.770	12.4 (saturació)
$Mg(OH)_2$	$Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$	0.040	9.5-10.5

Taula 3.2 Propietats del NaOH, $Mg(OH)_2$ i $Ca(OH)_2$

A partir dels valors sembla que el $Ca(OH)_2$ ha de tenir un comportament durant el blanqueig més similar al $Mg(OH)_2$ que al NaOH. Per contra, no es coneixen propietats del Ca^{2+} a l'hora d'estabilitzar el H_2O_2 , a diferència del Mg^+ .

Segons Froass et al. (1996), el catió calci reacciona amb els grups silanols ($Si-O^-$) dels silicats. En tenir valència 2+ forma un pont amb dos polímers de silicat. La dissociació dels

grups silanols està fortament correlacionada amb la mida de la partícula. Per aquells polímers que no contenen una alta concentració de grups silanols dissociats en la seva superfície, un augment de la mida de partícula podria comportar una major propensió a la precipitació. Els precipitats de silicat de calci sembla que tendeixen a formar dipòsits més fàcilment, a diferència del silicat de magnesi, degut al seu aspecte gelatinós que li facilita l'adhesió a diferents punts de la màquina.

4 QUALITAT DE LES AIGÜES

En aquest apartat es descriuen les variables analitzades per a determinar la qualitat de les aigües, la seva transcendència en el procés industrial i en el producte final, els aparells que s'utilitzen per a determinar-les i els seu principi de funcionament. Els paràmetres d'estudi són els següents:

- Terbolesa
- Demanda catiònica
- Potencial zeta dels col·loides
- Potencial zeta de les fibres
- Mida dels col·loides
- Demanada química d'oxigen

4.1 Terbolesa

La terbolesa és l'expressió de la propietat òptica de la mostra que fa que els raigs de llum siguin dispersats i absorbits, enlloc de ser transmesos en línia recta. Les unitats de mesura són les NTU (Unitats nefelomètriques de terbolesa) i es determinen comparant la desviació respecte els 90° que ha patit el raig de llum incident al travessar la mostra amb la del patró blanc. És un paràmetre que permet comparar la quantitat de col·loides presents en la suspensió. En la figura 4.1 es pot veure l'aparell per mesurar la terbolesa.



Figura 4.1 Aparell per mesurar la terbolesa

4.2 Demanda catiònica

En la indústria paperera s'anomena brossa aniònica o "anionic trash" aquell conjunt de substàncies que en contacte amb l'aigua i per ionització, intercanvi iònic o absorció iònica queden carregats negativament. Els elements que confereixen una càrrega negativa al sistema tenen múltiples orígens: fibres, càrregues, pigments, làtexs,... i en la indústria del reciclatge una gran part prové dels elements generats per l'oxidació de l'hemicel·lulosa i la lignina i dels grups ionitzats, ambdós casos originats pels reactius alcalins necessaris per a la reacció amb el peròxid d'hidrogen.

La càrrega total d'un sistema és la suma de la càrrega dissolta i la càrrega superficial. La càrrega dissolta està formada per la càrrega iònica associada a les substàncies hidrofíliques (carboxils, amines, fosfats, sulfats,...). La superficial està associada amb la càrrega de la superfície de les partícules col·loïdals (fibres, càrregues, partícules de l'oxidació de la lignina i l'hemicel·lulosa,...). (Carré, 1995). La demanda catiònica reflexa la càrrega total del sistema.

Una de les parts més importants de la producció del paper és aquella on intervé la química humida. El paper, entre molts altres productes, està format per fibres i càrregues. Les fibres formen l'element principal del producte, però les càrregues són necessàries per a reduir costos i donar una major tonalitat blanca. Aquests dos elements en contacte amb l'aigua prenen càrrega negativa. En la taula de formació, la suspensió formada per aquests dos productes es desplaçarà longitudinalment a través d'una cinta transportadora on s'anirà filtrant l'aigua per acció de la gravetat. Aquests dos productes no es podran unir bé degut a la repulsió originada per les seves càrregues, i una part de les càrregues inicials s'acabaran perdent com es mostra en la figura 4.2.

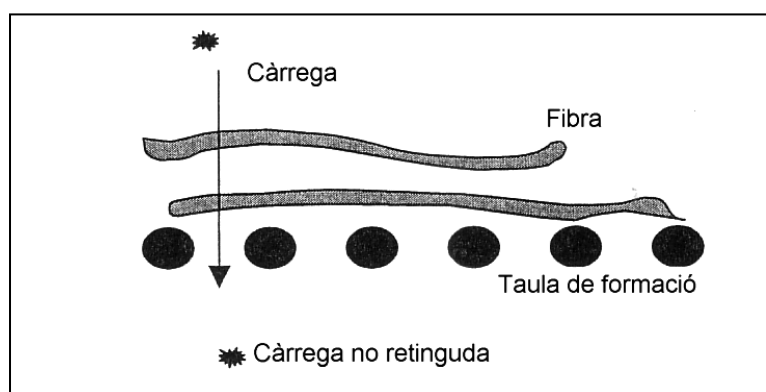


Figura 4.2 Problemes de retenció de les càrregues en la taula de formació (Zeno, 2005).

D'aquí sorgeix el terme retenció. És la relació entre la massa seca que surt de la taula de formació i la que hi entra. La retenció buscada per optimitzar els criteris econòmics i de qualitat del producte final estan entorn el 85-90%. Un baixa retenció suposa: una pèrdua de fibres i de càrregues en el drenatge, un augment del dipòsits en la instal·lació, problemes en el drenatge o en la formació de la fulla i una disminució de la productivitat (Zeno, 2005).

L'objectiu inicial és la reducció de la càrrega. Per aquest fi sempre que és possible s'utilitza policlorur d'alumini (PAC). El seu funcionament es basa en la neutralització de la càrrega aniónica de les superfícies per facilitar l'apropament de les partícules, tal i com es pot observar en la figura 4.3.

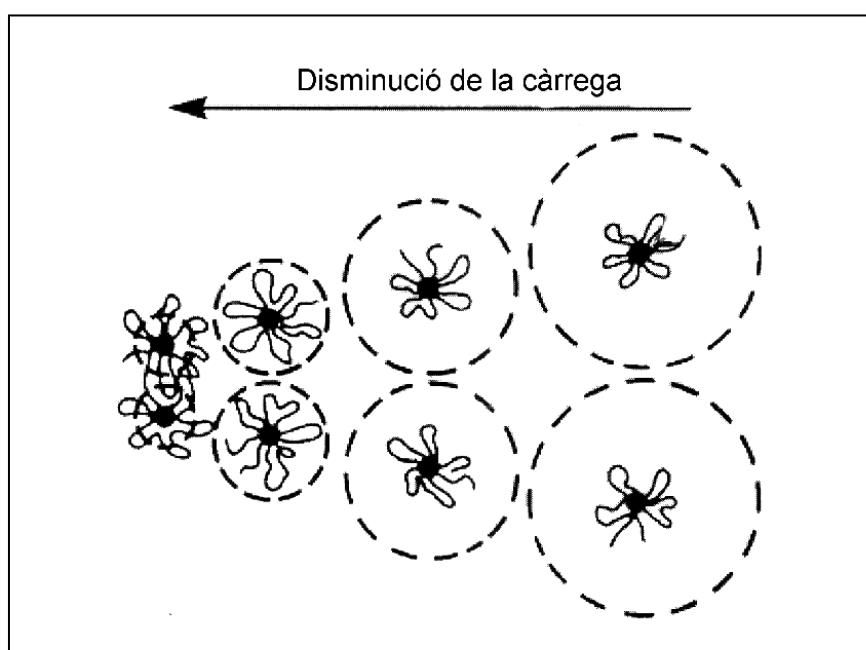


Figura 4.3 Neutralització de la càrrega per acció del PAC (Nalco Chemical Company, 2005)

En absència de les forces elèctriques repulsives, la floculació de partícules sòlides es duu a terme mitjançant forces de Van der Waals (Hubbe et al. 1989). Aquestes unions són massa febles. El que es fa és reduir la càrrega del sistema sense arribar al punt isoelèctric i addicionar un retentiu per a facilitar la unió entre les partícules. El retentiu pot ser una poliamina, una acrilamida o midó catiónic, i per escollir-lo cal considerar la càrrega aniónica o catiónica i la naturalesa àcida o bàsica del sistema.

Quan es realitza un blanqueig amb peròxid d'hidrogen i hidròxid de sodi es realitza en un entorn bàsic i segons el tipus de retentiu els seus mecanismes de funcionament difereixen en un major o menor grau. La gran majoria són absorbits per zones concretes de les

partícules carregades negativament i formen una regió amb una alta densitat de càrrega positiva. Aquesta àrea serveix de nexa d'unió amb les altres partícules, facilitant la seva adhesió per atracció electrostàtica, tal i com es mostra en la figura 4.4. Altres mecanismes són la floculació dual, la nano floculació o la xarxa de floculació (Zeno, 2005)

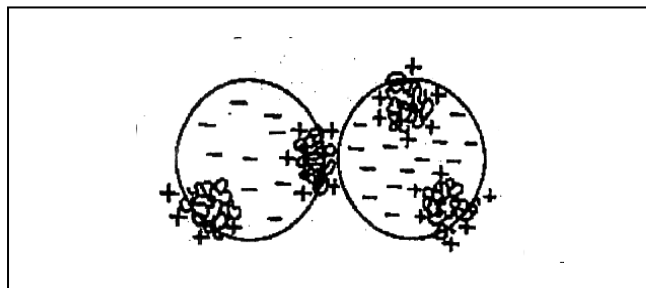


Figura 4.4 Unió de partícules per acció de retentius (Zeno, 2005)

Quan existeix una alta demanda aniònica en les aigües del procés l'acció del retentiu disminueix, ja que aquells col·loides o ions carregats negativament n'absorbeixen una part disminuint l'acció sobre les fibres i els fins. Habitualment, en aquests casos s'augmenta la càrrega de retentiu en el sistema. En els processos de blanqueig amb peròxid d'hidrogen i condicions d'alcalinitat elevada la generació de deixalla aniònica és tan alta que els retentius no actuen correctament, independentment de la quantitat amb la què es treballi (Carré, 1995). La millor forma per evitar aquests problemes és la disminució de la càrrega aniònica amb una reducció de l'alcalinitat durant el blanqueig. Per a determinar la demanda catiònica es pot fer de manera analítica o de forma automàtica a través del Mutek®, mostrat a la figura 4.5.



Figura 4.5. Mutek®. Mesurador de demanda catiònica o aniònica

Per a determinar una demanda cal un polielectròlit de referència, de càrrega coneguda i de signe contrari a la mostra per a analitzar. La càrrega d'aquesta és neutralitzada de forma progressiva pels ions del polielectròlit de referència fins assolir el punt isoelèctric (0 mV). La mostra s'aboca en un forat cilíndric dins del qual un pistó s'hi introdueix amb un joc molt petit. Les macromolècules i les partícules de la mostra són absorbides per la paret del cilindre a través de forces de Van der Waals. Els contra ions, més petits, resten relativament mòbils. El pistó s'introdueix amb un moviment de vaivé pel cilindre amb una freqüència de 4Hz, creant un corrent de desplaçament en la mostra que genera un moviment dels contra ions induint un potencial entre els dos elèctrodes que disminueix a mesura que augmenta la concentració del polielectròlit amb signe de càrrega contrària.

4.3 Potencial zeta

El potencial zeta és una variable que ens serveix per comparar les càrregues superficials de les partícules col·loïdals de diferents suspensions. La presència d'una partícula amb una càrrega superficial afecta a la distribució dels ions que l'envolten. Per aquest motiu s'experimenta un augment de la concentració dels contra-ions pròxims a la seva superfície i es genera un potencial que va disminuint a mesura que ens allunyem de la partícula. L'acumulació de ions forma una capa que té dues parts. La primera és la capa d'Stern. És la més pròxima al col·loide i amb una alta concentració de ions. La segona és la capa difusa i es caracteritza per una menor concentració de ions. En la figura 4.6 es pot observar la disposició de la doble capa entorn un col·loide.

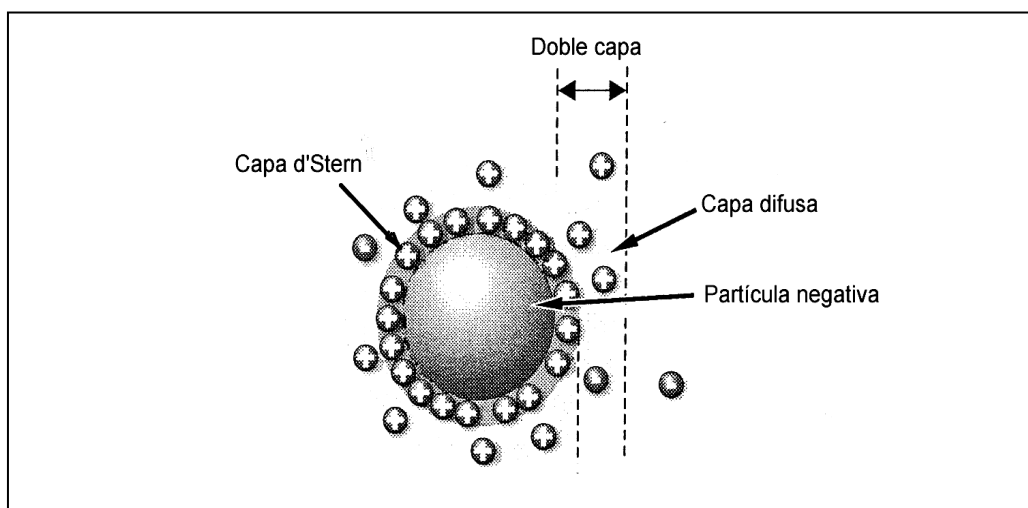


Figura 4.6 Visualització de la doble capa (Malvern Nanosizer Manual, 2002)

El potencial zeta es defineix com el potencial que hi ha en el punt on s'uneixen la capa d'Stern i la capa difusa tal i com es mostra en la figura 4.7, així com la disminució de potencial a mesura que la distància respecte la superfície del col·loide augmenta.

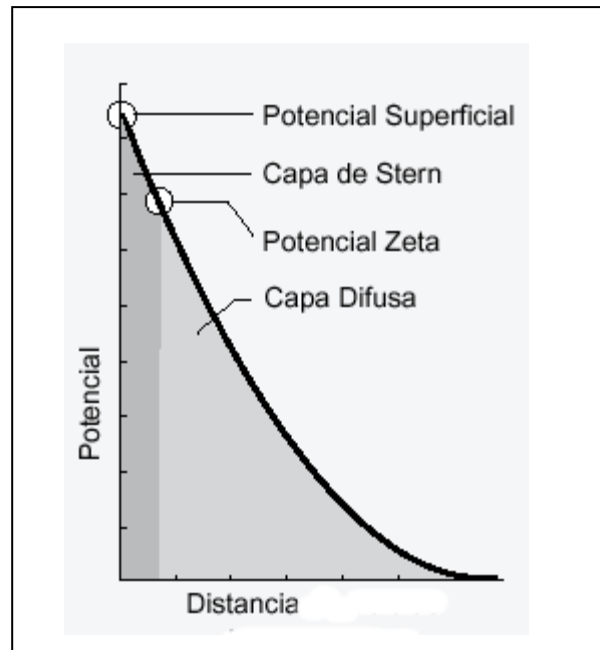


Figura 4.7 Variació del potencial entorn un col·loide. Potencial zeta. (Zeta-Meter Inc., 2005)

En la figura 4.7 es pot veure que l'evolució del potencial és una funció exponencial. El potencial en un punt depèn del potencial a la superfície del col·loide (ψ_0), de la distància respecte la superfície del col·loide (x) i del paràmetre de Debye-Huckel (k), tal i com es pot veure en l'equació 4.1.

$$\Psi(x) = \psi_0 \exp(-kx) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

El paràmetre de Debye-Huckel depèn de la constant dielèctrica del medi (ϵ), de la càrrega elèctrica de l'electró (e), de la valència dels ions (z), de la concentració iònica (n_0), de la constant de Boltzmann (k_b) i de la temperatura (T), tal i com es mostra en l'equació 4.2.

$$k = (2n_0 e^2 z^2 / \epsilon k_b T)^{0.5} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

La longitud de la doble capa (λ_D) és l'invers de la constant de Debye-Huckel (k). A l'hora de reduir el potencial zeta i aproximar-lo a zero cal disminuir la longitud de la doble capa, augmentant el valor de la constant k . La manera més senzilla i econòmica és incrementar la concentració iònica amb elements d'una valència positiva el més elevada possible, com poden ser diferents sals d'alumini.

Es diu que un sistema és estable quan el potencial zeta és suficientment elevat tant positivament com negativa per a que els col·loides romanguin lliurement en el sistema. Si els col·loides comencen a flocular degut a un valor de potencial zeta pròxim a zero estem davant d'un sistema inestable. En funció de les necessitats del procés sotmès a anàlisi interessarà una cosa o una altra. Per exemple en les depuradores d'aigua per a finalitat domèstica interessa tenir un potencial zero pròxim a zero perquè les partícules floculin i es puguin extreure per diferents mètodes com per exemple la sedimentació. En la indústria paperera és el contrari. Interessa tenir un sistema estable per tal que els col·loides no floculin i es generin dipòsits o "stickies" que poden disminuir tant el rendiment de la màquina com la qualitat del producte final.

La teoria que descriu la tendència dels col·loides a flocular o no rep el nom de DLVO. Aquesta teoria fa un balanç d'energia entre les forces repulsives electrostàtiques causades per la càrrega superficial de les partícules i les forces atractives de Van der Waals. L'energia total de la interacció (W) varia en funció de la distància entre les dues partícules, s'obté a partir de l'addició de la força repulsiva electrostàtica (W_r) i de l'energia potencial d'atracció dels enllaços de Van der Waals (W_a). Quan les partícules estan a una certa distància la força repulsiva és superior a l'atractiva, mentre que a nivells més pròxims les forces de Van der Waals superen la repulsió. Considerant la longitud de la capa difusa (λ_D) és evident que l'estabilització de les partícules col·loïdals està governada per la concentració dels ions dissolts, així com per les seves valències.

En la figura 4.8 podem veure per una banda l'evolució de l'energia potencial total en funció de les distàncies entre les partícules i en funció de la concentració de sals. En aquest cas la corba a correspon a una baixa concentració d'electròlits que fa que la suspensió sigui estable. La corba e és el cas totalment oposat. L'elevada concentració d'electròlits ha disminuït el potencial zeta fent que les forces de Van der Waals predominin sobre les de repulsió electrostàtica.

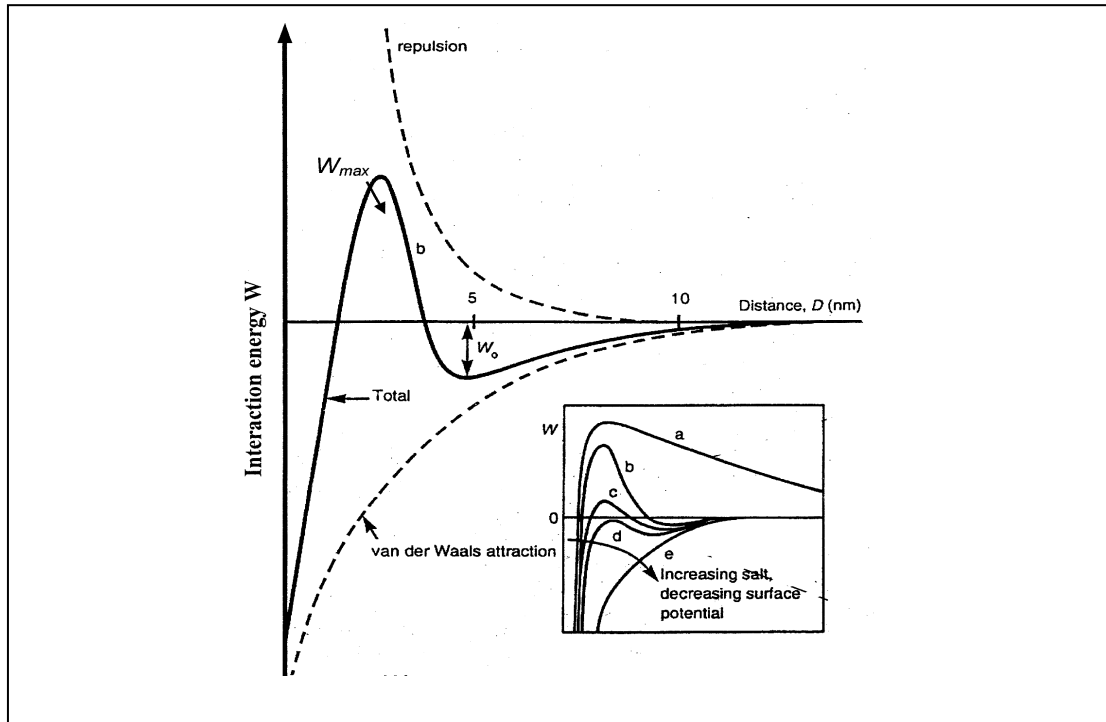


Figura 4.8 Variació de l'energia potencial total en funció de la distància entre dues partícules i la concentració d'electròlit. (Beneventi, 2005)

L'aparell per mesurar el potencial zeta que s'ha utilitzat en el Nanosizer[®] de la companyia Malvern Ltd, el qual es mostra a la figura 4.9, juntament amb un equip informàtic..



Figura 4.9. Nanosizer connectat a un equip informàtic

El principi per a determinar el potencial zeta que utilitza aquest aparell és l'electroforesi. Quan s'aplica un camp elèctric les partícules carregades són atretes cap a l'elèctrode de signe contrari. Les forces de viscositat pròpies del fluid de l'electròlit tendeixen a oposar-se al moviment de les partícules. Quan s'arriba a un equilibri entre aquestes dues forces les

partícules es mouen a una velocitat constant, la qual es refereix a la seva mobilitat electroforètica. Determinant aquesta velocitat per mètodes òptics i relacionant-la amb la constant dielèctrica i la viscositat del fluid es troba el potencial zeta (Malvern Nanosizer manual, 2002). En la figura 4.10 s'observa la cubeta on s'allotja la mostra i el principi de funcionament de l'electroforesis.

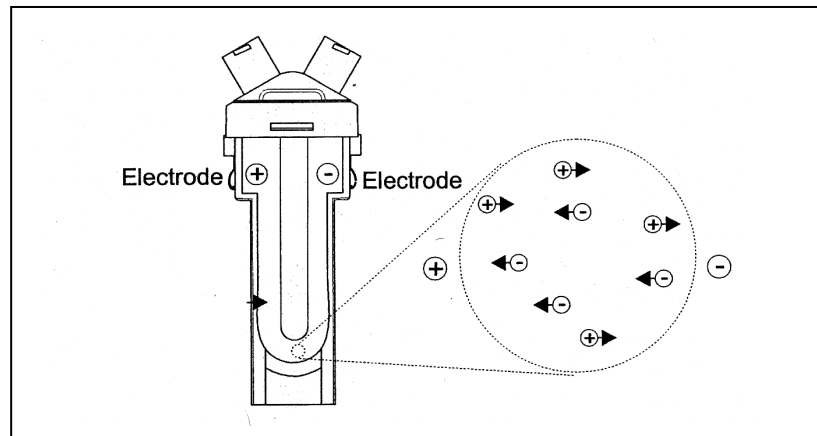


Figura 4.10 Cubeta i principi de funcionament per a mesurar el potencial zeta per electroforesi
(Malvern Nanosizer Manual, 2002)

Un dels problemes associats al potencial zeta, conjuntament amb la quantitat dels col·loides, és la formació de dipòsits o "stickies secundaris". Els problemes associats a aquest fenomen afecten el bon funcionament de la màquina, la zona humida del procés, i el producte final en forma de forats o trencades.

Els diferents dipòsits que es poden trobar es classifiquen en dos grups: els primaris i els secundaris. Els "stickies" primaris són partícules sòlides que es converteixen en dipòsits al llarg del procés en determinades condicions. Són causades per una mala desintegració de la pasta en l'etapa de pulpejat o per la presència d'elements com coles o adhesius en la matèria primera. Si tenen una mida i una resistència adequades poden esquivar les etapes d'extracció de partícules contaminants en la bateria de ciclons i en els filtres. (Galland, 1996).

Els stickies secundaris són partícules molt més complexes, ja que són el resultat de canvis físico-químics que tenen lloc al llarg de tot el procés. La formació de dipòsits secundaris està relacionat amb el potencial zeta. Quan és proper a zero la dispersió és inestable i els col·loides tendeixen a flocular, generant els "stickies" secundaris, d'aparença gelatinosa.

El principal origen d'aquest tipus de col·loides es deu a una desestabilització electrostàtica. L'addició de polielectròlits catiónics com el PAC per tal de neutralitzar la càrrega del sistema i reduir la demanda catiónica per millorar la retenció n'és la principal causa. Un augment de la concentració dels ions d'alumini, amb valència 3^+ , comprimirà la doble capa dels col·loides i en reduirà el potencial zeta. En aquestes condicions els col·loides aniónics tendiran a flocular i a formar dipòsits. La segona possibilitat és una desestabilització deguda a l'evaporació de l'aigua en la secció d'assecat. Els col·loides i el material dissolt pot precipitar degut a l'evaporació de l'aigua que provoca una disminució de la solubilitat de les substàncies.

En la indústria del reciclatge hi ha una elevada concentració de col·loides aniónics dissolts en l'aigua a causa dels tractaments alcalins en les etapes de pulpejat i de blanqueig. Una solució és la seva neutralització amb captadors de brossa aniónica en la tina de mescla. Així s'aconsegueix una bona retenció, tot i que els costos d'utilitzar aquests coagulants catiónics són elevats. En altres plantes de reciclatge de paper no s'introdueix cap producte químic per a desestabilitzar les partícules col·loïdals. Això suposa l'existència de pocs dipòsits secundaris originats per una desestabilització electrostàtica, però un mal funcionament en la retenció de les càrregues. En aquest cas el problema dels dipòsits es trasllada a les bateries d'assecat on es formaran degut a l'evaporació de l'aigua. Existeixen varies etapes on es poden introduir coagulants per tal que els col·loides iònics precipitin i es puguin apartar abans d'entrar a màquina mitjançant clarificadors. Aquest mètode és interessant, tot i que cada vegada hi ha més indústries papereres que treballen amb circuits tancats d'aigua i aquests precipitats es poden acabar adherint en algun lloc. Per tot això la tendència actual és mirar de reduir en el major grau possible la generació de col·loides, principalment en els processos de blanqueig. La tendència a formar dipòsits es pot avaluar experimentalment en els blanqueigs com descriuen Sundberg et al. (1994).

4.4 Potencial zeta de les fibres

Les fibres formades principalment per cel·lulosa contenen entre 20 i 100 mil·limols de grups àcid carboxils per quilogram. Aquests es poden dissociar. D'aquesta forma els ions d'hidrogen carregats positivament abandonen la fibra i es dissolent en l'aigua del medi. Aquest procés explica perquè la majoria de les fibres tenen una càrrega negativa, i perquè la càrrega és mes negativa a mesura que s'augmenta l'alcalinitat. (Hubbe et al., 2004).

Per saber el grau de càrrega de les fibres es mesura el seu potencial zeta. A diferència dels col·loides no s'utilitza la tècnica de la microelectroforesi, sinó el "streaming potencial" (SP) o potencial de flux de corrent. Aquest mètode es basa en la detecció del voltatge quan una solució aquosa és forçada a passar entre una aglomeració de fibres. (Gratton et al., 1994). L'aparell utilitzat per a determinar aquesta variable és un mesurador de potencial zeta per flux de corrent de l'empresa Mutek, el qual es pot observar en la figura 4.11.



Figura 4.11 Mesurador de potencial zeta per flux de corrent Mutek SZP 06

A continuació, en la figura 4.12 es pot veure que a mesura que es va augmentant el percentatge de poliamina el potencial de les fibres augmenta i la retenció millora, fins a un valor pròxim al punt isoelèctric. Una reducció del potencial zeta de les fibres abans d'afegir les poliamines suposaria una disminució de la quantitat de retentiu i un important estalvi econòmic.

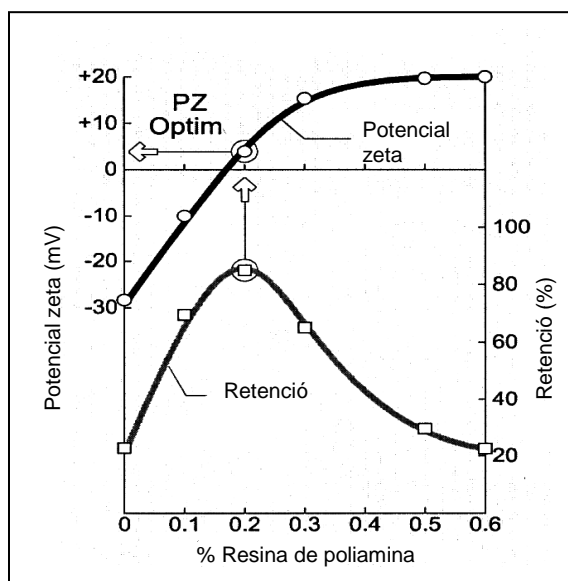


Figura 4.12 Evolució de la retenció en funció del potencial zeta de les fibres (ZETA-METER INC., 2005)

4.5 Mida dels col·loides

La mida dels col·loides es mesura amb el mateix aparell que el potencial zeta, el nanosizer. Per a determinar la mida de les partícules cal saber la seva velocitat, la qual es calcula a partir de la dispersió de la llum incident sobre la mostra que conté col·loides que es mouen lliurement seguint un moviment brownià. La mida és un paràmetre que es pot relacionar amb la terbolesa i l'alcalinitat del medi.

4.6 Demanda química d'oxigen (DQO)

La DQO és la quantitat d'oxigen consumit per les matèries que es troben dins de l'aigua. La mesura correspon a l'estimació de les matèries oxidables presents en la mostra, siguin de naturalesa orgànica o mineral. Quan els valors són elevats implica que si les aigües són abocades al riu es consumirà una part molt important de l'oxigen dissolt podent arribar a extrems catastròfics per a la flora i la fauna de la zona. Tot i que la DQO d'un procés industrial es redueix substancialment durant el tractament de les aigües residuals en les plantes de depuració, és molt important controlar aquesta variable al llarg del procés productiu i disminuir-la el màxim possible.

Per a determinar la DQO es segueix la norma UNE 77-004-89. La mostra és introduïda en un tub amb dicromat potàssic per tal que les matèries oxidants hi reaccionin durant un temps

i a una determinada temperatura. La mostra s'introdueix en un espectrofotòmetre a una longitud d'ona de 620 nm per tubs de 150-1500 ppm. En funció de la quantitat de matèria que s'hagi oxidat la mostra tindrà un color o un altre, fet que farà variar la seva absorbància i servirà per determinar la DQO, la qual s'expressa directament en partícules per milió (ppm) d'oxigen. En la figura 4.13 es presenta un espectrofotòmetre.



Figura 4.13. Espectrofotòmetre

5 MATERIALS I MÈTODES

5 MATERIALS I MÈTODES

En aquest apartat es descriuen diferents materials i aparells utilitzats per a la realització de l'estudi. El procediment dut a terme en els diferents experiments és comentat de forma detallada, així com les variables i els conceptes que s'ha decidit que poden ser significatius per a una millor valoració i comprensió dels blanqueigs realitzats.

5.1 Preparació de la pasta

La pasta utilitzada és termomecànica, fabricada en una indústria finlandesa. Aquesta s'ha rebut en fulls en format A4 amb una blancor ISO de 58,12 punts. Per poder dur a terme els experiments hem de transformar els fulls en pasta. Introduïm 600 grams de paper, prèviament trossejat manualment, en un pulper de laboratori com el que es pot veure en la figura 5.1. S'afegeix aigua a 45 °C fins a un volum de 10 litres i es pulpeja durant 20 minuts a una consistència del 6%. D'aquesta forma s'aconsegueix separar les fibres per l'acció mecànica del rotor de l'aparell, les turbulències de l'aigua i la fricció entre la pròpia pasta, sense causar cap modificació significativa físico-química sobre les fibres.



Figura 5.1 Pulper de laboratori

L'aigua de la pasta obtinguda és filtrada per tal d'aconseguir una matèria el més seca possible. A continuació cal determinar la consistència de la pasta obtinguda un cop finalitzat el procés de filtrat. S'agafen diferents cresols prèviament rentats, assecats i guardats en la campana i es pesen. S'hi introdueix una massa de pasta i es torna a pesar. Durant 4 hores i a una temperatura de 105 °C es deixa en l'estufa. Quan s'extreu la mostra es deixa reposar en la campana per pesar-la posteriorment. Un cop coneguda la consistència de la pasta es

van introduint 30 grams de pasta seca, la quantitat necessària per a cada blanqueig, en bosses de polipropilè.

És important guardar les bosses amb pasta al congelador per evitar una possible contaminació biològica que donaria lloc a l'enzim catalasa. Aquest és un catalitzador extremadament efectiu en la descomposició del H_2O_2 que pot arribar a impossibilitar el blanqueig (Ayala et al., 2005).

5.2 Condicions pel blanqueig

Per tal de poder comparar els blanqueigs amb els nous reactius sotmesos a estudi cal determinar les condicions del blanqueig convencional amb NaOH. L'estudi es centra en la l'avaluació dels Na_2SiO_3 modificats, el $Mg(OH)_2$ i el $Ca(OH)_2$, en comparació al NaOH sense modificar les variables físiques del blanqueig. La temperatura, la consistència i la durada dels experiments restarà immòbil.

En els processos industrials la pasta destintada es guarda en unes tines d'emmagatzematge a una consistència del 30%. Posteriorment, es dilueixen a un 10-12% per començar el blanqueig a una temperatura entre els 60 i els 70°C (Ayala, 2005). Per aquesta raó tots els blanqueigs, independentment dels reactius químics que continguin, són realitzats a una consistència del 10% i a una temperatura de 70°C. El temps del blanqueig serà de 2 hores.

Segons els estudis realitzats per Colodette et al. (1988) la quantitat òptima de DTPA és del 0,34% en pes en relació a la massa de pasta seca. Ayala et al. (2005) ho confirmen, dient que la quantitat òptima està entre un 0,3 i un 0,4%. Degut a que un excés de DTPA pot catalitzar la descomposició del H_2O_2 degut a la formació d'amines terciàries, la quantitat de DTPA a introduir estarà dins de la zona baixa del rang dels valors òptims. Els blanqueigs contindran un 0,3% del quelant, en relació a la massa de pasta seca total.

Els nivells utilitzats de Na_2SiO_3 convencional estan compresos entre un 2 i un 3%. Per sobre d'aquests nivells es poden originar problemes de dipòsits que poden reduir l'eficiència dels retentius o el bon funcionament de la màquina (Le Fevre et al., 1996). D'aquesta forma i per fer un blanqueig que s'aproximi al màxim a un de convencional escollim un 2,5% de Na_2SiO_3 com a punt de partida.

La quantitat de H_2O_2 que s'introdueix en els blanqueigs depèn dels valors de blancor finals que es vulguin obtenir. Les quantitats que s'introdueixen estan compreses entre el 0 i el 5% (Reifsnider et al., 1995). Per poder comparar l'acció dels reactius sotmesos a estudi cal utilitzar sempre el mateix percentatge de H_2O_2 , el qual serà del 3%.

Un cop establertes totes les variables resta saber la quantitat de NaOH per al blanqueig patró o convencional. Cal determinar quin % d'aquest reactiu aporta un major grau de blancor en aquestes condicions per poder comparar d'una forma més efectiva els resultats dels altres productes químics. Si la quantitat de NaOH s'introdueix per excés o per defecte obtindrem uns valors de blancor més baixos del normal. En aquest punt els resultats no seran comparables de cap de les maneres.

A una consistència del 10%, 70°C i durant dues hores s'afegeixen 30 grams de pasta seca, un 3% de H_2O_2 , un 2,5% de Na_2SiO_3 i un 0,3% de DTPA. Es van afegint diferents quantitats de NaOH per determinar aquell valor que confereix una major blancor a la pasta. Els resultats es poden veure en la figura 5.2.

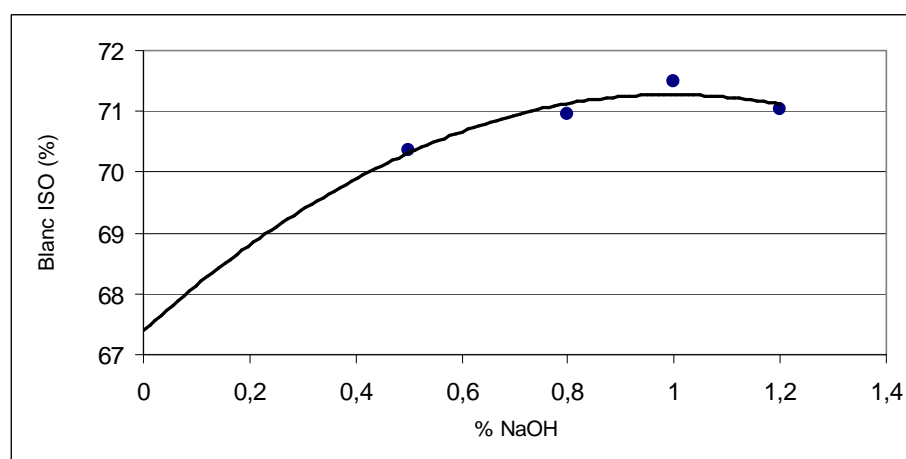


Figura 5.2 Evolució del blanc ISO a diferents percentatges de NaOH (70°C, 2 hores, 10% consistència, 2,5% Na_2SiO_3 , 0,3% DTPA, 3% H_2O_2)

Tot i que per trobar el percentatge de NaOH òptim en aquestes condicions hem de determinar la corba de correlació dels punts experimentals i després trobar el seu màxim igualant la derivada de la funció obtinguda a 0, s'observa que el valor seria pròxim a un 1% de NaOH. D'aquesta manera es pot dir que el percentatge òptim de NaOH en aquestes condicions és del 1%. En la taula 5.1 es recullen els valors del blanqueig patró que ens serveixen per comparar tots els altres experiments. Aquest és el blanqueig convencional.

Condicions pel blanqueig convencional	
Temperatura (°C)	70
Consistència (%)	10
Temps (h)	2
NaOH (%)	1
Na ₂ SiO ₃ convencional (%)	2,5
DTPA (%)	0,3
H ₂ O ₂ (%)	3

Taula 5.1 Condicions pel blanqueig convencional

Un dels paràmetres més importants en un blanqueig és la seva alcalinitat total (AT), que és el percentatge equivalent de NaOH que hi introduïm. En l'equació 5.1 es mostra com determinar-la, on cal tenir present que per definició l'alcalinitat del NaOH és 1.

$$AT = \% \text{ NaOH} \times \text{alcalinitat NaOH} + \% \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \times \text{alcalinitat Na}_2\text{SiO}_3 \quad (\text{Eq. 5.1})$$

En el blanqueig convencional, sabent que l'alcalinitat del Na₂SiO₃ convencional o estàndard és de 0,096, l'alcalinitat total és de 1,24. Aquest valor serà pres com una referència. A l'hora de comparar els diferents blanqueigs s'ha de fer a iguals valors d'AT, ja que el potencial per generar els HOO⁻ i obtenir un determinat guany de blancor és el mateix. El que variarà els resultats finals seran altres paràmetres, com per exemple la quantitat o el tipus de Na₂SiO₃.

5.3 Realització del blanqueig

Cadascun dels experiments realitzats en unes condicions concretes es realitza per duplicat. En el cas que els valors siguin discordants s'ha de fer un tercer blanqueig per poder descartar els valors incorrectes.

Per a cada experiment es necessita la quantitat emmagatzemada en una bossa, la qual s'ha de descongelar submergint-la en aigua a una temperatura d'uns 50°C abans de començar el blanqueig.

Al llarg de tot els experiment els valors de temperatura, consistència, duració del blanqueig i quantitat de H_2O_2 romanen immòbils. Les altres quantitats es varien en funció dels objectius dels experiments. El paràmetre sotmès a una major variació és l'alcalinitat total, que és el % NaOH introduït en el blanqueig.

Per a preparar el licor del blanqueig es prenen tres vasos de precipitats. En cadascun d'ells, amb una balança de precisió, es pesa la quantitat necessària de DTPA, Na_2SiO_3 i de la font alcalina sotmesa a estudi: NaOH, $Mg(OH)_2$ o $Ca(OH)_2$. Per evitar perdre una quantitat important d'aquests productes cal introduir aigua destil·lada en els vasos de precipitats que contenen aquests reactius, al mateix temps que es va rasant amb l'ajuda d'una espàtula. Aquestes dissolucions s'acaben introduint en el vas de precipitats que conté la font alcalina.

Cal introduir la quantitat necessària de H_2O_2 . Cada dia es fa la valoració d'aquest reactiu per conèixer la seva riquesa, ja que degut a la seva alta volatilitat la concentració pot variar substancialment d'un dia per l'altre. El procediment és descrit en l'annex A. Un cop abocat ja tenim el licor del blanqueig.

La pasta descongelada es posa en una nova bossa de polipropilè sobre una balança prèviament tarada. Es va introduint el licor del blanqueig i després l'aigua destil·lada utilitzada per netejar el vas de precipitats que el contenia. S'acaba de reomplir amb aigua destil·lada fins assolir la massa total per treballar a una consistència del 10%. La pasta i el licor del blanqueig es barregen durant un minut prement la bossa amb les mans i tot seguit es mesura el pH inicial del blanqueig. Es lliga la bossa i s'introdueix en una altra bossa més gruixuda per evitar que la mostra es contaminei durant el blanqueig. La mostra es submergeix en un bany maria durant 2 hores i a $70^{\circ}C$.

5.4 Anàlisi sobre el blanqueig

Un cop passades les 2 hores per fer el blanqueig cal treure la mostra del bany maria i mesurar el pH final i la massa de la pasta per conèixer la seva consistència. En la mostra es realitzaran dos tipus d'anàlisis: sobre la pasta, bàsicament per conèixer la seva blancor, i sobre les aigües per conèixer diferents paràmetres que es permetin avaluar la seva qualitat i comparar-la amb la dels altres blanqueigs.

En cada experiment es blanquegen 30 grams de pasta seca. Un cop finalitzat, la consistència és pròxima al 10% inicial. D'aquests 30 grams de pasta seca, és a dir, uns 300 grams de pasta entorn al 10% de consistència, es fan una sèrie de proves i anàlisis. Es separa la pasta en dues parts: 8 grams de pasta seca, és a dir uns 80 grams de pasta a una consistència pròxima al 10% són destinats a l'anàlisi de les aigües. La resta serveix per fer diferents mesures de blancor sobre la pasta final. En el diagrama de la figura 5.3 s'observen els diferents experiments, amb les respectives quantitats de pasta humida, que es duen a terme a partir de la pasta resultant del blanqueig.

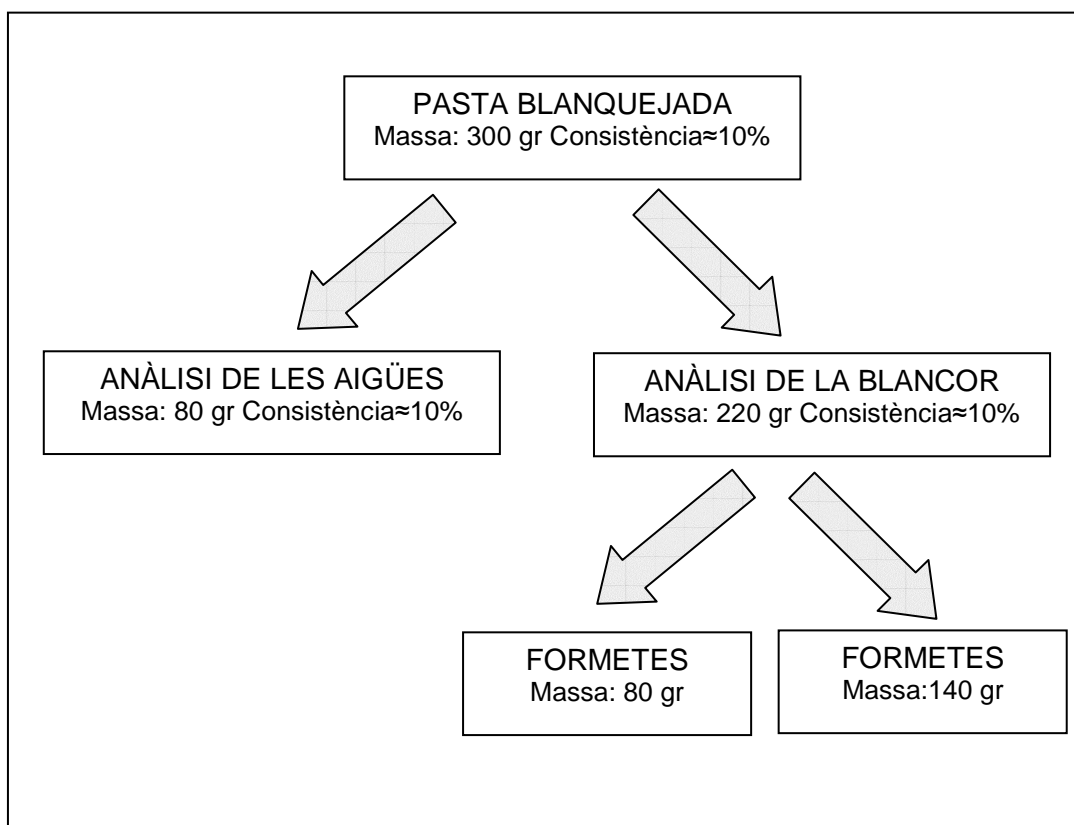


Figura 5.3 Experiments realitzats sobre la pasta obtinguda del blanqueig i massa humida destinada

5.4.1 Anàlisi de la blancor de les pastes

Els 8 grams de pasta són filtrats. En un embut Büchner es posa un filtre moll de plàstic que tindrà la mateixa mida de malla en tots els experiments per tal d'obtenir uns resultats el més homogenis possibles. La part inferior del Büchner s'introdueix en un kitasatos i el forat d'aquest es connecta amb un tub de goma a la clau oberta de la bomba de buit. D'aquesta forma s'aconsegueix una succió molt més ràpida en relació al filtrat per gravetat. Les connexions de les gomes i els estris utilitzats es poden observar en la figura 5.4.

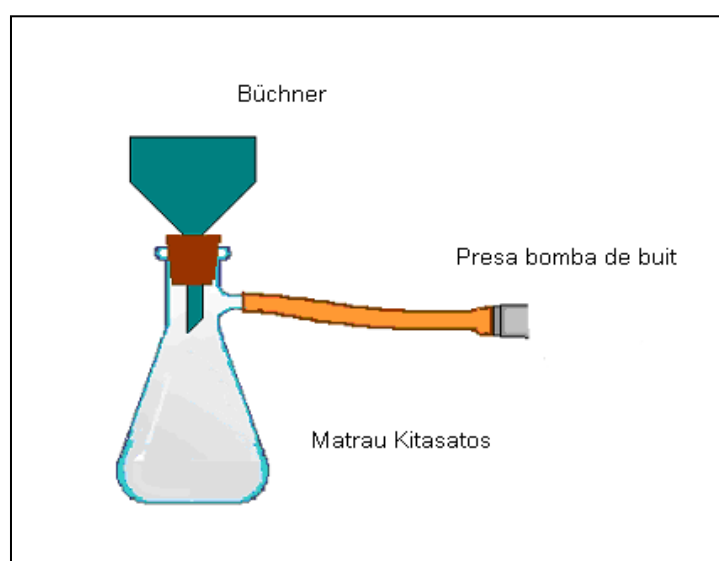


Figura 5.4 Muntatge pel filtrat en buit

La mostra obtinguda en el kitasatos serveix per determinar la quantitat de H_2O_2 que s'ha consumit durant el blanqueig. El procediment analític s'explica en l'annex B.

La pasta que queda en el Büchner servirà per determinar la blancor que s'ha obtingut en el blanqueig a través de les formetes. Aquesta pasta pot contenir encara traces de H_2O_2 que poden continuar reaccionant i modificar els resultats de l'experiment, fet que fa que s'hagi de rentar ràpidament. En un vas de precipitats de 1000 ml amb aigua destil·lada s'introdueix la pasta i es remena amb una vareta fins a obtenir una mescla el més homogènia possible que es torna a filtrar de la mateixa forma que s'ha exposat en la Figura 5.5. Aquest procediment es repeteix les vegades que siguin necessàries fins que la mostra recollida en el kitasatos no contingui H_2O_2 , el qual es mesurarà com en el cas anterior.

Les formetes són fulls circulars de 210 mm de diàmetre i un gramatge de 60 gr/m² que tenen com a finalitat poder determinar la blancor que ha adquirit la pasta durant el procés de

blanqueig. A l'hora de comparar els resultats cal tenir present sobre quina cara es realitza la mesura. La realització d'una formeta es una filtració per gravetat que comporta una major concentració de càrregues i fins en la seva cara inferior, augmentant la blancor en relació a la cara superior. A l'hora de comparar resultats es prendran els valors de la cara inferior. En la figura 5.5 es poden observar vàries formetes.



Figura 5.5 Formetes

La mesura de la blancor sobre una formeta és molt susceptible a canvis en el seu gramatge, temperatura durant l'assecatge,... Per tal de distorsionar en el menor grau possible els resultats analítics la realització de les formetes es fa seguint la norma TAPPI T 272 sp-97. Part del procediment es pot veure en la figura 5.6.



Figura 5.6 Procediment de realització de la formeta humida

Es pot observar que un cop el cilindre està ple d'aigua s'hi addiciona la pasta, prèviament agitada, i es remou. Quan la suspensió és el més homogènia possible s'obre la vàlvula per buidar l'aigua. El resultat és una formeta humida.

A continuació cal introduir-les entre dos fulls de paper assecant d'un gramatge 250 ± 25 g/cm² i exercir una pressió amb una premsa manual amb un valor de 5 ± 0.1 kg/cm². Després s'introdueix en les plaques d'assecament durant 7 minuts a una temperatura de 105°C per evaporar l'aigua que conté. En la figura 5.7 es pot observar una bateria de plaques d'assecament.



Figura 5.7 Bateria de plaques d'assecament

Per mesurar la blancor cal seguir el procediment establert en la norma TAPPI T-452. La variable és la blancor ISO o R-457, que es defineix com la reflectància difusa intrínseca de la superfície de la formeta quan s'incideix un feix de llum d'una longitud d'ona de 457nm. Per fer la mesura s'ha utilitzat l'aparell DATACOLOR®, el qual es pot veure en la figura 5.8.



Figura 5.8 Aparell de mesura DATACOLOR® (TKK, 2006)

En la fabricació del paper convencional s'introdueixen càrregues minerals per augmentar la blancor final del producte gràcies a la seva pròpia aparença i no a una reacció a nivell químic amb les fibres. L'objectiu del present projecte es basa en l'augment de la blancor a nivell químic de les pastes i no gràcies a la pròpia blancor inherent dels productes que

s'utilitzen. Per aquesta raó cal valorar l'increment de blancor que experimenten les fibres en sí, independentment de la que puguin conferir els altres productes utilitzats sobre el producte final. Per poder valorar aquest efecte es realitzen galetes senceres i galetes hiperentades. Les galetes són elements similars a les formetes, però amb un diàmetre inferior, de 90mm i amb un gramatge superior. La seva realització es fa seguint la norma TAPPI T 218 sp-97, i a diferència de les formetes es fan amb un Büchner i per succió, amb un muntatge igual que l'exposat en la figura 5.4.

El procés d'hiperentat de la pasta consisteix en la seva introducció en un cilindre metàl·lic tapat a la part inferior amb un tamís amb un pas de malla de 60 mesh (250µm). Durant un minut la pasta es rentada amb una mànega a pressió. Amb aquest procediment s'obté una pasta amb un valor de fibra inferior al 100% i pràcticament un 0% de càrregues i fins. El procés es pot veure en la figura 5.9.



Figura 5.9 Procés d'hiperentat

De les dues galetes es mesura la blancor R-457. La diferència de blancor serà deguda a l'aportació dels fins i de les càrregues. En principi, independentment del blanqueig realitzat, aquesta diferència ha de ser similar, sempre i quan els productes químics utilitzats no aportin un plus de blancor degut a les seves propietats físiques. Aquesta experiència permet

comparar d'una forma més eficaç l'acció dels blanqueigs sobre les molècules de la lignina, i especialment sobre els grups quinones.

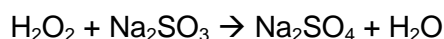
Es fan quatre galetes, dues normals i dues hiperentades. Per a cadascuna d'elles s'utilitzaran l'equivalent de 3,5 grams de pasta seca. Un cop acabades es pesen i es mesura la seva blancor.

5.4.2 Anàlisi de les aigües

De la pasta del blanqueig utilitzem 8 grams equivalents de fibra seca. Es reparteixen en dos vasos de precipitats de 500 ml, 4 grams en un i 4 en l'altre i s'hi introdueix l'aigua necessària fins assolir una consistència del 2%, és a dir 2 grams de pasta per cada 100 de dissolució. En aquestes condicions la massa de la dissolució serà de 200 grams.

Les dues dissolucions es barregen amb un agitador duran 5 minuts per tal d'aconseguir una suspensió el més homogènia possible. Les aigües d'una suspensió s'utilitzaran per a la determinació de la terbolesa, el potencial zeta, la mida dels col·loides i la demanda catiónica. L'altra mostra serveix per conèixer la demanda química d'oxigen de les aigües del blanqueig.

En l'apartat 5.4.1 s'ha comentat que un cop finalitzat el blanqueig s'extreu una mostra per conèixer la quantitat de H_2O_2 que encara és present en el sistema. Aquest producte és un reactiu que per la seva naturalesa oxidant pot emascarar els resultats de la DQO de les aigües i fer minvar els resultats en relació als reals. Per aquesta raó, la única diferència entre les dues mostres és que la destinada a la determinació de la DQO s'hi haurà d'introduir sulfat de sodi (Na_2SO_3) per tal d'eliminar el H_2O_2 i que no afecti a la mesura. Tal i com podem veure en la següent reacció el Na_2SO_3 reacciona amb el H_2O_2 per donar com a productes sulfat de sodi (Na_2SO_4) i aigua.



En l'annex B s'indiquen els càlculs necessaris i els principis teòrics a nivell reactiu per conèixer la quantitat de Na_2SO_3 a addicionar en funció de la quantitat de H_2O_2 residual. Un cop coneixem aquesta massa s'introdueix en la suspensió i s'agita durant 10 minuts. Posteriorment una quantitat d'aquesta dissolució és filtrada tal i com s'ha mostrat en la figura 5.4 i es determina la quantitat de H_2O_2 residual segons el mètode de l'annex B a partir de la

mostra recollida del kitasatos. En el cas que hi hagin encara traces de H_2O_2 s'ha de repetir el mateix procediment fins aconseguir eliminar el peròxid d'hidrogen en la seva totalitat.

La raó per separar els 8 grams de pasta seca en dues dissolucions, una per la DQO i l'altra per les altres anàlisi va sorgir a l'hora de dissenyar el procediment experimental. Es sospitava que la presència de Na_2SO_3 podia emascarar els resultats ja que la seva quantitat no és constant al llarg de tots els experiments, en dependre directament del H_2O_2 residual. Els ions SO_4^{2-} que es formen poden variar valors analítics com la demanda catiònica. Al mateix temps augmenta la conductivitat, fent disminuir la mida de la doble capa i acostant així el valor del potencial zeta a valors més pròxims a zero. Això fa augmentar la mida dels col·loides i per tant disminuir la terbolesa. Per comprovar aquesta hipòtesi s'han realitzat dos blanqueigs convencionals amb les següents característiques: 70°C, 2 hores, 1% NaOH, 2,5% Na_2SiO_3 , 3% H_2O_2 i 0,3% DTPA, i s'han analitzat les aigües del procés amb i sense la neutralització del H_2O_2 amb l'addició de Na_2SO_3 . Els resultats es presenten a continuació, en la taula 5.2.

	Amb Na_2SO_3	Sense Na_2SO_3
Terbolesa (NTU)	40,7	50
Demanda catiònica ($\mu eq/l$)	179	151
Potencial Zeta (mv)	-16,1	-19
Mida (nm)	397	301
Conductivitat (mS/cm)	4,139	0,612

Taula 5.2 Anàlisi de les aigües d'un blanqueig convencional amb i sense l'addició de Na_2SO_3

Es pot observar que l'addició de Na_2SO_3 té un efecte sobre les variables sotmeses a anàlisi. Aquest es podria obviar a l'hora de comparar els diferents experiments si s'afegís la mateixa massa de reactiu. No és així degut a que la quantitat varia en funció del peròxid d'hidrogen que s'ha de neutralitzar. Es decideix analitzar les aigües sense utilitzar Na_2SO_3 excepte per a la determinació de la DQO.

Quan es tenen les dues suspensions preparades per a l'anàlisi de cadascuna d'elles se n'extreu una mostra d'aigua mitjançant una filtració al buit com s'ha vist en la figura 5.4. Aquestes mostres contenen una gran quantitat de fins, fibres i càrregues, les quals no ens permeten analitzar les aigües a nivell col·loïdal. Per poder treballar cal eliminar aquestes partícules indesitjables a través d'una centrifugació durant 10 minuts i a 2000 rpm. L'aparell de centrifugació es pot veure en la figura 5.10.



Figura 5.10 Centrifugadora

A l'hora d'extreure la mostra s'ha de fer acuradament amb una xeringa per evitar prendre part de la substància del pòsit que s'ha generat amb la centrifugació. Es tenen dues mostres. La primera, on s'ha neutralitzat el H_2O_2 amb Na_2SO_3 , serveix per mesurar la DQO. A la segona, on no s'hi ha afegit el reactiu anterior, la terbolesa, la demanda catiònica, el potencial zeta i la mida dels col·loïdes. Part de la mostra de pasta a un 2% de consistència és utilitzada per a mesurar el potencial zeta de les fibres. S'afegeix aigua destil·lada a la mostra fins a tenir una consistència del 1% per poder analitzar-la per sistemes de potencial de flux de corrent.

A la figura 5.11 es mostra un diagrama on es poden veure tots els passos seguits a l'hora de realitzar cadascun dels experiments.

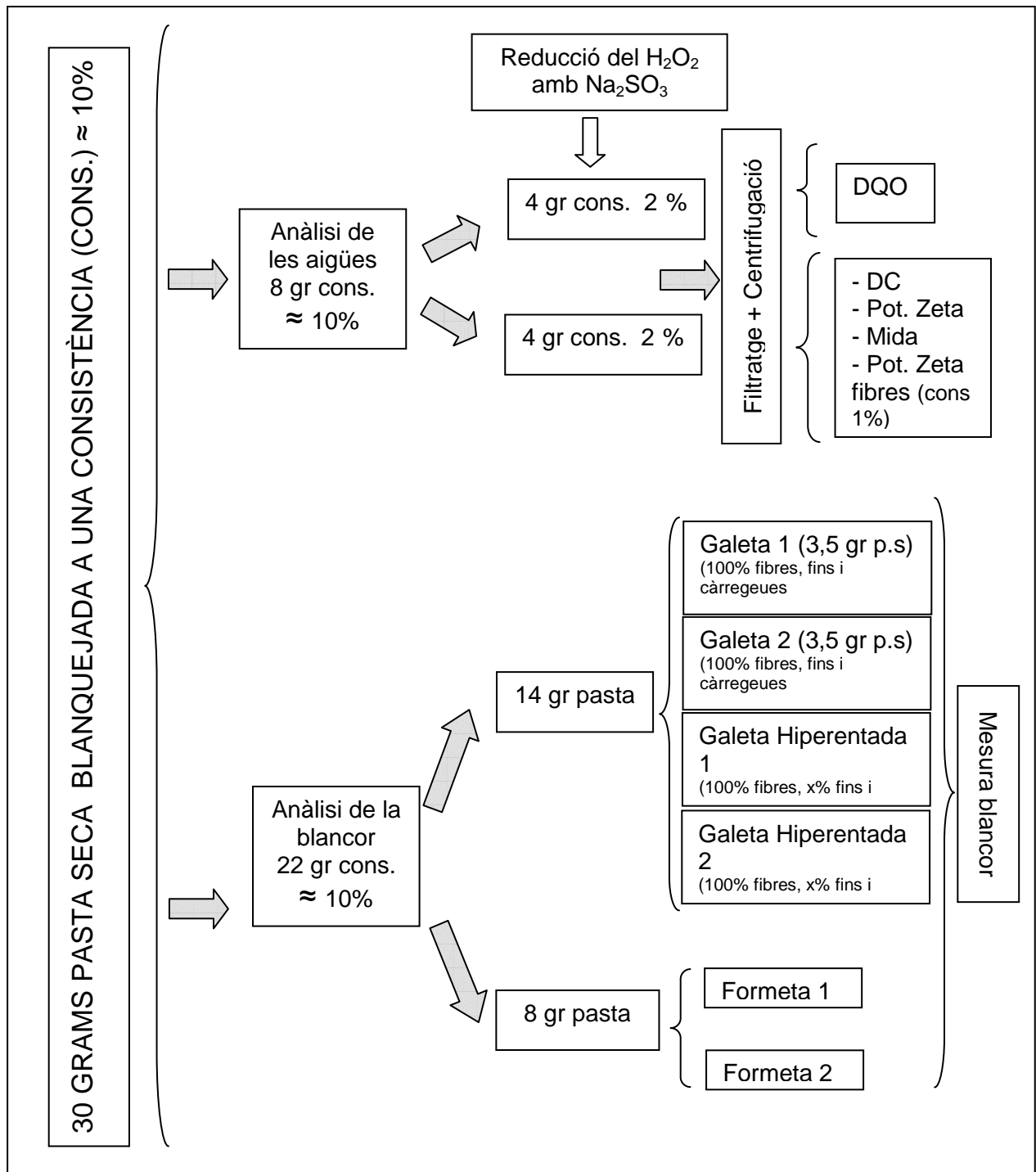


Figura 5.11 Diagrama dels experiments realitzats a partir de la pasta blanquejada

6 RESULTATS I DISCUSSIÓ

6 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Amb la informació prèviament presentada, la metodologia d'anàlisi i el material necessari els resultats obtinguts poden ser discutits.

L'objectiu de l'estudi es basa en determinar si els reactius sotmesos a anàlisi poden obtenir valor de blancor similars o superiors als d'un blanqueig convencional, millorant la qualitat de les aigües. El primer pas consisteix en realitzar un blanqueig convencional. Com s'ha comentat en l'apartat 5.2 les condicions per l'entorn i els diferents reactius químics són els següents: 30 grams de pasta seca a una consistència del 10% a 70°C i durant dues hores, 1% NaOH, 3% de H₂O₂, 2,5% de Na₂SiO₃ estàndard (STD) i 0,3% de DTPA. El resultats de les variables sotmeses a estudi serviran com a referència a l'hora de comparar i avaluar els blanqueigs proposats. En les figures 6.1 i 6.2 es presenten els resultats.

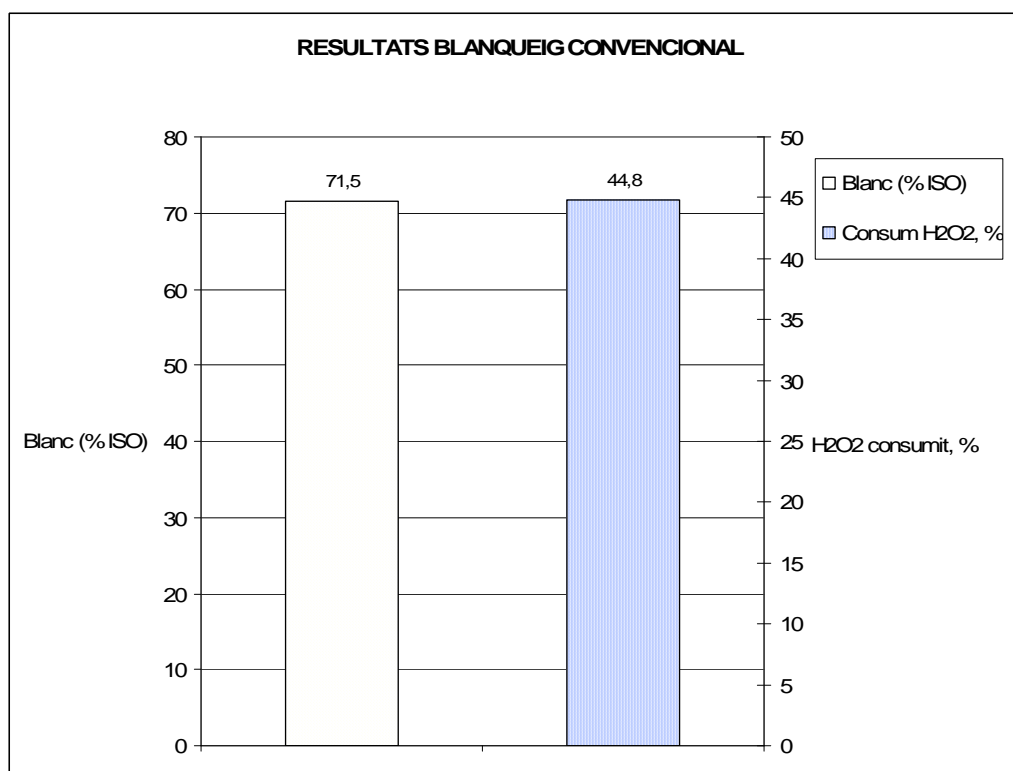


Figura 6.1. Resultats blanqueig de referència. Blanc (%ISO) i consum H₂O₂(%)

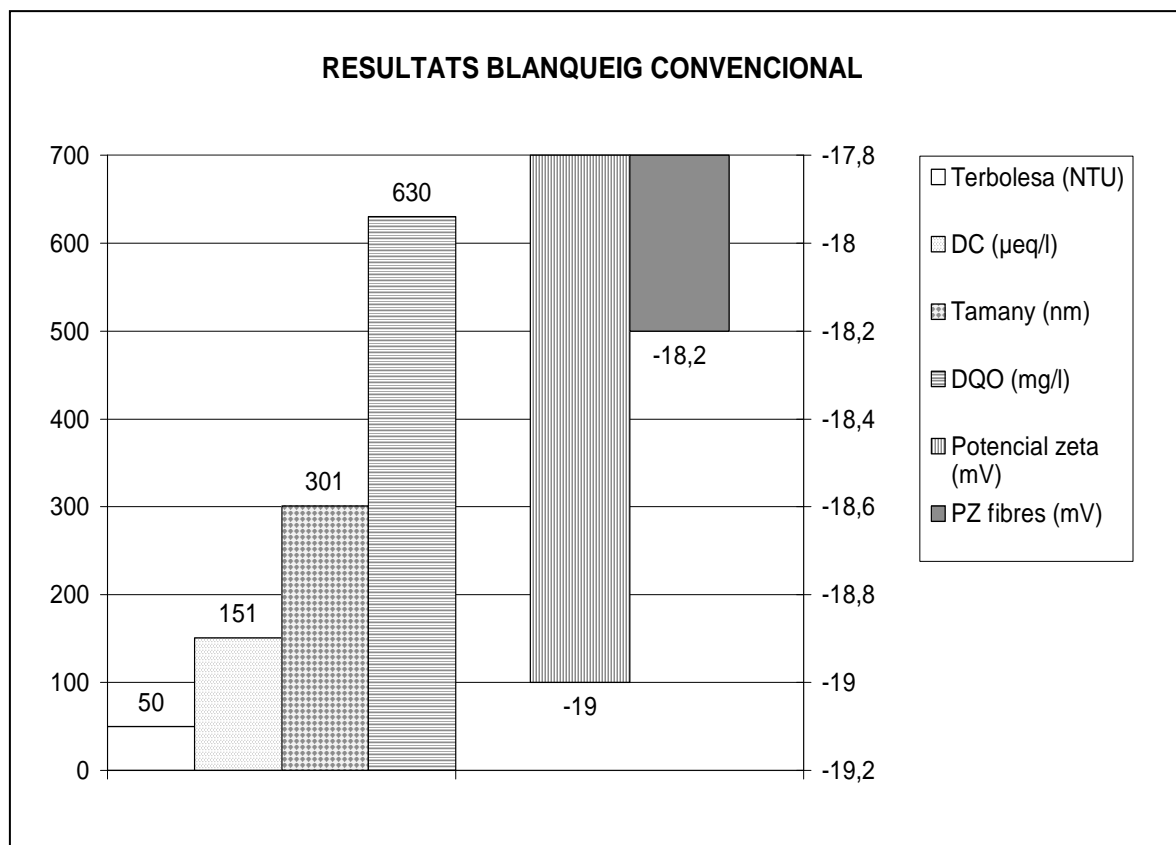


Figura 6.2. Resultats blanqueig de referència. Terbolesa, DC, Mida, DQO, PZ i PZ fibres

Els resultats utilitzats com a referència són els que es mostren en la taula 6.1:

	Blanc (%ISO)	Consum H ₂ O ₂ (%)	Terbolesa (NTU)	DC (µeq/l)	Mida (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)	PZ fibres (mV)
Blanqueig de referència	71,5	44,8	50	151	301	630	-19	-18,2

Taula 6.1 Resultats de les variables sotmeses a anàlisi del blanqueig convencional o de referència

6.1 Blanqueig amb silicats modificats

A continuació es presenten les diferents experiències realitzades amb els silicats modificats sotmesos a estudi i els resultats obtinguts.

6.1.1 Caracterització dels silicats modificats

Com s'ha comentat en els apartats anteriors, les característiques que influeixen en les propietats d'un Na_2SiO_3 són la seva alcalinitat i el ratio molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. L'alcalinitat es determina amb una valoració àcid-base, la realització de la qual i els diferents resultats obtinguts s'inclouen en l'annex C. El ratio molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ i altres paràmetres són facilitats pel fabricant en els fulls d'especificacions o resultats d'anàlisi que s'adjunten en l'annex D. En la taula 6.2 s'observen les alcalinitats i els ratios molars $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dels silicats analitzats.

Nom	Fabricant	Abreviació	Alcalinitat	Ratio molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	% massa SiO_2	% massa Na_2O
Inosil Na-3802	VanBaerle	STD	0,096	3,5	27,8	9,3
Apsil AS 04	PQ Europe	S1	0,148	2,05	27,5	12,7
Apsil AS 07 N	PQ Europe	S2	0,167	2	27,5	13,85
Apsil Super	PQ Europe	S3	0,184	1,75	25,4	16,2
Inoplex 160	VanBaerle	S4	0,175	2	-	-
Inoplex 160 +1% binding	VanBaerle	S5	0,175	2	-	-

Taula 6.2 Característiques dels Na_2SiO_3 utilitzats

D'aquesta taula se'n poden extreure dues conclusions. La primera ens mostra que per tal de modificar l'alcalinitat del Na_2SiO_3 s'augmenta principalment la quantitat de Na_2O . Vegi's que el silicat STD, de menor alcalinitat, conté un 9,3% en massa de Na_2O , mentre que el S3, el de major alcalinitat, un 16,2% de la seva massa és del compost en qüestió. Per contra, el percentatge de SiO_2 és pràcticament igual.

Els Na_2SiO_3 varien el % en massa del SiO_2 , però en relació al Na_2O aquestes variacions es poden considerar pràcticament nul·les i demostren que la quantitat de Na_2O present en el silicat és la principal responsable de l'alcalinitat d'aquest. D'aquí es desprèn el que es mostra en la figura 6.3, una disminució en el ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ del silicat suposa un augment de la seva alcalinitat.

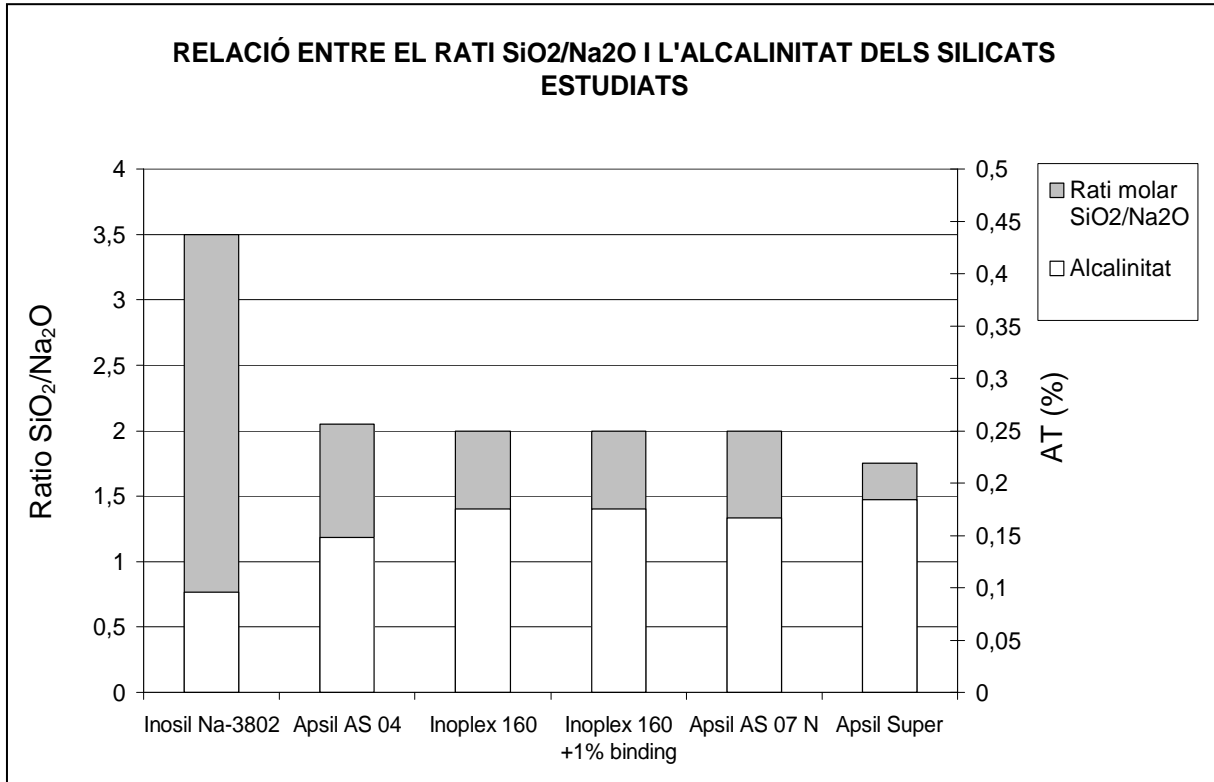


Figura 6.3 Relació entre l'alcalinitat i el ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dels Na_2SiO_3 estudiats

6.1.2 Comparació del comportament dels diferents Na_2SiO_3

En el punt 3.4, i més concretament en la figura 3.11, hem vist que existeixen diferents espècies de silicat en funció de la concentració de SiO_2 i del pH i que aquestes poden afectar d'una manera o altra els resultats del blanqueig. Els Na_2SiO_3 amb els què treballem presenten diferents valors en els seus ratios $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, dins d'un rang comprès entre 1,75 i 3,5. Gràcies a aquesta variació, treballant a la mateixa alcalinitat total però amb silicats diferents, s'obtenen valors de pH i de concentració de sílice diferents que influeixen en les espècies de silicat inicials. Per poder analitzar millor el comportament dels diferents silicats hem de mirar de treballar amb un rang ampli de concentracions de sílice i AT. Per aquest motiu s'ha optat per fer blanqueigs utilitzant únicament silicats com a font alcalina, a diferents valors d'alcalinitat compresos des de 0 fins a 1,24 (valor del blanqueig de referència).

Els silicats utilitzats han estat el STD, l'S1 i el S3, ja que són els que presenten uns valors en el seu ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ més distants, com s'ha vist en la taula 6.2. Tant els silicats S2, S4 com S5 tenen el mateix ratio, 2, el qual és molt pròxim al valor de 2,05 del S1, i per aquest motiu s'han obviat en aquest punt. No obstant, aquests silicats són analitzats més endavant per veure si presenten un comportament similar al del S1. Les condicions dels experiments realitzats amb aquests silicats es mostren en la taula 6.3

Condicions pel blanqueig amb diferents Na_2SiO_3	
Temperatura (°C)	70
Consistència (%)	10
Temps (h)	2
Na_2SiO_3 STD, S1, S3 (%) AT $\rightarrow 0 \div 1,24$	STD $\rightarrow (0 \div 12,91)$ S1 $\rightarrow (0 \div 8,37)$ S3 $\rightarrow (0 \div 6,73)$
NaOH (%)	0
DTPA (%)	0,3
H ₂ O ₂ (%)	3

Taula 6.3 Condicions dels diferents blanqueigs amb silicats modificats

6.1.2.1 Avaluació de la blancor i del consum de peròxid d'hidrogen

Els resultats de blancor i de consum de H_2O_2 són presentats a continuació, en la figura 6.4.

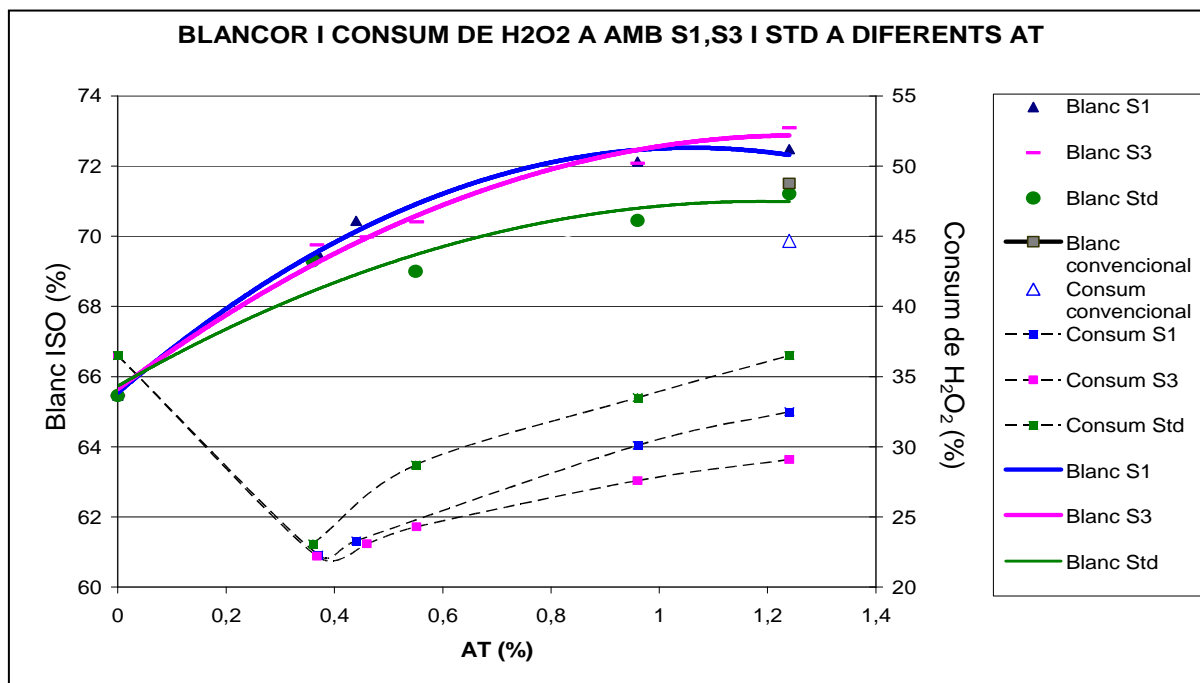


Figura 6.4 Blancor i consum de H_2O_2 variant l'AT amb els silicats STD, S1 i S3 a diferents %

Es pot observar que per valors d'alcalinitat baixos els resultats, tant en blancor com amb consum de H_2O_2 , són molt similars, independentment del silicat utilitzat. En augmentar la quantitat de silicat, i paral·lelament incrementar l'alcalinitat del blanqueig, les diferències en els resultats, en funció del tipus de reactiu usat, es fan més significatives. Els resultats dels S1 i S3, i molt especialment els d'aquest últim, són molt interessants. Augmenta substancialment la blancor en relació al blanqueig convencional: passem d'una blancor de 71,5 punts a una entorn els 73, al mateix temps que l'estabilització del H_2O_2 és molt important. El silicat STD presenta un comportament molt distant al dels anteriors. El valor de blancor per una AT de 1,24 és de 71,2 punts, valor similar al del blanqueig de referència. El valor del consum de H_2O_2 està per sobre els altres silicats, però és inferior al del blanqueig convencional. Tot i així els valors de blancor són similars a aquest. Una possible explicació podria basar-se en cinètiques de reacció diferents.

Sembla que el ratio molar del Na_2SiO_3 pot influir en l'estabilització del H_2O_2 i en la blancor, ja que el S1, amb ratio 1,75, presenta un millor comportament que el silicat STD, amb un ratio

de 3,5. Aquest últim, per valors iguals d'AT, aporta el doble de mols de SiO_2 , el qual pot fer variar l'espècie de silicat al inici del blanqueig. Per analitzar la seva influència en la figura 6.5 s'ha pres una part del diagrama pH-concentració de la figura 3.11 i s'hi ha sobreposat els valors per a cadascun dels blanqueigs realitzats amb aquests silicats.

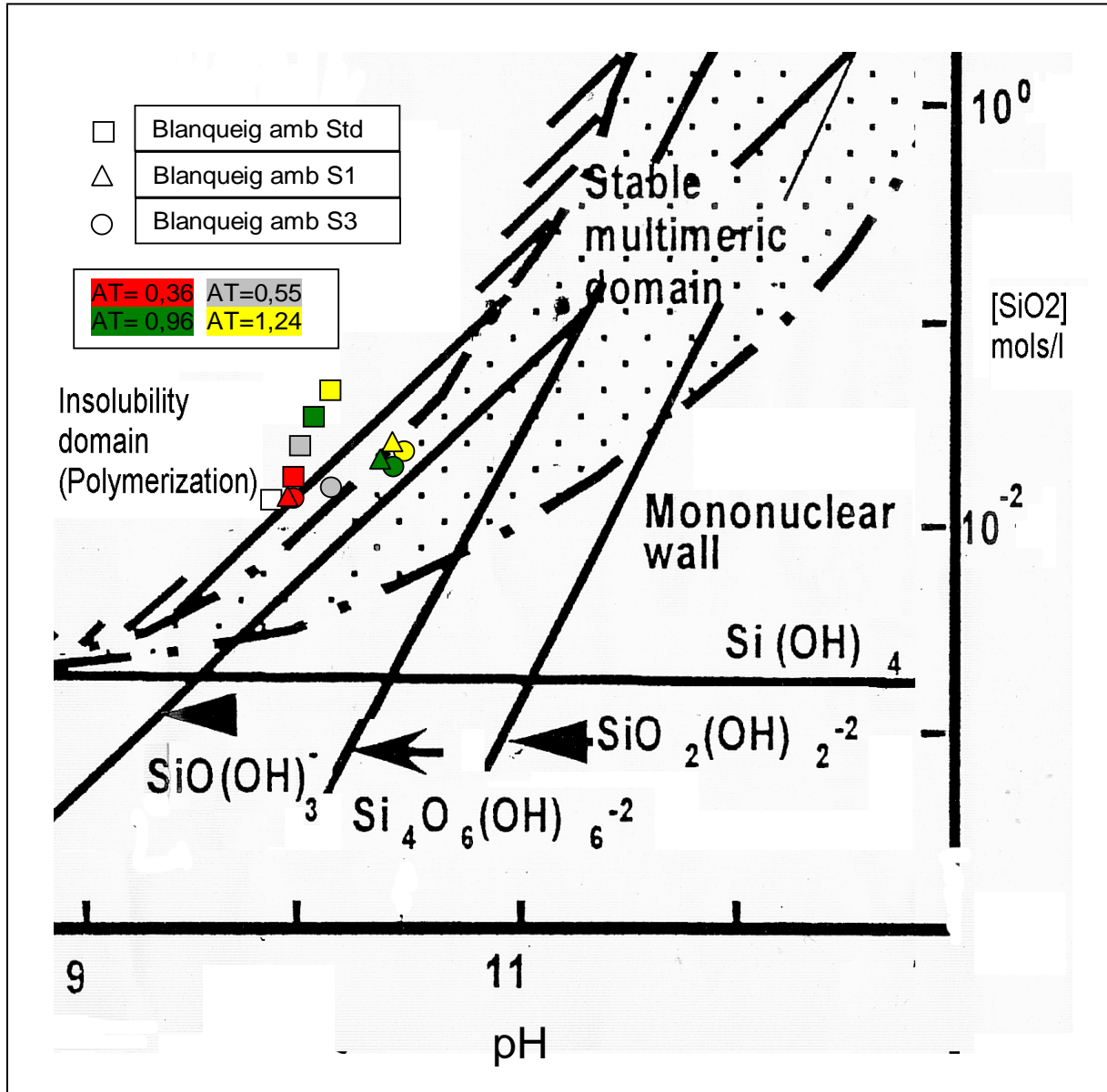


Figura 6.5 Superposició dels valors inicials de pH i $[\text{SiO}_2]$ sobre el diagrama pH-concentració d'espècies de silicats per blanqueigs a diferents AT, únicament amb els Na_2SiO_3 STD, S1 i S3 utilitzats independentment.

Quan treballem a AT baixes els valors de pH i les concentracions de sílice són molt similars sigui quin sigui el Na_2SiO_3 utilitzat, fet que suposa que el blanqueig s'iniciï amb la mateixa espècie de silicat. A mesura que augmenta l'alcalinitat dels blanqueigs amb silicat STD els punts es desplacen únicament dins del domini insoluble on els polisilicats són inestables i

comencen a polimeritzar ràpidament. Els silicats S1 i S3 per valors d'AT de 0,96 i 1,24 tenen punts en el domini multimèric estable. En la figura 6.4 els valors dels consums de H_2O_2 són més baixos pels silicats S1 i S3 que en el STD per valors d'AT de 1,24. Sembla lògic afirmar que començar el blanqueig en el domini multimèric estable comporta una millor estabilització del H_2O_2 i consegüentment un augment de la blancor que fer-ho en el domini insoluble.

A un valor d'AT de 1,24 pels silicats S1 i S3 els valors de blancor i d'estabilització del H_2O_2 són millors en el S3 que en el S1. La raó podria ser per una major concentració de $SiO(OH)_3^-$, espècie que a priori tindria un millor comportament el aquest tipus de blanqueigs.

El pH del blanqueig es redueix progressivament fins arribar a valors pròxims a 7. Això suposa que els blanqueigs sempre acabaran en el domini insoluble. No obstant, vistos els resultats presentats, sembla que el grau d'estabilització del H_2O_2 depèn en una mesura important de l'espècie de silicat present en el inici del blanqueig.

Els valors de blancor a una AT igual que a la d'un blanqueig convencional amb el silicat S3 han estat molt superiors. Per comprovar que l'augment de la blancor sigui degut a un canvi en l'estructura molecular de la lignina, i no a la blancor inherent dels reactius o dels peroxosilicats que segons Kutney (1984) es formen al llarg del blanqueig i aporten un extra de blancor gràcies a la seva pròpia aparença, es fan galetes normals i hiperentades i es mesura la seva blancor. En la figura 6.6 es mostren els resultats.

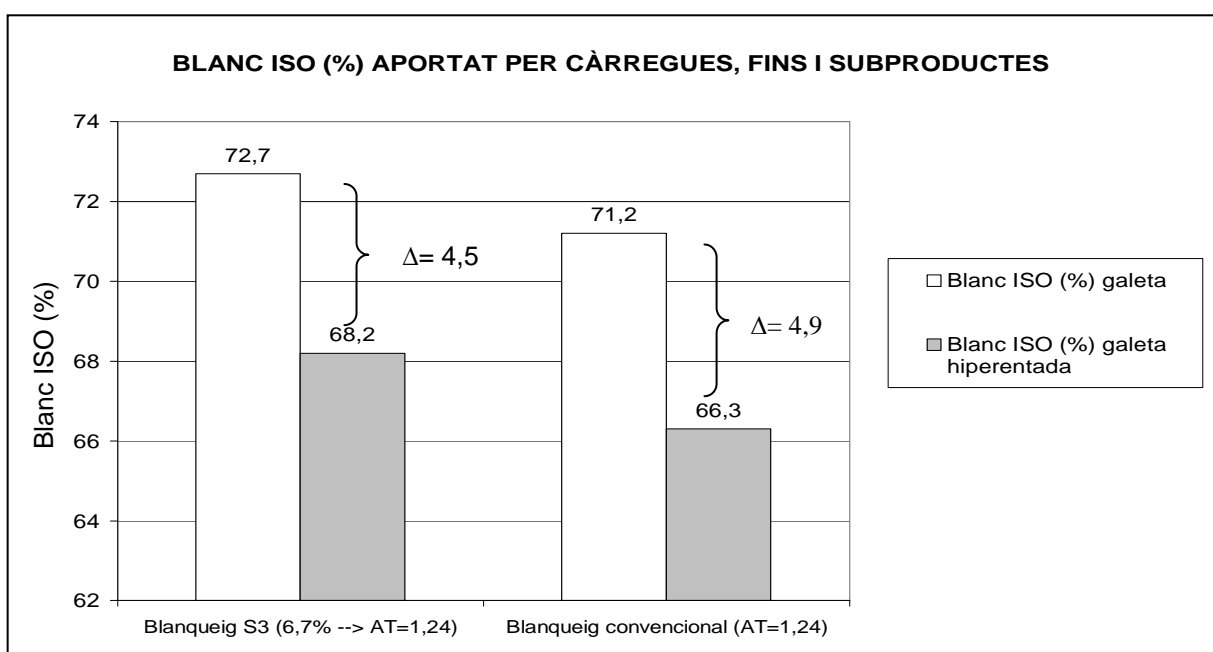


Figura 6.6 Diferència de blancor ISO (%) entre galetes i galetes hiperentades

Si comparem la blancor aportada per fins, càrregues i subproductes dels dos blanqueigs, la qual és la diferència entre els blanc de la galeta i de la galeta hiperentada, s'observa que no existeix una diferència apreciable. Això implica que tant els propis reactius com els possibles peroxosilicats que es formen al llarg del procés segons Kutney (1984) no aporten cap extra de blancor en el blanqueig realitzat únicament amb Na_2SiO_3 com a font alcalina. També suposa que el guany de blancor experimentat en aquest blanqueig en relació al convencional (uns 1,5 punts) és degut únicament en canvis en l'estructura molecular de la lignina, concentrats en la reducció dels grups cromòfors quinones.

6.1.2.2 Avaluació de la concentració col·loïdal, la DC i la DQO

És interessant comparar totes les variables sotmeses a anàlisi per valorar la possible substitució d'un blanqueig per l'altre a nivell industrial, especialment analitzant la DQO, la DC i la concentració col·loïdal. Els resultats es mostren en la taula 6.4.

	AT	Blanc	Consum	Terbolesa	DC	Mida	DQO	PZ	PZ fibres
	(%)	(%ISO)	H_2O_2 (%)	(NTU)	($\mu\text{eq/l}$)	(nm)	(mg/l)	(mV)	(mV)
Blanqueig de referència	1,24	71,5	44,8	50	151	301	630	-19	-18,2
Blanqueig S3 6,73%	1,24	73,1	29,1	58	258	280	645	-19,4	-18,6

Taula 6.4. Relació de resultats del blanqueig convencional i amb el S3 a una AT de 1,24

L'augment de la blancor és molt important, entorn 1,5 punts, degut bàsicament a una millor estabilització del H_2O_2 , en part previsible per un augment considerable en la quantitat de Na_2SiO_3 i per una millor captació dels cations metàl·lics. El principal inconvenient rau en l'excés de DC i l'augment en la terbolesa, el qual suposa un augment de la matèria col·loïdal del sistema, ja que la mida del col·loide es pot considerar pràcticament igual en els dos casos. En aquestes circumstàncies es donen dos problemes: un consum excessiu de les poliamines causant una disminució de la retenció que afecta clarament al producte final, i un augment de la matèria col·loïdal que augmenta la probabilitat de generar dipòsits.

Un augment de la quantitat de Na_2SiO_3 causa un increment de la DC i de la substància col·loïdal del sistema. Per veure el seu abast en la figura 6.7 es poden veure les diferents

DC en funció de les diferents alcalinitats. Per una banda s'ha utilitzat el S3 de ratio 1,75 com a única font alcalina, mantenint tots els altres paràmetres del blanqueig constants. S'ha fet el mateix amb el silicat STD, de ratio 3,5. Finalment s'ha blanquejat amb un 2,5% de silicat STD i s'han anat afegint diferents percentatges de NaOH.

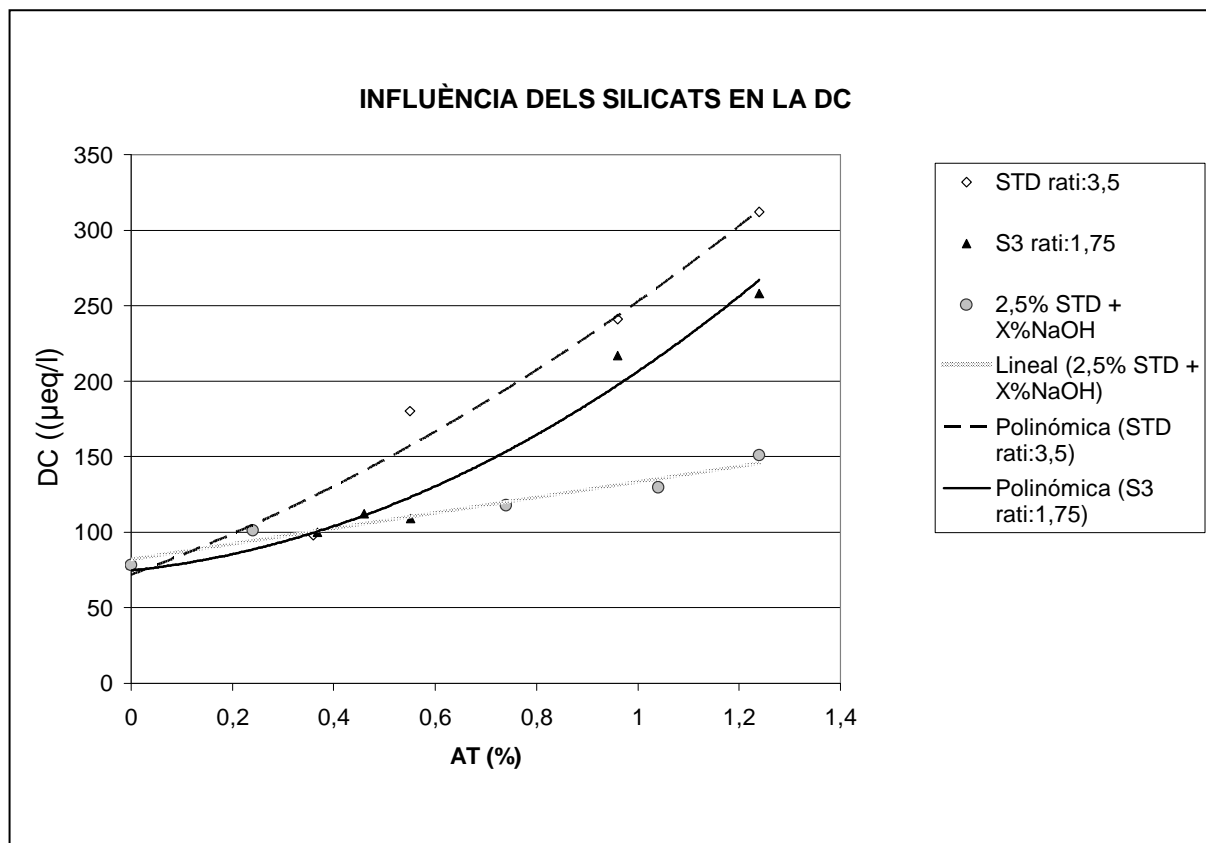


Figura 6.7 Influència del Na_2SiO_3 en la demanda catònica de les aigües

Per valors elevats d'AT es nota que la DC augmenta substancialment quan la única font alcalina és un Na_2SiO_3 , mentre que utilitzant un alt percentatge de NaOH i una petita quantitat de Na_2SiO_3 el valor de DC és significativament més baix. D'aquesta gràfica se n'extreu que el silicat de sodi actua com un important generador de DC.

Comparant els dos silicats analitzats es veu que existeix una diferència en relació a la seva demanda catònica. A partir dels valors característics del STD i el S3 que s'han presentat en la taula 6.2 es poden calcular la concentració de SiO_2 present en un blanqueig amb una AT de 1,24 per cadascun dels dos Na_2SiO_3 , tal i com es desenvolupa a continuació:

a) Silicat STD (ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3,5$)

$$\frac{30 \text{ gr, pasta}}{0,27 \text{ l.H}_2\text{O}} \cdot \frac{1,24 \text{ grNaOH}}{100} \cdot \frac{1 \text{ gr.Std}}{0,096 \text{ gr.NaOH}} \cdot \frac{27,8 \text{ grSiO}_2}{100 \text{ grStd}} \cdot \frac{1 \text{ molSiO}_2}{60 \text{ grSiO}_2} = 0,067 \text{ M}$$

b) Silicat S3 (ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,75$)

$$\frac{30 \text{ gr, pasta}}{0,27 \text{ l.H}_2\text{O}} \cdot \frac{1,24 \text{ grNaOH}}{100} \cdot \frac{1 \text{ gr.Std}}{0,184 \text{ gr.NaOH}} \cdot \frac{25,4 \text{ grSiO}_2}{100 \text{ grStd}} \cdot \frac{1 \text{ molSiO}_2}{60 \text{ grSiO}_2} = 0,032 \text{ M}$$

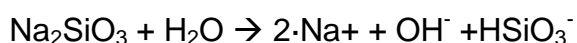
En la taula 6.5 es presenta un compendi de diferents variables dels blanqueigs amb els silicats S3 i STD, a una alcalinitat total de 1,24, per donar una possible explicació a les diferències de DC.

	AT	Ratio	[SiO ₂]	Consum	DC
	(%)	SiO ₂ /Na ₂ O	(mols/l)	H ₂ O ₂ (%)	(µeq/l)
Blanqueig S1 12,91%	1,24	3,5	0,067	44,8	312
Blanqueig S3 6,73%	1,24	1,75	0,032	29,1	258

Taula 6.5 Valors pels blanqueigs amb S3 i STD a una AT de 1,24

S'observa una diferència important en la DC, entorn el 20%. Considerant que s'està treballant a la mateixa AT el paràmetre d'entrada que difereix més d'un blanqueig a l'altre és la quantitat de SiO₂, la qual està relacionada amb el ratio SiO₂/Na₂O del Na₂SiO₃ utilitzat. Quan treballem a la mateixa AT, és millor utilitzar un silicat amb un ratio menor si es vol tenir un millor valor de DC ja que la quantitat de sílice disminueix al mateix temps que ho fa la demanda catiònica del sistema.

Si recuperem la reacció presentada a la figura 3.12, podem veure que quan es dilueix Na₂SiO₃ en aigua s'obtenen hidroxils, cations de sodi i anions bisilicats.



Els OH⁻ són consumits en el blanqueig i els Na⁺ són absorbits pels grups carboxils ionitzats de la cel·lulosa. Es pot considerar que la única espècie carregada amb un efecte important

sobre la demanda és l'anió HSiO_3^- , la qual existeix en un major grau quan el ratio del silicat utilitzat és major, ja que la quantitat de SiO_2 aportat és superior.

La DQO és l'altra variable important a analitzar pel que fa referència a la qualitat de les aigües. En la figura 6.8 es pot veure aquest paràmetre en funció de l'alcalinitat total del blanqueig i del Na_2SiO_3 utilitzat.

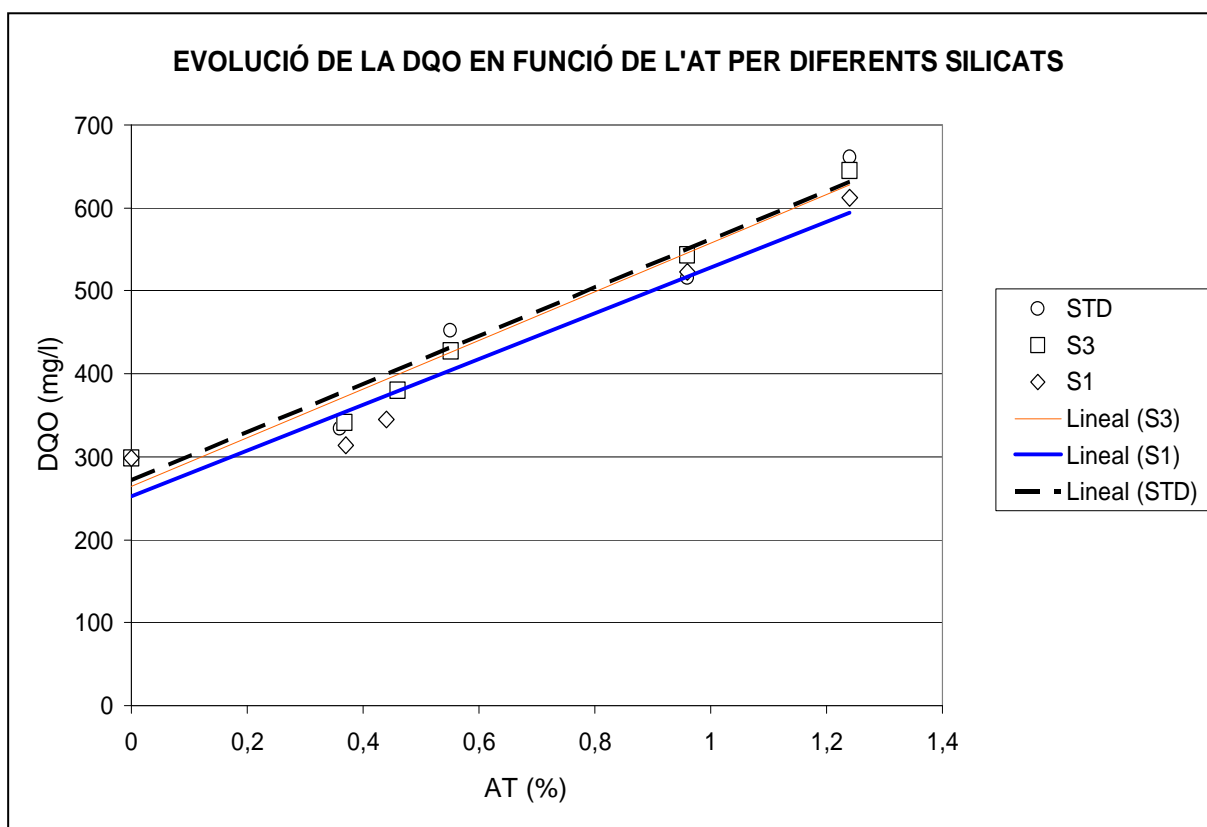


Figura 6.8 Variació de la DQO en funció de l'AT del blanqueig amb els Na_2SiO_3 STD, S1 i S3

De la gràfica anterior se n'extreu que l'evolució de la DQO és independent del Na_2SiO_3 utilitzat i que aquesta està relacionada de forma directament proporcional amb l'AT del blanqueig. Malgrat que la tendència de la DQO pel Na_2SiO_3 S1 és lleugerament inferior als altres és pot considerar una variació insignificant, en part justificable per la poca estabilitat en la repetició de mesures de l'espectrofotòmetre.

6.1.3 Comportament dels silicats combinats amb hidròxid de sodi

En l'apartat anterior s'ha demostrat que utilitzar Na_2SiO_3 amb un baix ratio molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, com a única font alcalina comporta un augment de la blancor important i uns valors de DQO

pràcticament iguals en relació als d'un blanqueig convencional. Aquests bons resultats, que en un principi podrien suposar una millora substancial en els processos de blanqueig de la TMP, es veuen clarament contrarestats per l'augment de la demanda catiònica i de la concentració col·loïdal que suposa treballar amb una elevada quantitat de Na_2SiO_3 , incrementant les possibilitats de generar stickies secundaris en el sistema.

Una de les possibles solucions podria ser blanquejar amb petites dosis de Na_2SiO_3 i amb NaOH. Per aquest motiu, i a fi de comparar els dos casos més extrems, s'han fet diferents blanqueigs amb els silicats STD i S3. En cada blanqueig la quantitat per ambdós Na_2SiO_3 ha restat immòbil (2,5%), mentre s'han anat modificant les quantitats de NaOH. En la taula 6.6 es poden observar les condicions experimentals.

Condicions pel blanqueig combinant els silicats STD i S3 amb NaOH	
Temperatura (°C)	70
Consistència (%)	10
Temps (h)	2
Na_2SiO_3 STD o S3 (%)	2,5
NaOH (%)	0÷1
DTPA (%)	0,3
H_2O_2 (%)	3

Taula 6.6 Condicions experimentals dels blanqueigs combinant diferents Na_2SiO_3 i NaOH

6.1.3.1 Avaluació de la blancor i del consum de peròxid d'hidrogen

A continuació, en la figura 6.9, es presenta l'evolució de la blancor i del consum de peròxid en funció de l'AT, per a cadascun dels diferents experiments realitzats.

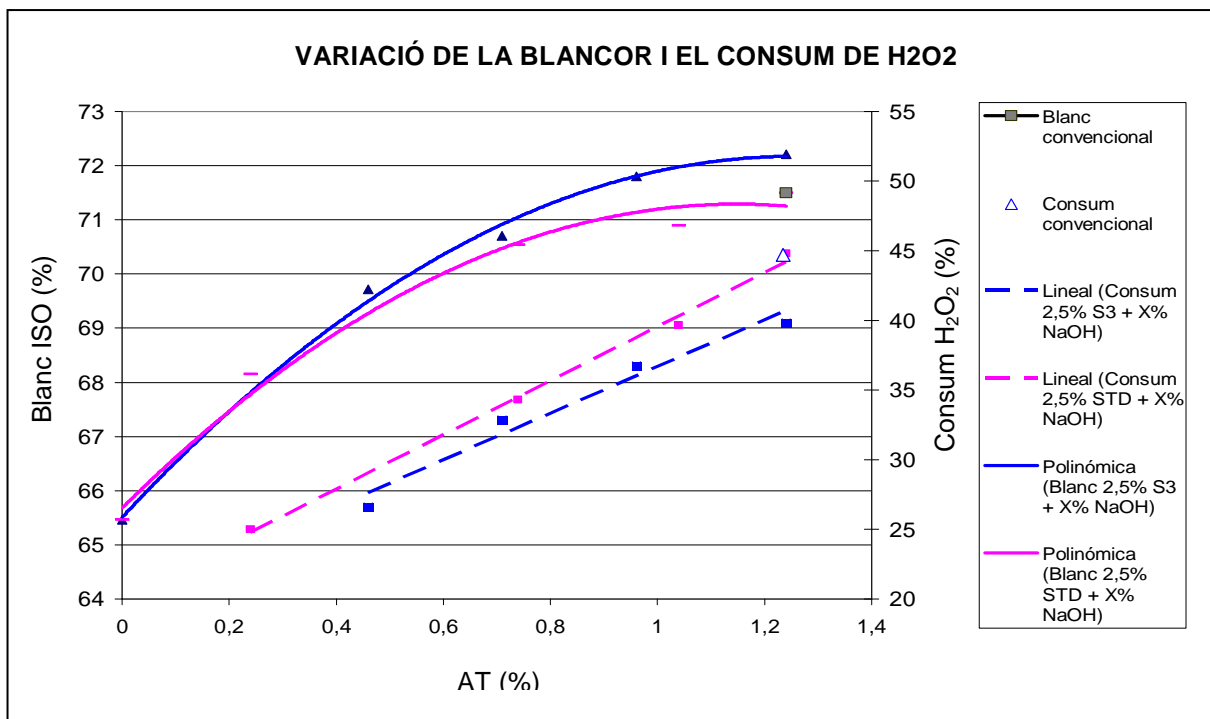


Figura 6.9 Evolució del blanc ISO i del consum de H₂O₂ combinant NaOH i diferents Na₂SiO₃

La quantitat de Na₂SiO₃ es manté constant en tots els experiments, amb un percentatge del 2,5% en relació a la massa de pasta. A mesura que s'afegeix una quantitat major de NaOH les diferències en el comportament dels dos silicats es fa més important. Utilitzant el silicat S3 i a mesura que s'afegeix més NaOH s'obté una millor estabilització del H₂O₂ i consegüentment un guany important en la blancor en comparació amb el silicat STD.

Per analitzar els resultats en la taula 6.7 es presenten els resultats de dos blanqueigs. Per una banda un 2,5% de silicat STD amb un 1% de NaOH, és a dir, un blanqueig convencional. Per l'altra un 2,5% de silicat S3 amb un 0,77% de NaOH. Ambdós blanqueigs presenten una AT de 1,24.

	AT (%)	Blanc (%ISO)	Cons. H ₂ O ₂ (%)	Terb. (NTU)	DC (µeq/l)	Mida (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)	PZ fib. (mV)
2,5% STD+1% NaOH	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 6.7 Resultats blanqueigs convencional i 2,5% silicat STD + 0,77% NaOH

La qualitat de les aigües és similar pels dos blanqueigs. La diferència principal es troba en els resultats referents a la blancor i a l'estabilització del H_2O_2 . Aquesta diferència pot ser deguda a les diferents espècies de silicat que es formen al llarg del blanqueig. Per analitzar-ho s'han superposat els valors inicials del pH i concentració de SiO_2 en el diagrama presentat en la figura 3.11. Els resultats es presenten en la figura 6.10.

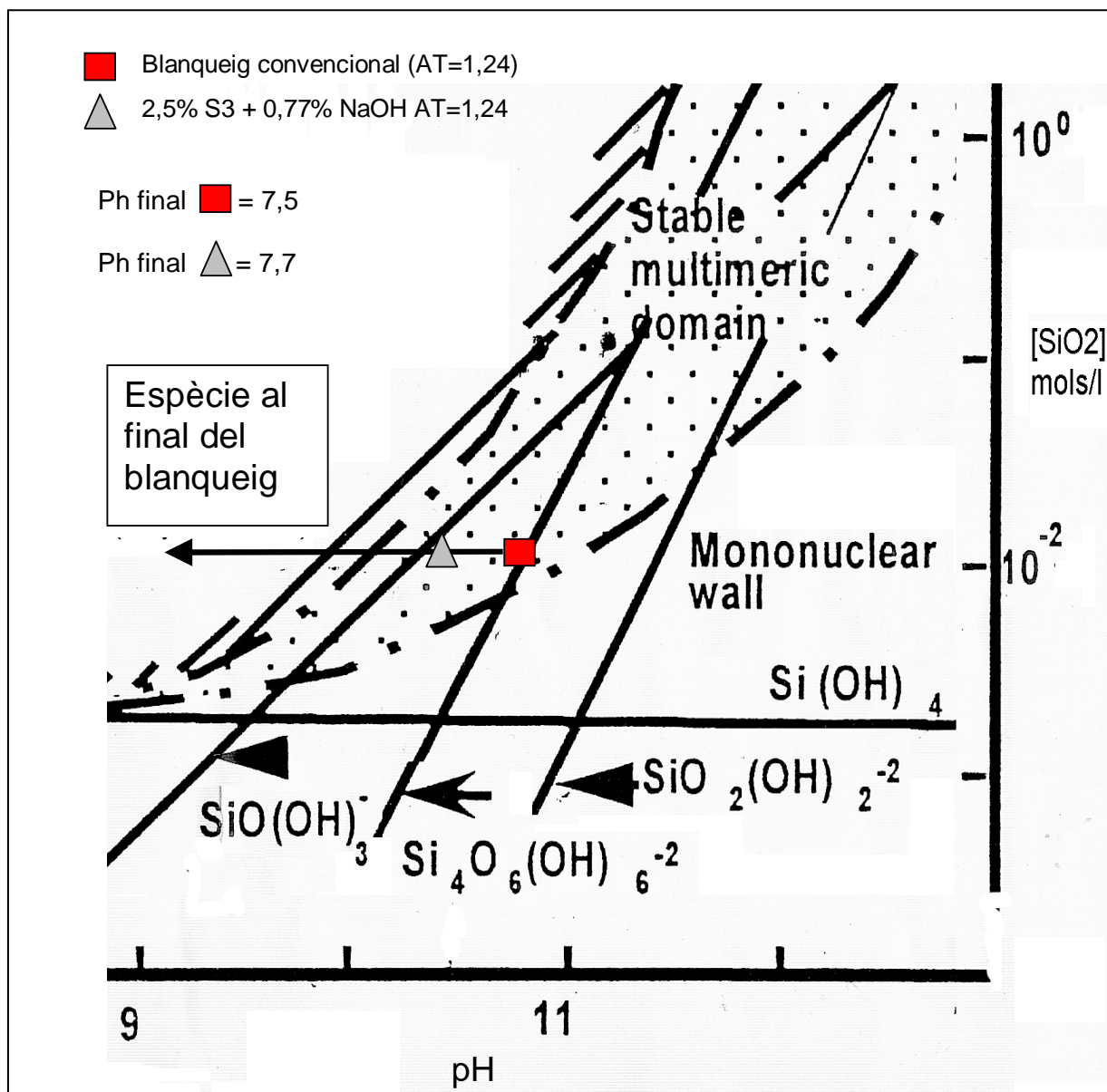


Figura 6.10. Espècies de silicat al inici del blanqueig convencional i del 25,% S3+ 0,77%NaOH

Els dos blanqueigs inicialment contenen espècies de silicat en el domini multimèric, el qual s'ha demostrat que aporta una millor estabilització del H_2O_2 que iniciar el procés en el domini insoluble. Com que ambdós blanqueigs contenen la mateixa quantitat de SiO_2 potencialment tenen la mateixa capacitat per capturar cations metàl·lics. No obstant, blanquejar amb el S3 presenta un millor comportament que amb el STD.

Al llarg del blanqueig les espècies de silicats van variant fins entrar en el domini insoluble, ja que la quantitat de sílice roman constant però el pH va disminuint a causa del consum dels OH^- . Una teoria podria ser que aquella espècie que es mantingués més temps en el domini multimèric estable al llarg del blanqueig presenti un millor comportament a l'hora d'estabilitzar el H_2O_2 i a incrementar la blancor. Per tal de veure-ho s'ha mesurat el pH al llarg de tot el blanqueig dels dos casos sotmesos a estudi. Els resultats es presenten en la figura 6.11.

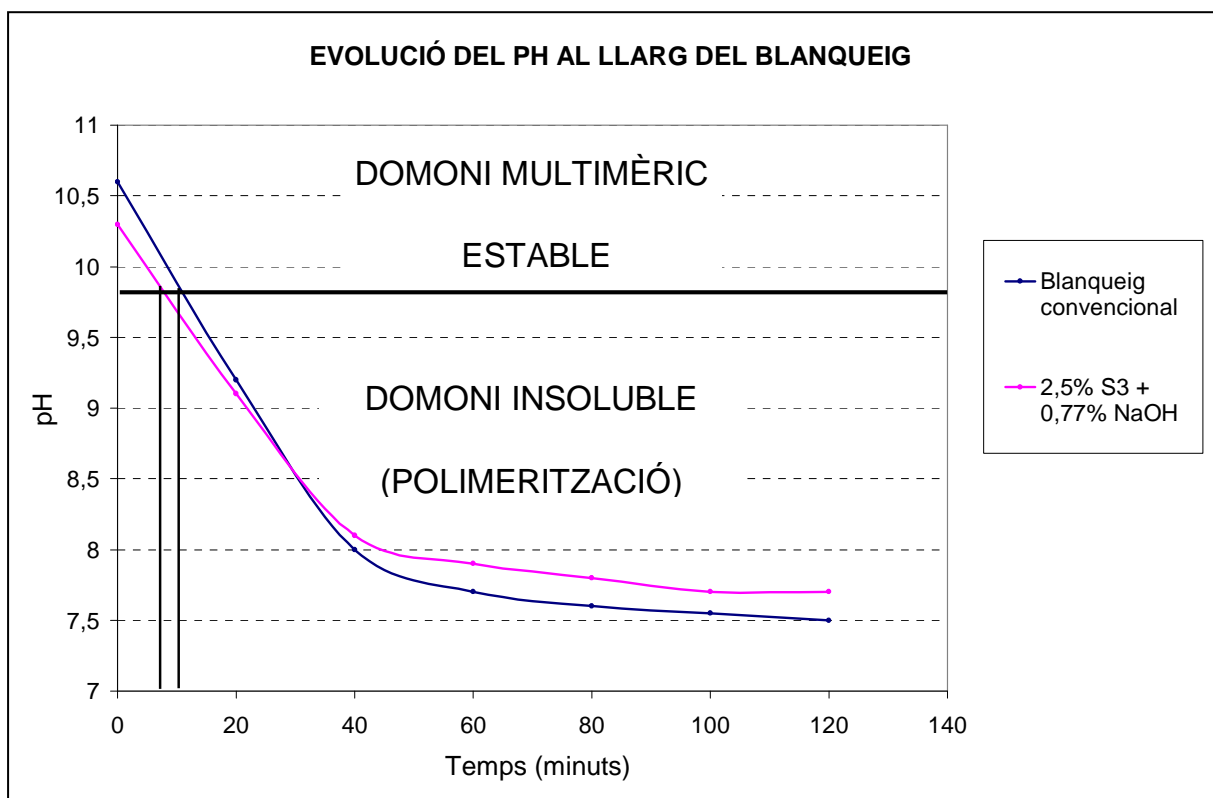


Figura 6.11 Evolució del pH al llarg del blanqueigs sotmesos a estudi amb una $[\text{SiO}_2]$ de 0,012 M

S'observa que el blanqueig amb uns millors resultats d'estabilització i de blancor, el que utilitza un 2,5% de S3, està menys temps en el domini multimèric estable, és a dir que restar més temps en aquesta zona no millora els resultats. Això també demostra que la captació dels cations metàl·lics és més important en les fases inicials del blanqueig.

Una altra possibilitat és pensar que l'espècie $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ és més efectiva que la $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$, ja que el blanqueig que s'inicia amb un alt percentatge d'aquesta presenta una millor estabilització que el blanqueig convencional, que pràcticament conté només $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$. No obstant, sembla poc probable, perquè mirant l'evolució del pH es pot dir que passa d'una espècie a una altra en poc més de 5 minuts.

Sembla més probable pensar que és degut a una reducció important del pH inicial, aconseguint mantenint en el domini multimèric estable en el inici del blanqueig. En el blanqueig convencional el pH és de 10,6, mentre que en el que utilitza un 2,5% de S3 i 0,77% de NaOH és de 10,3. El fet d'haver d'utilitzar una quantitat menor de NaOH (0,77% en substitució d'un 1%) ajuda a reduir el pH inicial, gràcies a l'efecte tampó del Na_2SiO_3 . Aquesta reducció de pH important disminueix la capacitat catalítica dels cations metàl·lics en la descomposició del H_2O_2 , tal i com s'ha descrit en l'apartat 3.2.1.2 de la present memòria. En les figures del mateix apartat (figures 3.5, 3.6 i 3.7) es pot observar la important variació en la descomposició de H_2O_2 que s'experimenta en passar d'un pH de 10,3 a un de 10,6. En la figura 6.12 es presenten els valors de blancor i de consum de H_2O_2 utilitzant un 2,5% de S3 i de STD i afegint diferents quantitat de NaOH, amb els valors de pH per a cada cas.

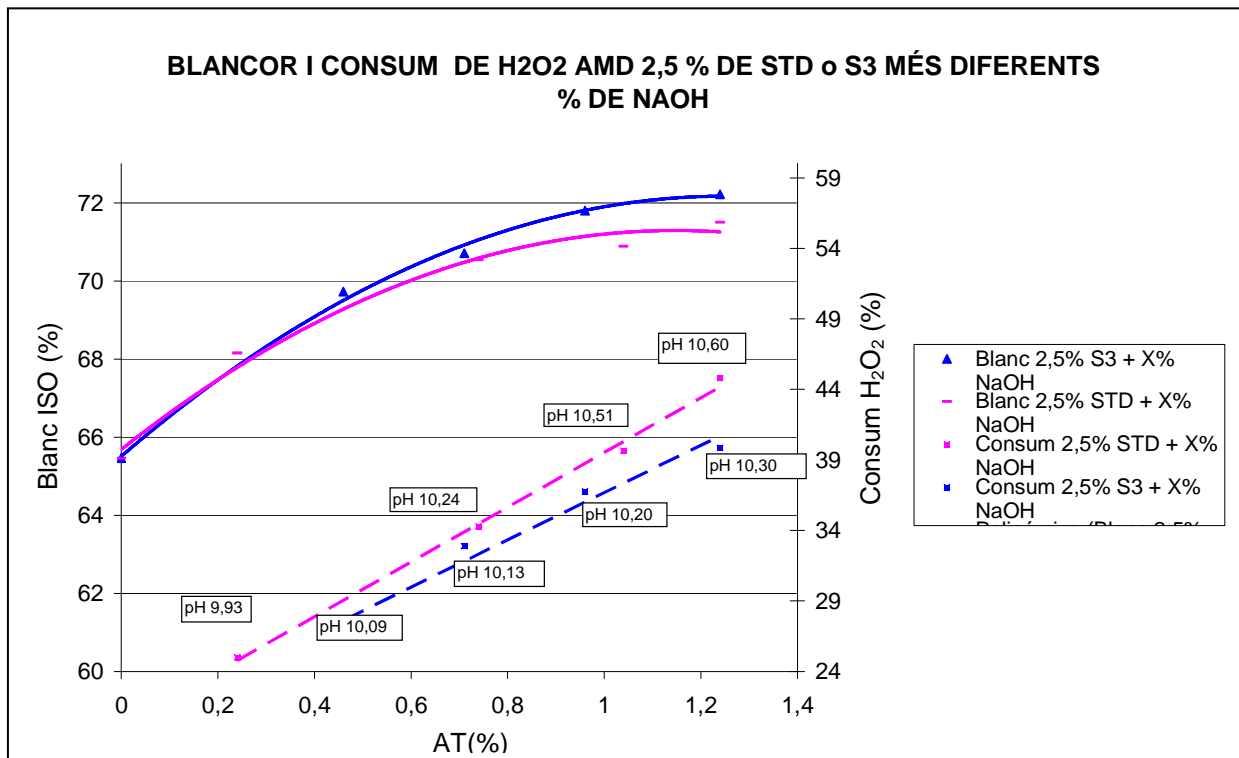


Figura 6.12 Evolució del consum de H_2O_2 , la blancor i el pH per blanqueigs amb un 2,5% de STD o S3 i diferents % de NaOH

En la última figura s'observa que a mesura que augmenta la diferència entre els consum de H_2O_2 i, paral·lelament la blancor, entre els dos Na_2SiO_3 testejats la variació dels pH inicials entre blanqueigs amb la mateixa alcalinitat també incrementa. Un exemple clar és pels blanqueigs amb una AT de 1,24. La diferència de blancor és de 0,8 punts, la del consum d'entorn uns 5 punts i la de pH de 0,3 punts, diferència molt important a l'hora de catalitzar en un major o menor grau l'acció desestabilitzadors dels cations metàl·lics.

6.1.3.2 Avaluació de la concentració col·loïdal, la DC i la DQO

És interessant comparar totes les variables sotmeses a anàlisi per valorar la possible substitució d'un blanqueig per un altre a nivell industrial, especialment analitzant la DQO, la DC i la concentració col·loïdal. Com ja s'ha vist en la taula 6.7 els valors referents a la qualitat de les aigües eren comparables. Les diferències referents a DC i DQO són negligibles. Els resultats de terbolesa i mida dels col·loïdes són parells, el qual implica que la concentració col·loïdal és molt similar. Globalment blanquejar amb un 2,5% de Na_2SiO_3 S3 i un 0,77% de NaOH aporta millors resultats que el mètode convencional, ja que s'experimenta un guany important en blancor.

És interessant analitzar els resultats de DC obtinguts en els experiments realitzats. En apartats anteriors s'ha vist que la DC està fortament influïda per la quantitat de SiO_2 introduïda. En aquest cas hem afegit un 2,5%, tant de STD com de S3, el qual ha disminuït sensiblement la concentració de sílice en el blanqueig. Les concentracions de SiO_2 dels dos silicats són pràcticament iguals entorn 0,012M. En la figura 6.13 es presenta l'evolució de la DC.

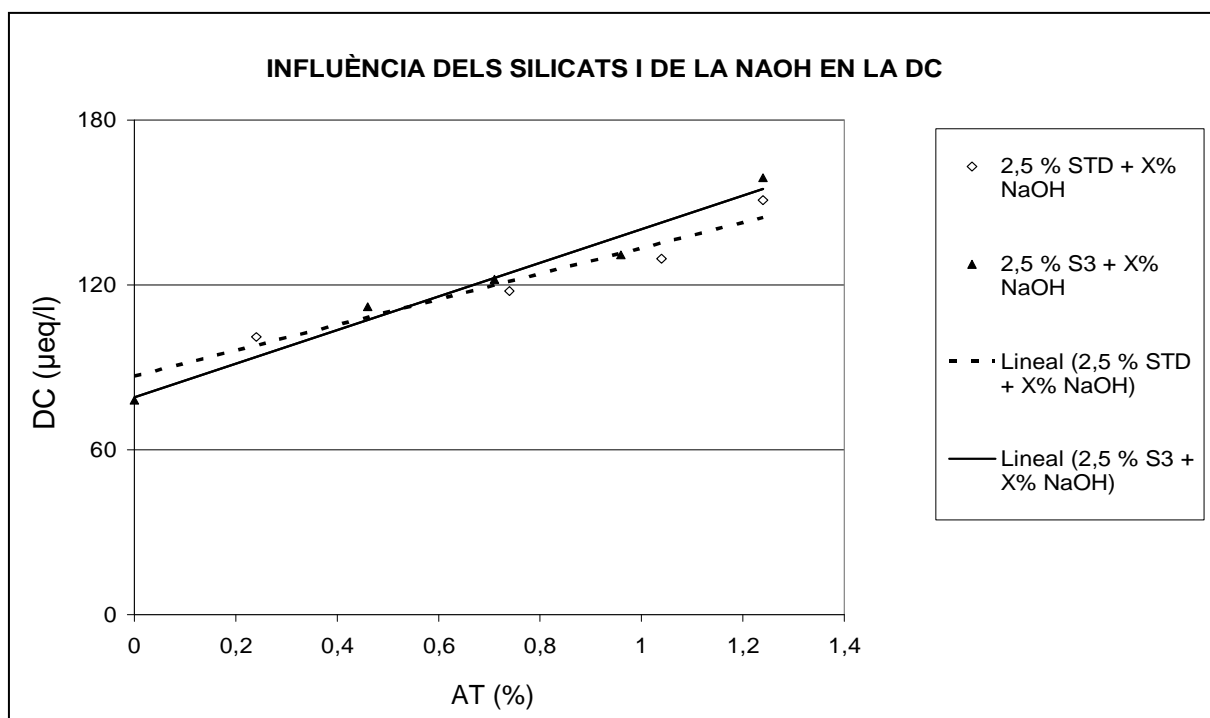


Figura 6.13 Evolució de la DC en blanqueigs amb un 2,5% de STD o S3 i diferents % de NaOH

Podem considerar l'evolució de la DC igual en els dos casos. Les diferències que s'observen són mínimes segons el tipus de Na_2SiO_3 que utilitzem. En restar baixa i immòbil la concentració de SiO_2 les variacions de DC no són tan brusques com les presentades en la figura 6.7, tot i que augmenten a mesura que ho fa la concentració de NaOH. Globalment s'observa que la DC està influïda de forma directament proporcional per l'AT del sistema i per la concentració de SiO_2 , en aquest últim cas en un grau molt més important.

Per avaluar el comportament del blanqueig sobre la DQO en la figura 6.14 es presenten els resultats en funció de l'AT per als blanqueigs sotmesos a estudi. Tanmateix, són representades les DQO dels blanqueigs realitzats amb els Na_2SiO_3 STD, S1 o S3 com a única font alcalina.

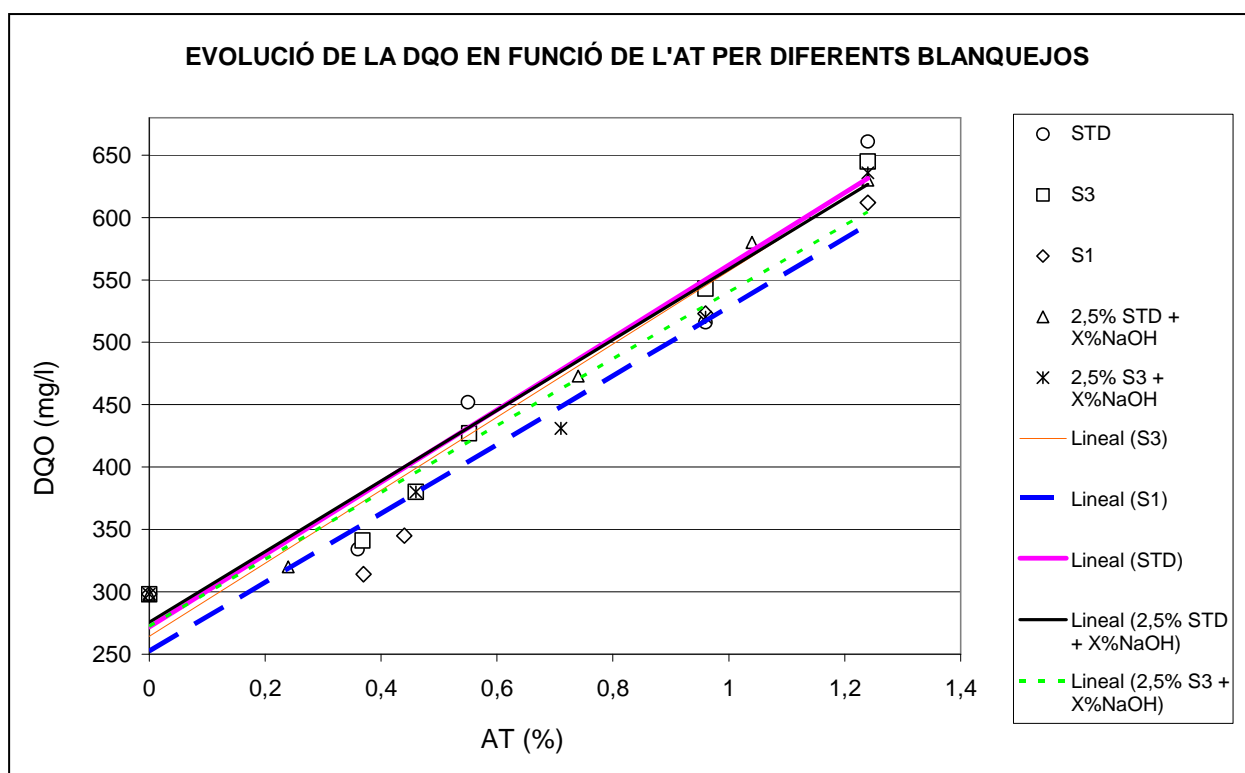


Figura 6.14. Evolució de la DQO en funció de l'AT per a diferents blanqueigs

Tant la tendència com els valors de la DQO són molt similars, independentment dels reactius utilitzats en els diferents blanqueigs a una mateixa alcalinitat total. La DQO depèn únicament de l'AT del medi i no dels reactius utilitzats per assolir-la.

6.1.4 Comportament dels silicats S2,S4 i S5

Aquests Na_2SiO_3 s'han estudiat de forma més concisa que els anteriors. La raó es basa en què el seu ratio molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ és molt similar al del Na_2SiO_3 S1, amb un valor de 2,05, que comparat amb els altres tres, amb valor 2, fa pensar que tindran propietats molt semblants. A continuació, en la taula 6.8, es recuperen les característiques dels Na_2SiO_3 estudiats en aquest apartat.

Nom	Fabricant	Abreviació	Alcalinitat	Ratio molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	% massa SiO_2	% massa Na_2O
Apsil AS 07 N	PQ Europe	S2	0,167	2	27,5	13,85
Inoplex 160	VanBaerle	S4	0,175	2	-	-
Inoplex 160 +1% binding	VanBaerle	S5	0,175	2	-	-

Taula 6.8 Característiques dels Na_2SiO_3 S2, S4 i S5

Per tal de veure amb més claredat la diferència entre els Na_2SiO_3 s'han fet blanqueigs a una AT de 1,24, utilitzant-los com a única font alcalina, i s'han comparat amb els resultats obtinguts amb el Na_2SiO_3 en les mateixes condicions, les quals es mostren en la taula 6.9.

Condicions pel blanqueig amb els Na_2SiO_3 S1,S2,S4 i S5	
Temperatura (°C)	70
Consistència (%)	10
Temps (h)	2
Na_2SiO_3 S1, S2, S4 i S5 (%)	S1 (8,37%) S2 (7,43%)
AT → 1,24	S4,S5 (7,1%)
DTPA (%)	0,3
H2O2 (%)	3

Taula 6.9. Condicions pel blanqueigs amb S1,S2,S4 i S5 com a úniques fonts alcalines

En la figura 6.15 es presenta la gràfica amb els valors de blancor i de consum de H_2O_2 dels blanqueigs realitzats amb els 4 Na_2SiO_3 estudiats.

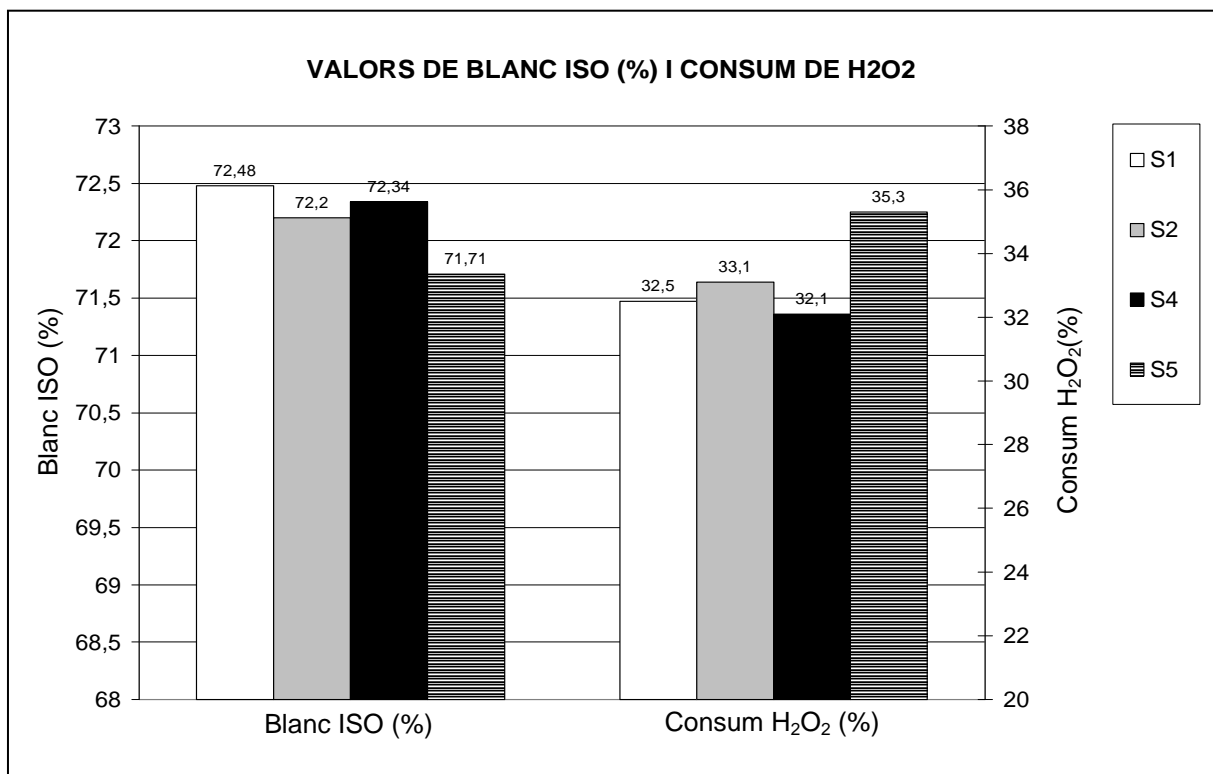


Figura 6.15 Valors de blanc ISO (%) i consum de H_2O_2 (%) per blanqueigs a una alcalinitat total de 1,24 amb Na_2SiO_3 S1, S2, S4 i S5 com a única font alcalina

Els silicats S1, S2 i S4 tenen valors de blancor i de consum de H_2O_2 comparables, el qual demostra que el comportament d'aquests silicats és similar degut a que tenen ratios SiO_2/Na_2O molt similars. En quant al silicat S5 el consum de H_2O_2 augmenta en relació als altres i el valor de blancor és inferior. En principi, segons les especificacions del proveïdor aquest hauria de presentar unes propietats estabilitzadores superiors als altres reactius perquè en la seva formulació conté un agent lligant, el qual no es facilita.

Existeixen dos productes, a part dels Na_2SiO_3 , per estabilitzar el H_2O_2 en els blanqueigs de TMP: la DTPA i la EDTA. En els blanqueigs oxidatius com els que estem estudiant la EDTA no actua correctament en la captura dels metalls i s'utilitza la DTPA. Es sospita que l'agent estabilitzador que conté el Na_2SiO_3 S5 és DTPA. Com s'ha comentat en l'apartat 3.3 de la present memòria, un excés de DTPA pot provocar una descomposició del H_2O_2 degut a la seva reacció amb les amines terciàries que es formen. Aquest fet podria explicar la disminució en la blancor quan s'utilitza el silicat S5, ja que s'afegeix un 0,3% de DTPA d'inici més la hipotètica incorporació extra que suposa la seva presència en el Na_2SiO_3 addicionat.

Per contrastar aquesta hipòtesi s'ha fet el mateix blanqueig amb el S5 en un 7,1% per adquirir una alcalinitat total de 1,24 però sense afegir-hi DTPA. Els resultats es poden observar en la figura 6.16.

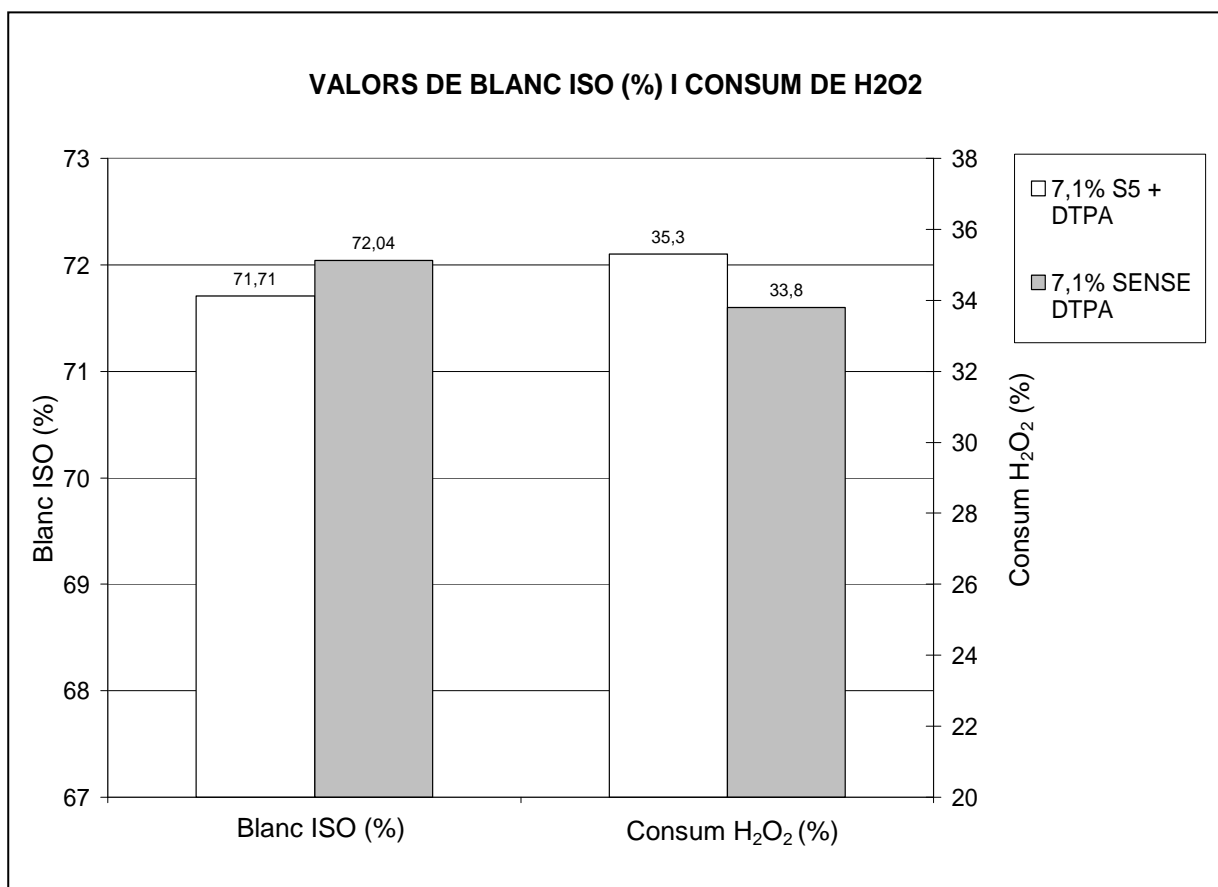


Figura 6.16 Valors de blancor i de consum de H₂O₂ utilitzant Na₂SiO₃ com a única font alcalina amb una AT de 1,24 amb i sense DTPA.

La gràfica confirma la hipòtesi plantejada. Quan no afegim el 0,3% de DTPA s'estabilitza millor el H₂O₂ i s'obtenen millors valors de blancor, el qual implica que l'agent estabilitzador incorporat en el Na₂SiO₃ és DTPA.

En la taula 6.10 es presenten tots els valors dels blanqueigs obtinguts en l'anàlisi d'aquests silicats, tant per valors de blancor i de qualitat de les aigües.

	AT	Blanc	Consum	Terbolesa	DC	Mida	DQO	PZ	PZ fibres
	(%)	(%ISO)	H ₂ O ₂ (%)	(NTU)	(µeq/l)	(nm)	(mg/l)	(mV)	(mV)
S1 8,35 %	1,24	72,48	32,5	54	246	283	612	-20,1	-17,4
S2 7,43%	1,24	72,2	33,1	52,4	220	311	631	-20,1	-16,9
S4 7,1%	1,24	72,34	32,1	51,6	223	324	599	-19,2	-18,1
S5 7,1%	1,24	71,71	35,3	53,1	237	301	626	-19,6	-17,2
AMB DTPA S5 7,1%	1,24	72,04	33,8	55	221	288	592	-20,6	-18,8
SENSE DTPA									

Taula 6.10 Resultats de blancor i de qualitat dels efluents pel blanqueig amb els silicats S1, S2, S4 i S5 a una AT de 1,24

Globalment el comportament dels Na₂SiO₃ en quant a la qualitat de les aigües és comparable i similar, el qual implica que està fortament lligat a l'alcalinitat del Na₂SiO₃ i al ratio SiO₂/Na₂O. Altrament, el Na₂SiO₃ S5 conté DTPA com a agent estabilitzador, el qual fa disminuir la seva blancor i augmentar el seu consum de H₂O₂ quan actua conjuntament amb un 0,3% de DTPA degut a l'efecte contraproductiu de les amines terciàries que es creen per excés de l'agent quelant.

6.1.5 Anàlisi global del PZ, el PZ de les fibres i la mida dels col·loides

Els valor del potencial zeta i de la mida dels col·loides és important en relació a la formació de stickies secundaris. Un potencial zeta pròxim a zero implica una major probabilitat en la floculació de les partícules en suspensió. El potencial zeta de les fibres està relacionat amb la retenció de fins i fibres en la taula formadora de paper. Tal i com s'ha vist en l'apartat 4.4 quan els valors són pròxims a zero s'aconsegueixen uns millors resultats.

Amb la finalitat d'analitzar les tendències d'aquests paràmetres en els blanqueigs es presenta de forma conjunta la seva evolució en funció de l'AT per a tots els experiments realitzats fins al moment. En la figura 6.17 es presenta l'evolució del potencial zeta en funció de l'AT.

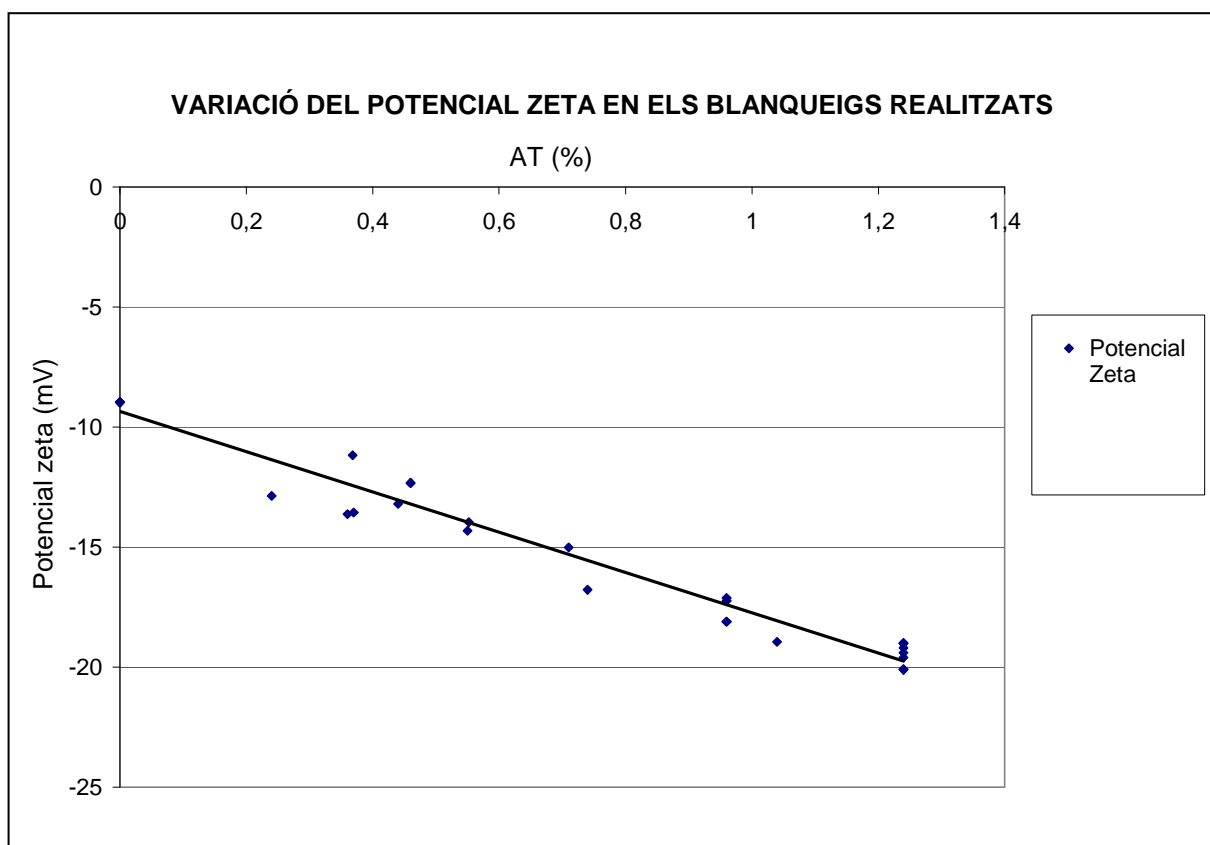


Figura 6.17 Evolució conjunta del potencial zeta en funció de l'AT dels blanqueigs realitzats

Malgrat que en determinats valors d'AT existeixen variacions en els valors de potencial zeta, aquestes es poden considerar negligibles, dependents en un grau important de l'aparell de mesura, i independents de les combinacions de reactius o dels Na_2SiO_3 utilitzats. Es pot observar que el potencial zeta i l'alcalinitat estan relacionats d'una manera inversament proporcional. A mesura que augmenta l'alcalinitat total del medi el potencial zeta disminueix de forma lineal; és fa més negatiu.

Aquesta tendència s'explica per un augment de la ionització d'aquestes partícules en suspensió aquosa. En haver una major alcalinitat els grups que formen el col·loide són ionitzats amb més facilitat, augmentant així la càrrega negativa superficial i, paral·lelament, el seu potencial zeta.

El potencial zeta de les fibres està relacionat de la mateixa forma que el col·loidal, tal i com es pot veure en la figura 6.18, on en la gràfica s'introdueixen tots els valors dels blanqueigs realitzats fins al moment en funció de la seva AT.

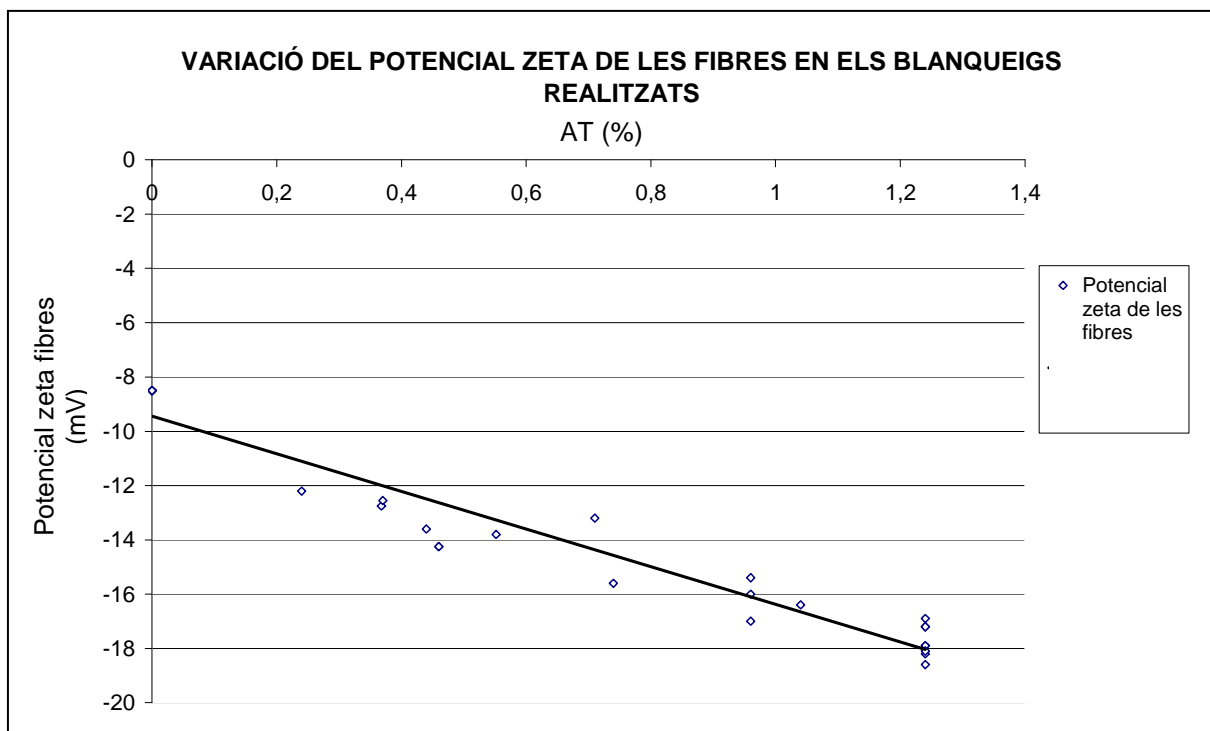


Figura 6.18 Evolució conjunta del potencial zeta de les fibres en funció de l'AT dels blanqueigs

En la figura 6.19 es presenta l'evolució de la mida dels col·loides en funció de l'AT dels diferents blanqueigs realitzats.

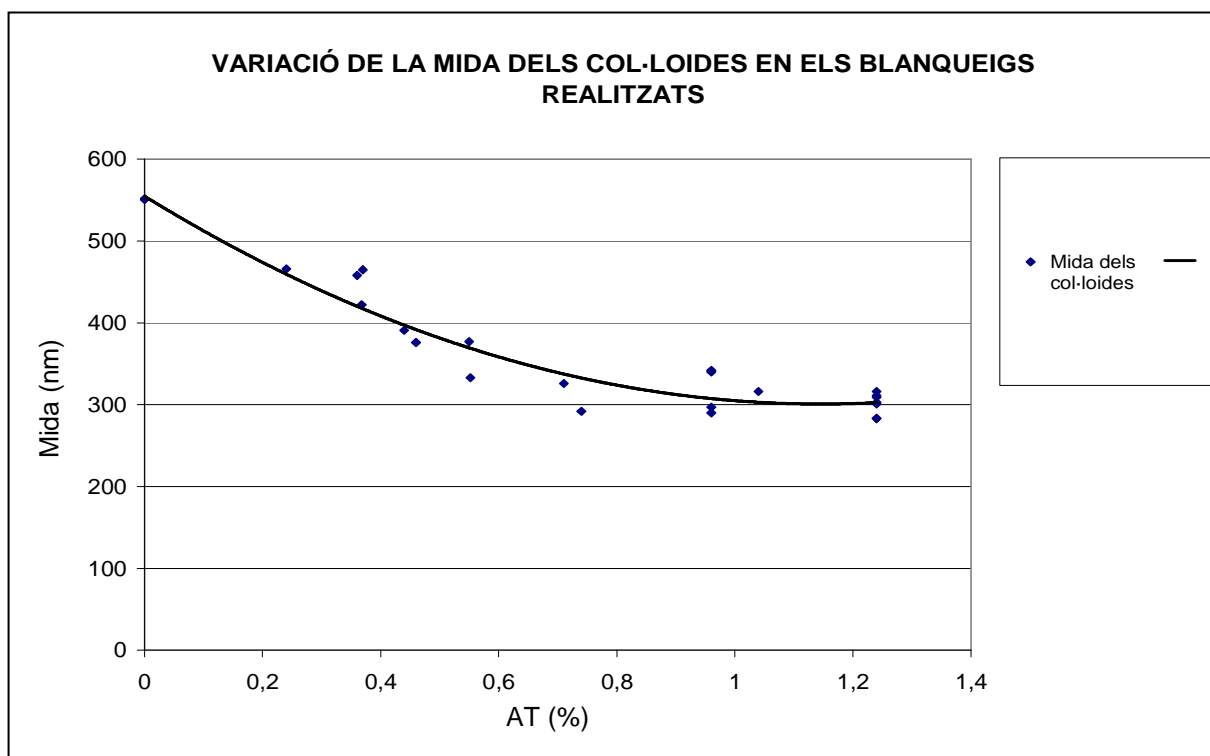


Figura 6.19 Evolució conjunta de la mida dels col·loides en funció de l'AT dels blanqueigs realitzats

L'evolució de la mida dels col·loides en funció de l'AT segueix una corba polinòmica de grau 2. A mesura que l'alcalinitat del sistema augmenta la mida disminueix. L'explicació d'aquesta tendència està relacionada amb el potencial zeta. A mesura que augmenta l'alcalinitat del sistema el potencial zeta dels col·loides es fa més negatiu fent que la floculació i la coagulació entre aquests sigui més improbable i mantinguin una mida més petita. En el cas contrari, quan l'alcalinitat és més baixa, el potencial zeta està més pròxim al punt isoelèctric i la tendència en la floculació dels col·loides és major, fet que explica un augment de la mida d'aquests. Al mateix temps, quan l'alcalinitat del sistema és major les partícules en suspensió pateixen una major dissociació, fent que es formin col·loides més petits.

En resum, el potencial zeta dels col·loides i de les fibres està fortament relacionat amb l'alcalinitat del medi. A mesura que aquesta augmenta els potencials es fan més negatius. El mateix passa amb la mida col·loidal; un augment de l'AT suposa una major dissociació de les partícules i una disminució de la seva tendència a la coagulació, el qual suposa disminuir la seva mida.

6.1.6 Comparació dels blanqueigs realitzats

L'objectiu del present projecte es basa en aconseguir combinacions dels diferents reactius químics per obtenir valors de blancor pràcticament iguals als d'un blanqueig convencional, però amb una millora substancial de la qualitat de les aigües, molt especialment pel que fa referència a la DQO i la DC. Segons l'abast, la disminució en aquests paràmetres ha de ser superior al 10% per poder ser considerada aplicable en un entorn industrial. En la taula 6.11 es presenten els resultats més interessants que s'han aconseguit i els del blanqueig convencional a una AT de 1,24.

	AT (%)	Blanc (%ISO)	Consum H ₂ O ₂ (%)	Terbolesa (NTU)	DC (µeq/l)	Mida (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)	PZ fibres (mV)
Blanqueig conv.	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
Blanqueig S3 6,73%	1,24	73,1	29,1	58	258	280	645	-19,4	-18,6

Taula 6.11 Resultats analítics del blanqueig convencional i dels blanqueigs amb millors valors de blancor

Hem aconseguir un increment de blancor molt important utilitzant un 6,73% del S3, però com s'ha comentat el problema radica en un augment considerable de la DC i en un increment de la concentració col·loidal. En quant a l'altra possibilitat, combinant NaOH i el Na₂SiO₃ S3, la qualitat de les aigües és similar i la blancor superior, gràcies a una millor estabilització del H₂O₂. Per ajustar-nos a l'objectiu buscarem valors de blancor iguals als del blanqueig convencional pels dos casos analitzats: utilitzant el Na₂SiO₃ S3 com a única font alcalina o un 2,5% d'aquest i variar el % de NaOH i els corresponents valors de les variables relacionades amb la qualitat de les aigües. Per fer-ho utilitzarem les rectes i les corbes de regressió obtingudes en els experiments anteriors, les qual es troben en l'annex E, així com els càlculs. Els resultats obtinguts es presenten en la tala 6.12.

	AT (%)	Blanc (%ISO)	DC (µeq/l)	Mida (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)	PZ fibres (mV)
Blanqueig conv.	1,24	71,5	151	301	630	-19	-18,2
2,5% S3+0,39 % NaOH	0,85	71,5	131	317	504	-16,5	-15,3
Blanqueig S3 3,85%	0,71	71,5	148	337	472	-15,3	-14,3

Taula 6.12. Variables per diferents blanqueigs amb una blancor igual a 71,5 (blanc convencional)

S'observa que la millor opció en la disminució de l'alcalinitat del sistema per aconseguir valors de blancor iguals als del blanqueig convencional és la utilització d'un 3,85% de Na₂SiO₃, i mantenir tots els altres paràmetres no catalogats com a font alcalina iguals (% DTPA, % H₂O₂,...). Amb aquesta combinació aconseguim una AT de 0,71, el qual suposa una reducció molt important de la DQO, entorn un 25% en relació al blanqueig convencional. El problema es troba en la DC, la qual és pràcticament igual que en el blanqueig convencional i no suposa la millora demanda en l'objecte i l'abast del projecte.

L'altra opció es basa en utilitzar un 2,5% de Na₂SiO₃ S3 i un 0,39% de NaOH. D'aquesta forma es treballa amb una alcalinitat lleugerament superior a la de la combinació anterior. Això suposa una DQO de 504 mg/l, superior al cas anterior, però la reducció d'aquesta variable en relació al blanqueig convencional continua essent important, entorn un 21%. La principal avantatge és la reducció de la DC. En aquest cas s'aconsegueix un valor de 131 µeq/l i la reducció en comparació al blanqueig convencional és del voltant del 13%. El potencial zeta de les fibres és més proper a zero en comparació al blanqueig convencional, el qual suposa una millora en la retenció de les fibres en la taula de formació.

Un possible problema que es pot presentar amb la combinació final és el seu increment en el potencial zeta. En el blanqueig convencional tenim un valor de -19 mV, mentre que amb la nova combinació d'AT 0,85 és proper a -16,5 mV. Aquest fet podria suposar una major tendència a la floculació dels col·loides i conseqüentment una major probabilitat a la formació de stickies secundaris. Per analitzar fins a quin punt es poden influir aquestes diferències de potencial zeta en la formació de dipòsits s'ha fet un test de desestabilització, seguint el procediment descrit per Sundberg et al. (1994). Per avaluar un cas més extrem i mirar la influència de les variacions de potencial zeta en la formació de col·loides hem avaluat la propensió a la generació de stickies secundaris en un blanqueig convencional (PZ= -19mV) i en un blanqueig amb únicament un 2,5% de Na_2SiO_3 S3 (PZ= -12,66 mV) com a font alcalina. Els resultats es poden observar en la figura 6.20.

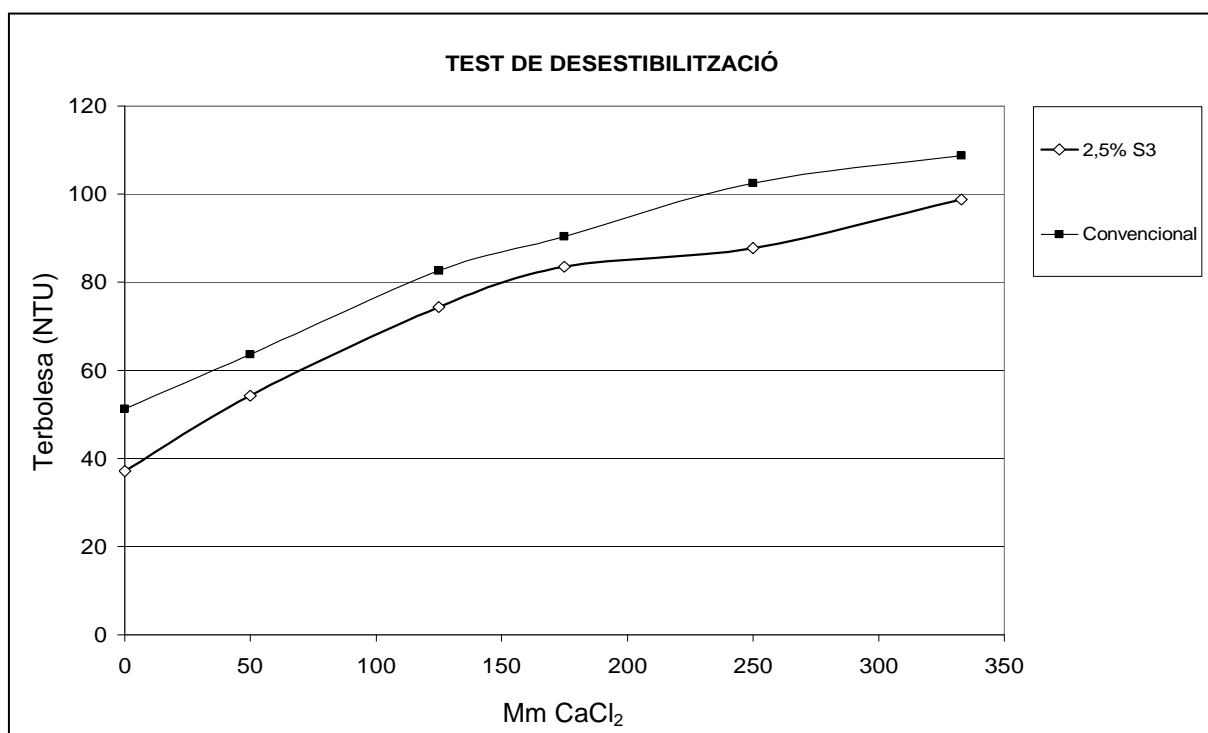


Figura 6.20 Evolució de la terbolesa en funció de la concentració de CaCl_2 en el test de desestabilització

Es pot observar que els valors de terbolesa en el blanqueig convencional són superiors en tot moment als de l'altre cas. Aquest fet és totalment normal degut a que l'alcalinitat del primer és superior a la del blanqueig amb un 2,5% de Na_2SiO_3 S3. En augmentar la concentració de CaCl_2 la conductivitat és superior, augmenta la concentració en la doble capa, la qual disminueix i fa augmentar el potencial zeta a un valor més pròxim al punt isoelèctric. Aquest fenomen augmenta la coagulació i teòricament hauria de fer disminuir la

terbolesa. En la gràfica s'observa que la tendència és a la inversa, la terbolesa augmenta. Una possible explicació podria ser que tots aquells col·loides de mida suficientment petita com per estar per sota del llindar de mesura del turbidímetre, i que aquest no detecta en condicions normals, comencen a flocular formant col·loides de dimensions superiors, mesurables per l'aparell. En formar-se una quantitat important de col·loides més grans que abans, però encara suficientment petits, la terbolesa augmenta.

Tot i la diferència en el potencial zeta col·loidal dels dos blanqueigs, el qual ha plantejat la hipòtesi d'una possible major tendència en la formació de dipòsits, s'observa que la tendència de les línies de desestabilització és pràcticament igual, el qual implica que les diferències inicials de potencial zeta que es presenten en el blanqueig amb un 2,5% de Na_2SiO_3 S3 més un 0,39% de NaOH no suposen cap diferència remarcable a l'hora d'augmentar la probabilitat de formació de stickies secundaris.

6.2 Blanqueig amb $Mg(OH)_2$

En aquest apartat es descriuen les experiències realitzades amb el $Mg(OH)_2$ i els resultats obtinguts. Els experiments realitzats amb aquesta base giren entorn a l'avaluació de les principals característiques que presenta: és una base feble i conté magnesi, aspectes que teòricament haurien de millorar els resultats del blanqueig convencional.

6.2.1 Variació del % de $Mg(OH)_2$

Els primers experiments que es realitzen tenen com a objectiu avaluar els resultats i el comportament del blanqueig enfront d'una variació del percentatge de $Mg(OH)_2$ que s'introdueix. El $Mg(OH)_2$ substitueix el NaOH del blanqueig convencional; tots els altres paràmetres romanen constants, tal i com es pot observar en la taula 6.13, on es presenten les condicions experimentals d'aquest subapartat.

Condicions pel blanqueig amb $Mg(OH)_2$	
Temperatura (°C)	70
Consistència (%)	10
Temps (h)	2
Na_2SiO_3 STD	2,5
$Mg(OH)_2$ (%)	0→1
DTPA (%)	0,3
H_2O_2 (%)	3

Taula 6.13 Condicions pel blanqueig amb $Mg(OH)_2$

Aquest experiment pretén avaluar quin és l'efecte d'utilitzar una base feble com a font alcalina en substitució del NaOH. La principal diferència és que la base forta introdueix d'inici pràcticament tots els grups hidroxils que conté, mentre que la feble ho fa de forma progressiva, a mesura que els que estan en dissolució es consumeixen per a formar HOO^- . Aquesta característica fa variar el pH al llarg del blanqueig, tal i com es pot veure en la figura 6.21, on es presenta l'evolució d'aquest paràmetre en un blanqueig convencional i un on totes les variables són les mateixes que el de referència a excepció del 1% de NaOH, el qual es substitueix per un 1% de $Mg(OH)_2$.

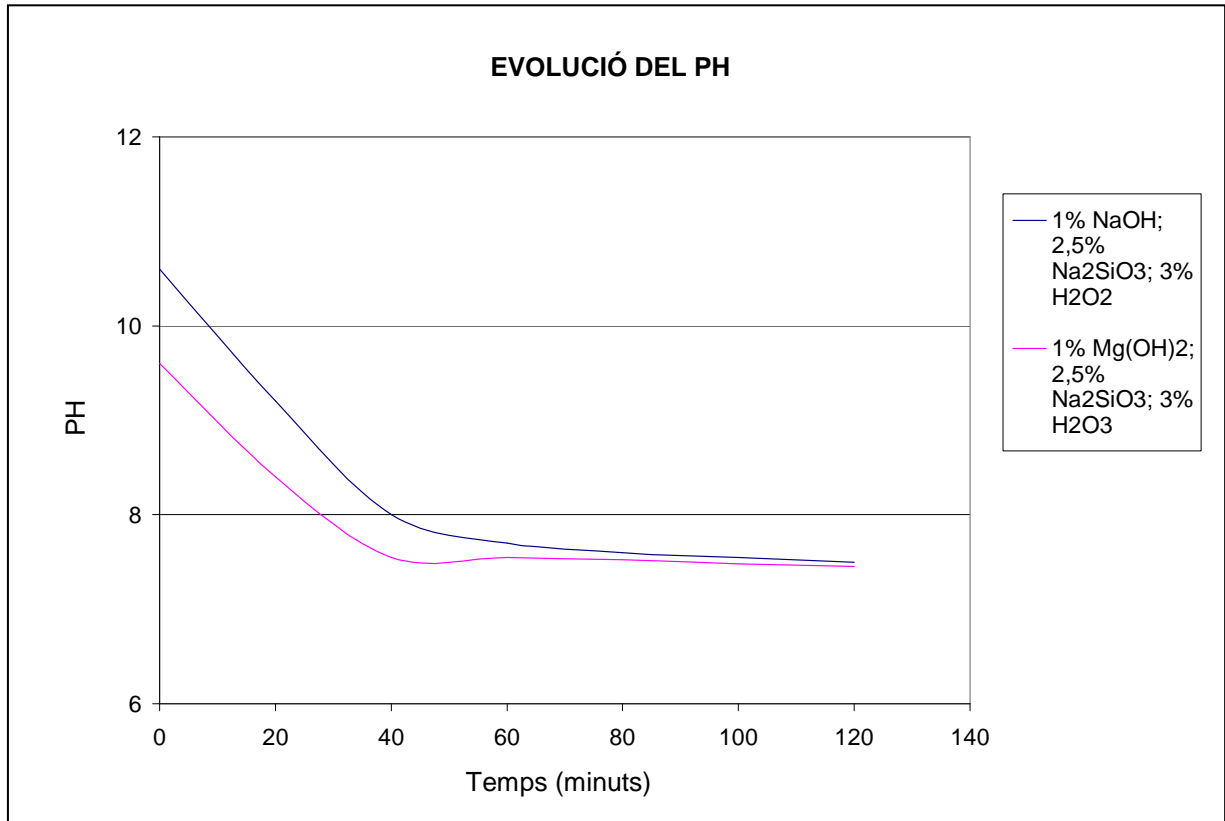


Figura 6.21 Evolució del PH al llarg d'un blanqueig amb 1% de Mg(OH)₂ i d'un convencional

Introduint un 1% de Mg(OH)₂ tenim el doble de mols de OH⁻ que si introduïm un 1% de NaOH. Tot i així podem veure en la figura 20.6 que el pH inicial és molt més elevat quan s'utilitza NaOH (10,6), mentre que amb Mg(OH)₂ està entorn al 9,5. Per tant, gràcies a que és una base feble, podem introduir el doble de mols de OH⁻, però mantenir una concentració en la dissolució més baixa d'aquests grups, ja que el pH és menor, i al mateix temps tenir una alcalinitat menor. No podem conèixer amb exactitud l'AT del sistema, ja que no sabem el percentatge de Mg(OH)₂ dissociat.

En la figura 6.21 també podem observar que el pH roman constant quan el blanqueig assoleix els 60 minuts. Això podria significar que amb una hora en aquestes condicions s'obtidrien els mateixos resultats que amb les dues hores de durada del blanqueig convencional. Aquesta hipòtesi podria ser objecte de futurs estudis.

6.2.1.1 Avaluació de la blancor i del consum de peròxid d'hidrogen

Utilitzant $Mg(OH)_2$ com a font alcalina, conjuntament amb Na_2SiO_3 , obtenim un millor efecte també que en el blanqueig convencional. Aquesta característica es preveu que pot millorar l'estabilitat del H_2O_2 per dues raons. Primerament, un menor pH durant el blanqueig desaccelera l'activitat dels cations metàl·lics, en part responsables de la descomposició del H_2O_2 . Per altra banda, en l'apartat 3.2.2.1, hem comentat que segons el mecanisme de radicals lliures catalitzats per una base un excés, la concentració de grups OH^- suposa una generació important de grups HOO^- que a part de blanquejar poden incidir en la descomposició del H_2O_2 . Per comprovar si aquestes hipòtesis són certes, en la figura 6.22 comparem els resultats de blancor i de consum de H_2O_2 d'un blanqueig convencional i d'un blanqueig amb un 1% de $Mg(OH)_2$

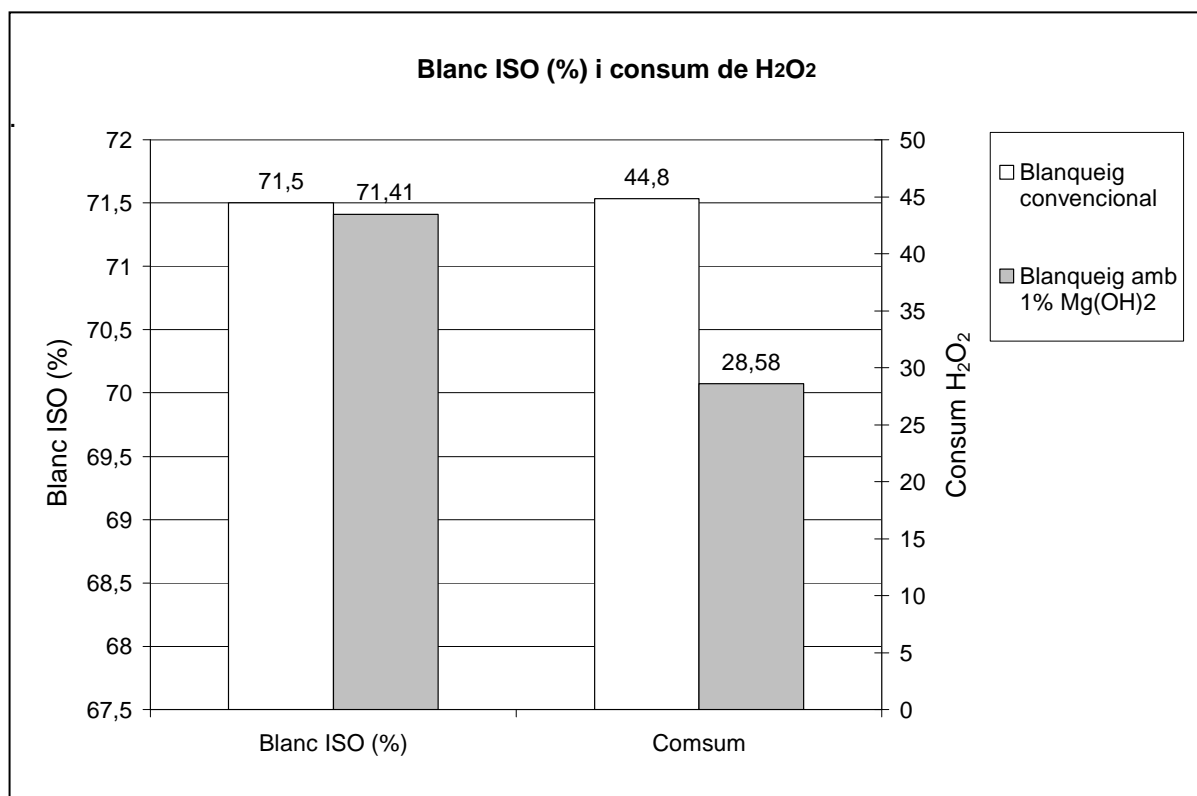


Figura 6.22 Blanc ISO (%) i consum de H_2O_2 (%) del blanqueig amb un 1% de $Mg(OH)_2$ i el convencional

S'observa que les hipòtesis s'han complert. S'aconsegueix una millor estabilització del H_2O_2 , gràcies a la reducció del pH i de l'alcalinitat del sistema al llarg del blanqueig i al mateix temps s'aconsegueix una blancor pràcticament igual a la d'un blanqueig convencional.

Globalment hem afegit més mols de OH^- amb un 1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que amb un 1% de NaOH i també hem aconseguit una millor estabilització del H_2O_2 . Això fa pensar que hem d'aconseguir una blancor molt superior amb $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tot i que en realitat els valors entre els dos blanqueigs són pràcticament iguals. El baix consum de H_2O_2 utilitzant el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es pot atribuir a l'estabilització que aquest ofereix davant els metalls presents en solució, tal com s'explica en l'apartat 3.4.1.

En la figura 6.23 es pot observar millor l'efecte de la variació del percentatge de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en els blanqueigs sobre la blancor i el consum de H_2O_2 .

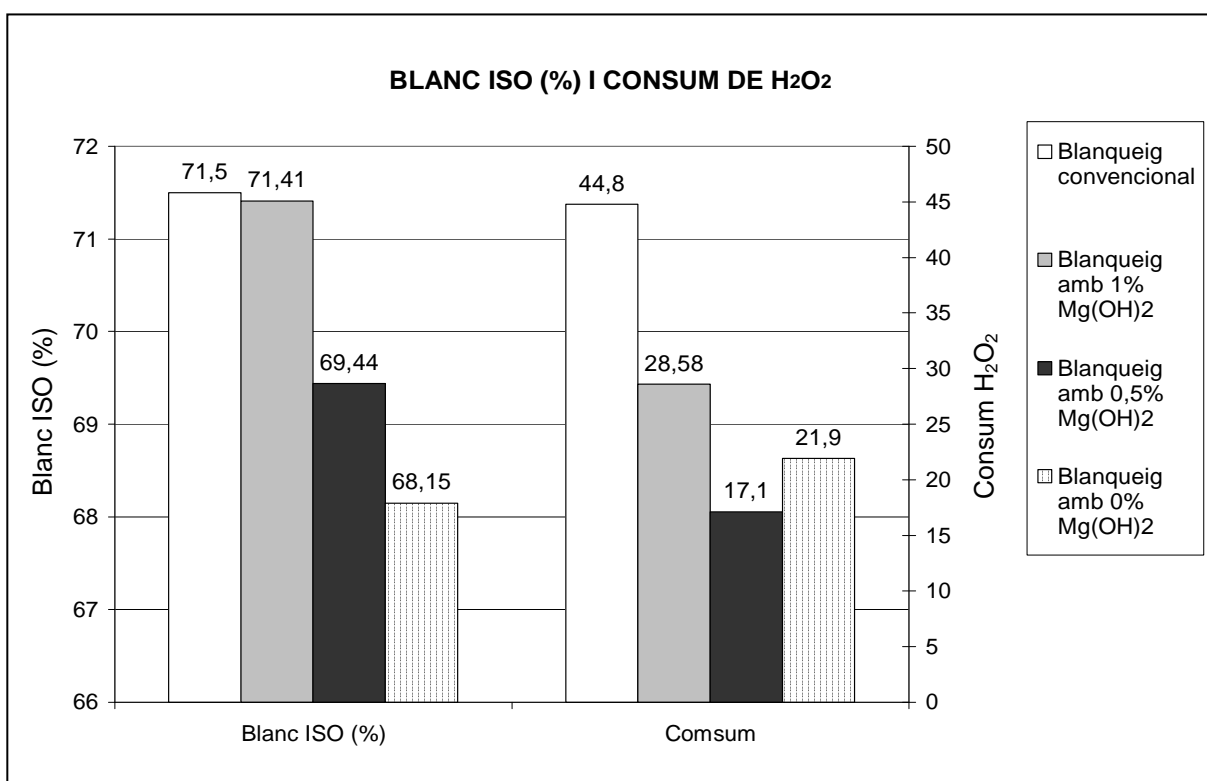


Figura 6.23 Evolució del blanqueig i el consum de H_2O_2 per diferents % de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

S'observa que amb un 0,5% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenim uns valors de blancor molt per sota dels d'un blanqueig convencional. El fet més remarcable que es nota en la figura anterior és l'efecte estabilitzador del magnesi. Utilitzant un 2,5% de Na_2SiO_3 i un 0% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ el consum de H_2O_2 és del 21,9%, mentre que si afegim un 0,5% de la base el consum disminueix fins a valors del 17%. Això ens indica que el magnesi que ens aporta el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ actua com a captador de metalls.

6.2.1.2 Avaluació de la qualitat de les aigües

S'ha vist que amb un 1% de $Mg(OH)_2$, en substitució del 1% de NaOH del blanqueig convencional, s'obtenen valors de blancor ISO molt similars. Ara és important comparar els paràmetres referents a la qualitat de les aigües per tal de veure quines condicions de blanqueig són globalment millors. En la figura 6.24 es presenten els resultats.

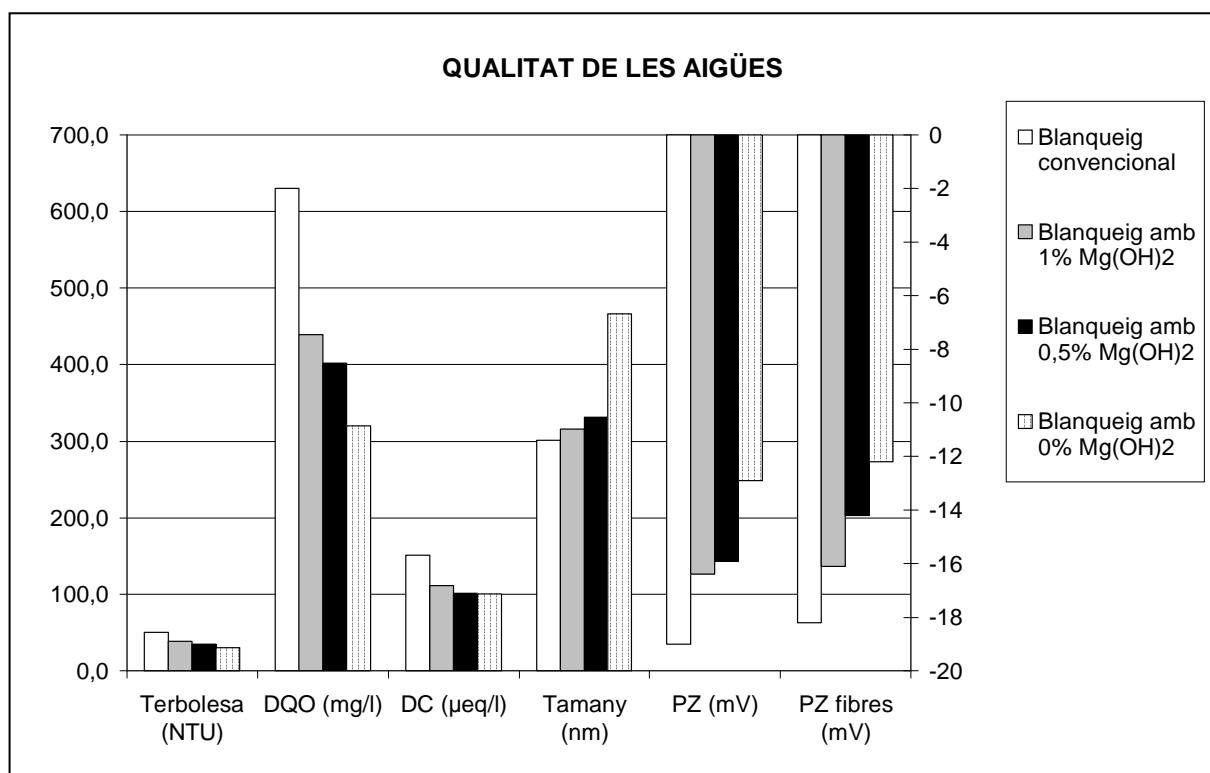


Figura 6.24. Qualitat de les aigües pels blanqueigs variant el % de $Mg(OH)_2$ i pel convencional

Utilitzant un 1% de $Mg(OH)_2$ en substitució del NaOH s'aconsegueixen unes millores molt importants en la qualitat de les aigües, per valors de blancor comparativament similars. Si observem els resultats dels blanqueigs amb un 1%, un 0,5% i un 0% de $Mg(OH)_2$ les tendències són similars a les que s'han presentat amb els silicats. A mesura que hi ha una major presència alcalina la turbolència, la demanda catiònica i la DQO augmenten, mentre el potencial zeta col·loïdal i de les fibres, així com la mida, disminueixen, per les mateixes causes que en el cas dels Na_2SiO_3 .

Per poder comparar els resultats del blanqueig convencional i el que conté un 1% de $Mg(OH)_2$ es presenten els resultats en la taula 6.14.

	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
Blanqueig 1% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	71,4	39,1	111	316	439	-16,4	-16,1

Taula 6.14 Relació dels resultats d'un blanqueig convencional amb un blanqueig amb un 1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Els valors de blancor són comparables i la millora de la qualitat de les aigües és molt important, la DQO ha experimentat una disminució del 30% i la demanda catiònica superior al 25%. La concentració col·loïdal és entorn un 20% menor, ja que les terboleses es poden comparar directament, gràcies a que la mida col·loïdal és pràcticament igual en tots dos casos. Aquests paràmetres milloren clarament la qualitat de les aigües tan a nivell mediambiental com a nivell industrial. La retenció millora gràcies a una disminució de la demanda catiònica i a un millor aprofitament de les poliamines que actuen com a retentius. Un altra millora relacionada amb aquest aspecte és l'augment del potencial zeta de les fibres, gràcies a una disminució de l'alcalinitat del sistema, la qual contribueix en increments de la retenció de les fibres i dels fins en la taula de formació. La disminució de la concentració col·loïdal implica una reducció en la formació de stickies secundaris, evitant en part els efectes indesitjables associats a aquests.

6.2.2 Variació del % de Na_2SiO_3 en blanqueigs amb un 1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

L'estabilització del H_2O_2 és molt important utilitzant un 1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i un 2,5% de Na_2SiO_3 estàndard, tal i com s'ha exposat en l'apartat anterior. El magnesi juga un rol important en aquest aspecte. És important valorar la possibilitat de disminuir el percentatge de Na_2SiO_3 per veure com evoluciona el consum de H_2O_2 i si se'n pot prescindir en part o totalment, ja que aquest reactiu aporta un plus d'alcalinitat, responsable directe de la DQO, i augmenta el percentatge de la deixalla aniònica i la DC. Per aquest motiu s'han realitzat una sèrie d'experiments amb un 1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i s'ha anat modificant el % de Na_2SiO_3 estàndard. Les variables d'anàlisi es detallen en la taula 6.15.

Condicions pel blanqueig amb Mg(OH) ₂	
Temperatura (°C)	70
Consistència (%)	10
Temps (h)	2
Na ₂ SiO ₃ STD (%)	0 → 2,5
Mg(OH) ₂ (%)	1
DTPA (%)	0,3
H ₂ O ₂ (%)	3

Taula 6.15 Condicions pel blanqueig amb 1% de Mg(OH)₂ i diferents % de Na₂SiO₃

És important veure primerament quin rol juga en silicat en quan a la regularització del pH al llarg del blanqueig. En la figura 6.25 es pot veure l'evolució del pH al llarg dels diferents blanqueigs realitzats.

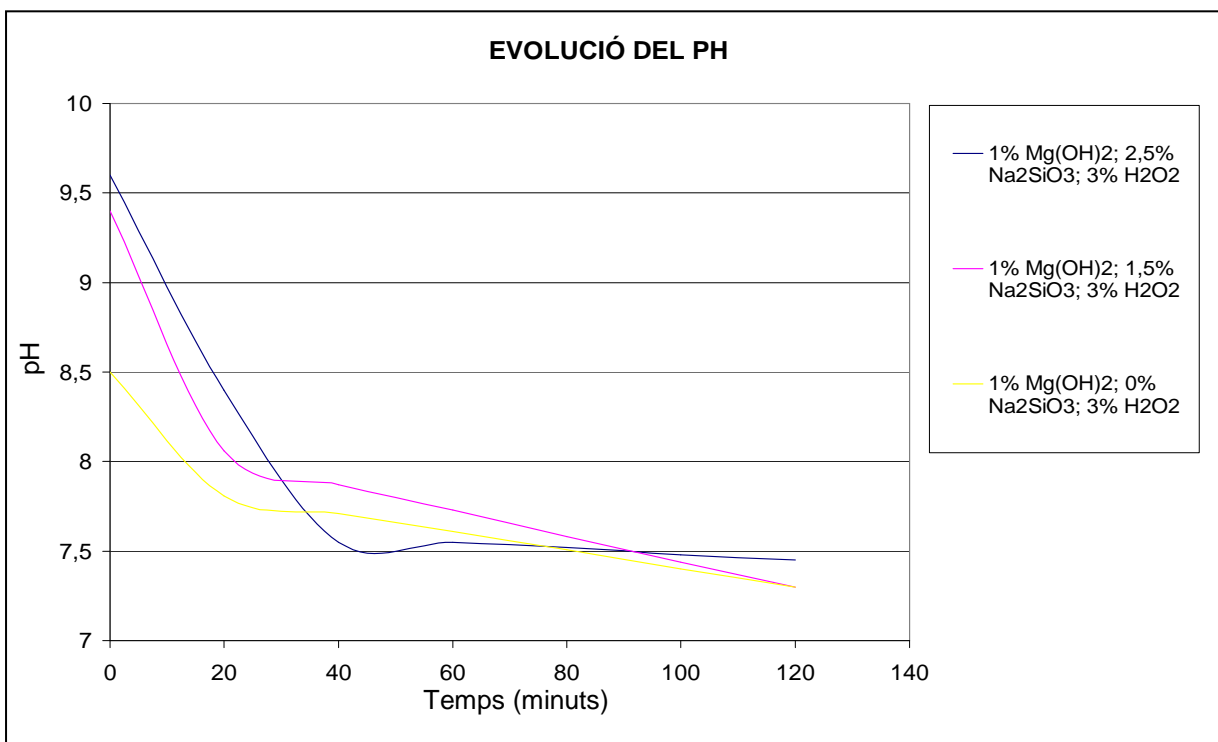


Figura 6.25. Evolució del pH al llarg del blanqueig amb un 1% de Mg(OH)₂ i diferents % de Na₂SiO₃

En disminuir la quantitat de Na_2SiO_3 el pH al llarg del blanqueig baixa, cosa que segurament tindrà efectes positius en l'estabilització del H_2O_2 . També es pot concloure que el Na_2SiO_3 no presenta propietats de tampó en els blanqueigs amb $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ja que la seva presència fa augmentar els valors inicials de pH.

6.2.2.1 Avaluació de la blancor i del consum de peròxid d'hidrogen

En la figura 6.26 es mostra l'evolució de la blancor ISO (%) i el % de H_2O_2 consumit pels diferents experiments realitzats.

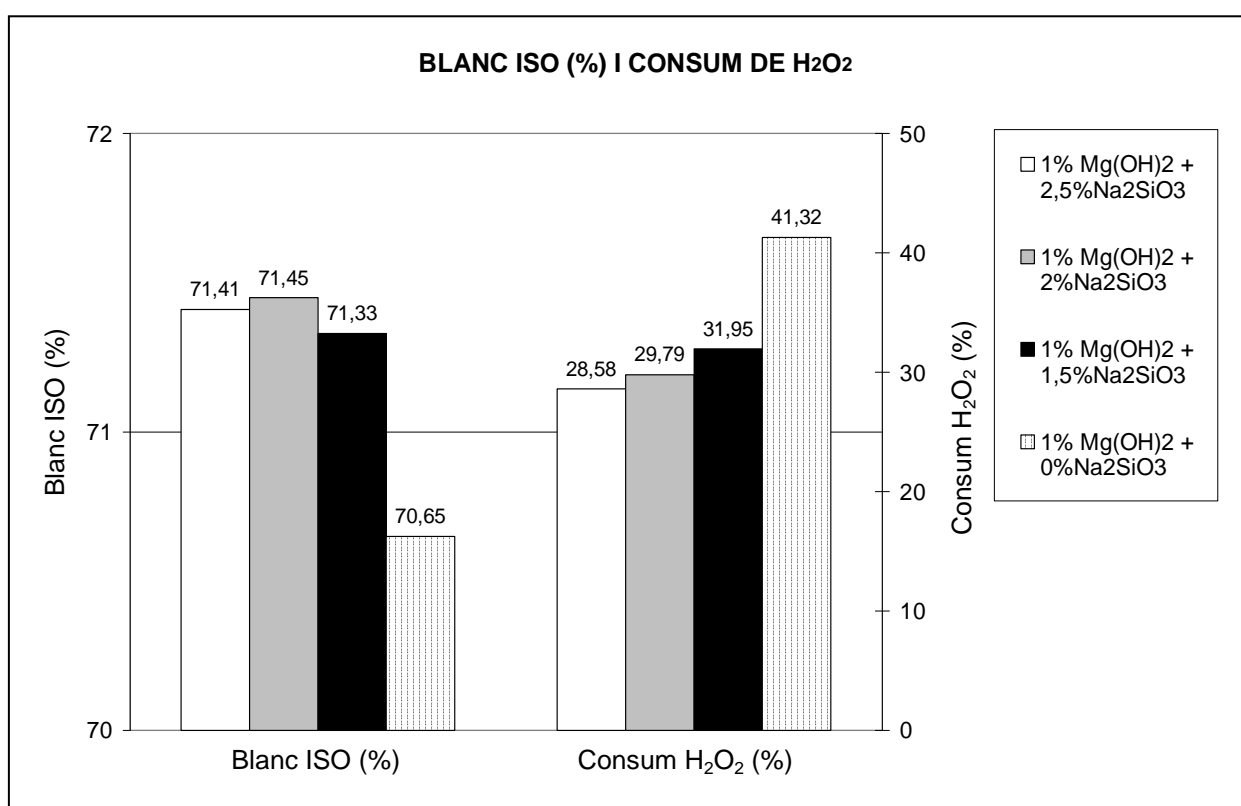


Figura 6.26 Evolució del blanqueig i el consum de H_2O_2 per blanqueigs amb un 1% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i diferents % de Na_2SiO_3

S'observa que podem disminuir el percentatge de Na_2SiO_3 fins a un 1,5%, ja que el valor de blancor és relativament pròxim al del blanqueig convencional: 71,3 enfront 71,5 per valor inferiors la blancor decreix massa. L'estabilització del H_2O_2 és similar. Tot i que la presència de Na_2SiO_3 és menor els metalls poden ser regulats gràcies a l'acció del Mg i a una disminució dels valors de pH. Treballar sense Na_2SiO_3 dóna uns valors de consum de H_2O_2 elevats (41,32%) amb la conseqüent disminució dels valors de blancor. Això indica la

necessitat de introduir certes dosis de Na_2SiO_3 , fomentant la sinèrgia dels dos reactius. La principal raó rau en que el magnesi pot captar els cations coure i el ferro, mentre que conjuntament amb el manganès actua com a desestabilitzador. El Na_2SiO_3 és necessari per captar els cations metàl·lics d'aquesta espècie.

6.2.2.2 Avaluació de la qualitat de les aigües

La disminució del percentatge de Na_2SiO_3 teòricament suposa dues avantatges: la reducció de l'alcalinitat fa disminuir la DQO i la concentració més baixa del reactiu ha de comportar millores en la DC perquè s'introdueix menys deixalla aniònica. En la figura 6.27 es pot veure el resultat de les variables referents a la qualitat de les aigües per aquests blanqueigs.

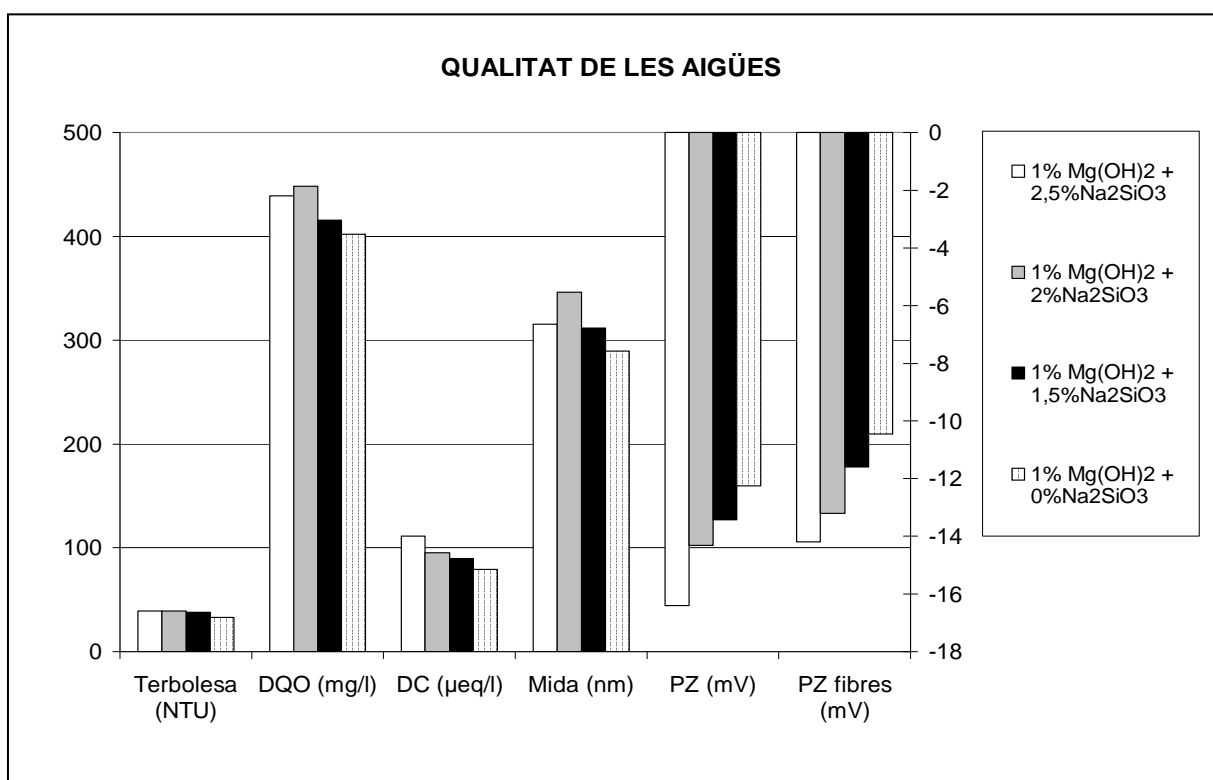


Figura 6.27. Qualitat de les aigües pels blanqueigs amb 1% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ variant el % de Na_2SiO_3

Tal i com s'esperava es amb un 1,5% de Na_2SiO_3 s'aconsegueix reduir la DQO lleugerament, gràcies a una disminució de l'alcalinitat del sistema. També es redueix la DC, ja que el Na_2SiO_3 és una font important de deixalla aniònica.

En la taula 6.16 es mostren els valors del blanqueig convencional i els del que utilitza un 1% de $Mg(OH)_2$ i un 1,5% de Na_2SiO_3 com a fonts alcalines.

	Blanc (%ISO)	Terbolesa (NTU)	DC ($\mu eq/l$)	Mida (nm)	DQO (mg/l)	PZ (mV)	PZ fibres (mV)
Blanqueig conv.	71,5	50	151	301	630	-19	-18,2
1% $Mg(OH)_2$ + 1,5% Na_2SiO_3	71,3	38,1	90	311	416	-13,4	-11,6

Taula 6.16. Relació dels resultats d'un blanqueig convencional i un amb 1% $Mg(OH)_2$ i 1,5% de Na_2SiO_3

La utilització de $Mg(OH)_2$ presenta unes propietats molt beneficioses pel blanqueig de la TMP. Per una part la reducció de l'alcalinitat present en el sistema i del pH ajuden a una millor estabilització del H_2O_2 i a una reducció de la DQO i la DC. Per l'altra, les característiques del magnesi permeten reduir el percentatge del Na_2SiO_3 sense afectar substancialment en la capacitat captadora de metalls. Aquesta reducció de silicat comporta una reducció extra en la DQO i de la DC, ja que és una important font de deixalla aniónica. En el cas de la combinació d'un 1% de $Mg(OH)_2$ i un 1,5% de Na_2SiO_3 obtenim valors de blancor comparables als del blanqueig convencional, però unes millores importants en la qualitat de les aigües. La reducció de la concentració col·loïdal és important. La DQO es redueix un 34% i la DC més d'un 40%.

Per comprovar que els valors de blancor obtinguts siguin deguts a un canvi en l'estructura molecular de la lignina, i no a la blancor inherent del $Mg(OH)_2$ es fan galetes normals i hiperentades i es mesura la seva blancor. En la figura 6.28 es mostren els resultats.

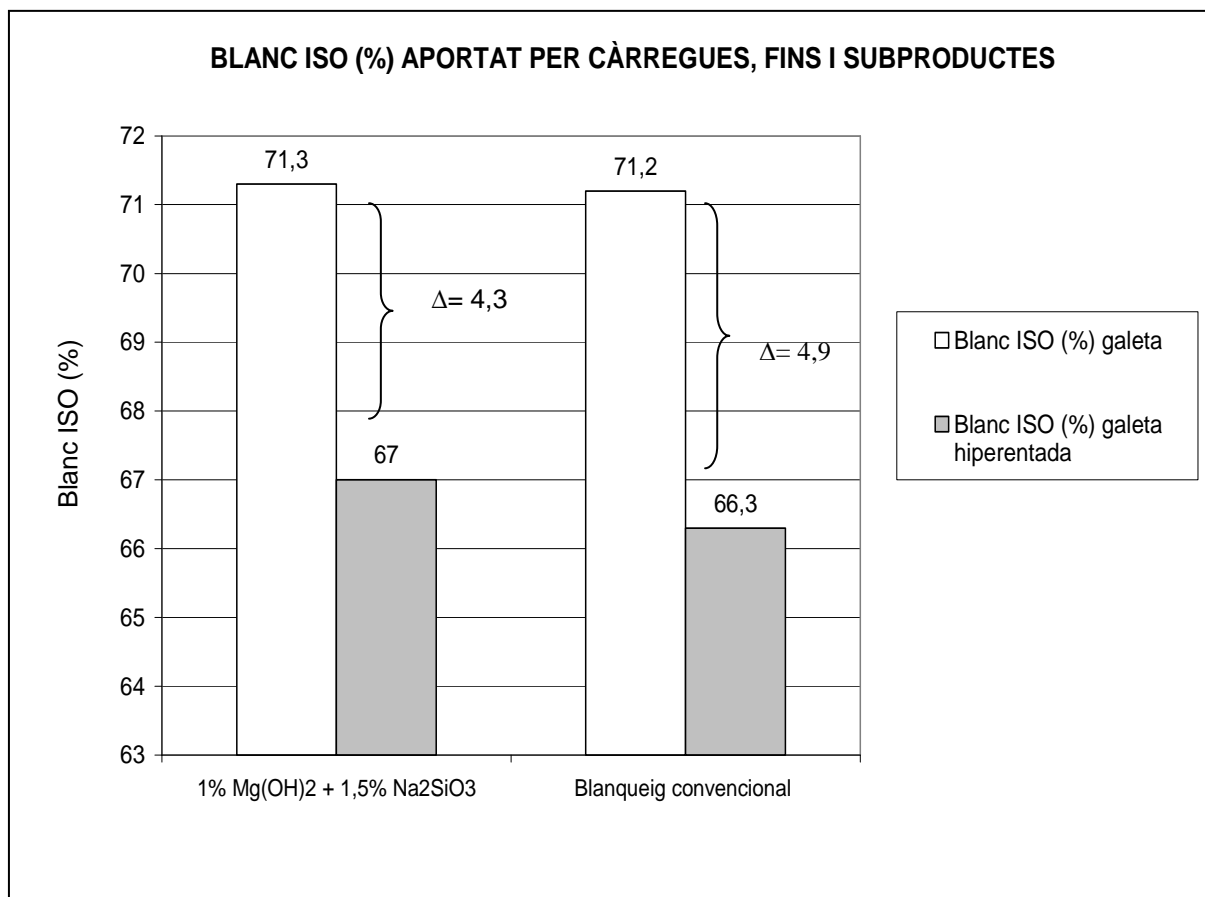


Figura 6.28 Diferència de blancor ISO (%) entre galetes i galetes hiperentades

S'observa que la blancor aportada per les càrregues, fins i reactius del blanqueig amb $Mg(OH)_2$ és fins i tot lleugerament inferior que en el convencional. Per aquest motiu es pot afirmar que el guany de blancor dels experiments amb $Mg(OH)_2$ és degut, en igual o fins i tot major grau que en blanqueig convencional, a la modificació molecular de la lignina.

Globalment aquestes condicions són millors que les d'un blanqueig convencional: blancor comparable i millora important en la qualitat de les aigües. La concentració col·loïdal es redueix en més d'un 20%, però hi ha una diferència important en el potencial zeta. El blanqueig convencional té un PZ col·loïdal de -19 mV. Quan s'utilitza un 1% de $Mg(OH)_2$ i un 1,5% de Na_2SiO_3 presenta un valor de -13,4 mV. Aquesta diferència és deguda a la menor alcalinitat quan blanquegem amb $Mg(OH)_2$ i pot suposar una major tendència a la floculació entre els col·loïdes presents ja que en tenir una menor càrrega superficial poden ser més inestables i donar lloc a la formació de stickies secundaris. Per avaluar aquesta possibilitat s'ha tornat a realitzar un test de desestabilització per un blanqueig convencional i el blanqueig en qüestió. Els resultats es mostren en la figura 6.29.

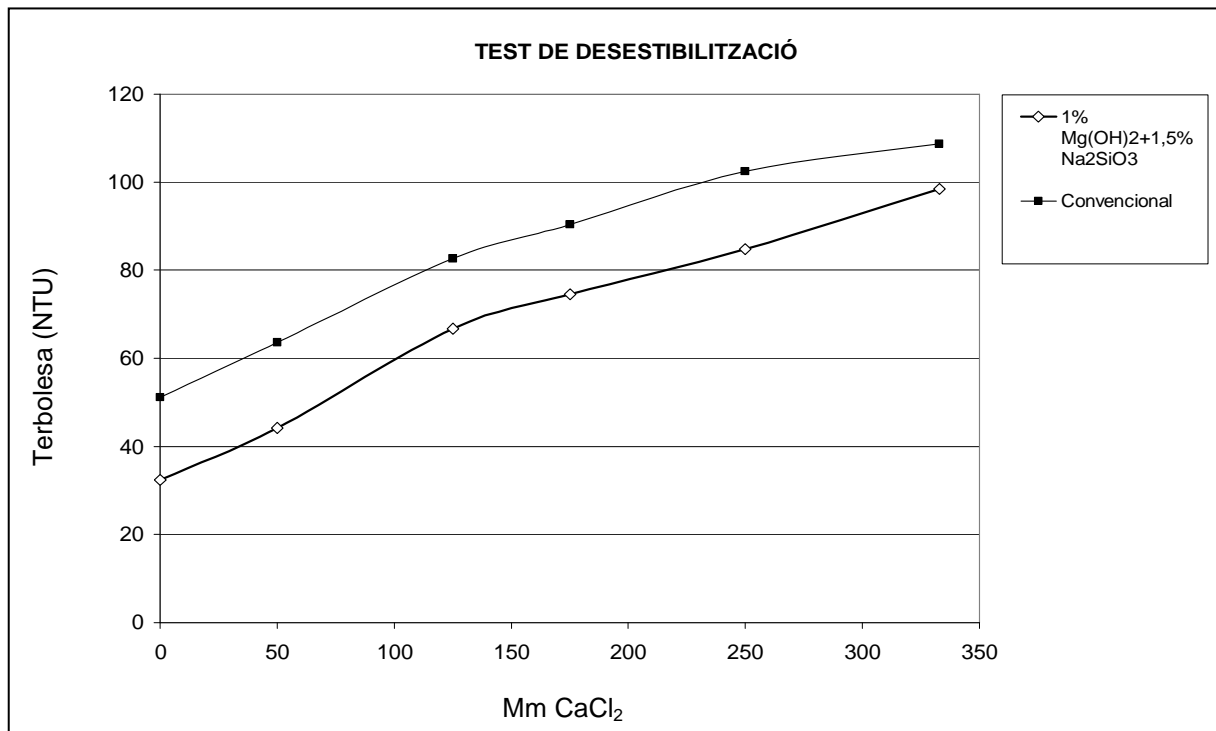


Figura 6.29 Evolució de la terbolesa en funció de la concentració de CaCl₂ en el test de desestabilització

Els resultats són similars que en la figura 6.20. S'observa que malgrat la diferència substancial en el potencial zeta col·loidal les tendències en la desestabilització són similars, el qual implica que aquestes variacions no són suficients per augmentar la predisposició del medi en la generació de dipòsits.

6.3 Blanqueig amb Ca(OH)_2

Hem observat que la utilització d'una base feble comporta una millora global del blanqueig de la pasta termomecànica. Per avaluar si totes les bases d'aquest tipus aporten efectes positius s'han realitzat una sèrie d'experiments amb el Ca(OH)_2 per avaluar-ne el seu comportament.

6.3.1 Variació del % de Ca(OH)_2

Els primers experiments que s'han realitzat amb el Ca(OH)_2 consisteixen en substituir el NaOH per aquesta base i avaluar els resultats dels tests per diferents percentatges. En la taula 6.17 es presenten els valors de les diferents variables que s'utilitzen per a la seva realització.

Condicions pel blanqueig amb Mg(OH)_2	
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	70
Consistència (%)	10
Temps (h)	2
Na_2SiO_3 STD	2,5
Ca(OH)_2 (%)	0→1
DTPA (%)	0,3
H_2O_2 (%)	3

Taula 6.17 Condicions pel blanqueig amb Ca(OH)_2

Treballant amb una base més feble que el NaOH, i amb la qual el pH durant el blanqueig serà menor, és d'esperar que l'activitat dels metalls per desestabilitzar el H_2O_2 disminueixi i s'obtinguin uns resultats interessants. En la figura 6.30 es presenten els resultats obtinguts quan es substitueix el NaOH per Ca(OH)_2 a diferents percentatges i es mantenen tots els altres paràmetres del blanqueig convencional. Les variables estudiades són la blancor ISO i el consum de H_2O_2 .

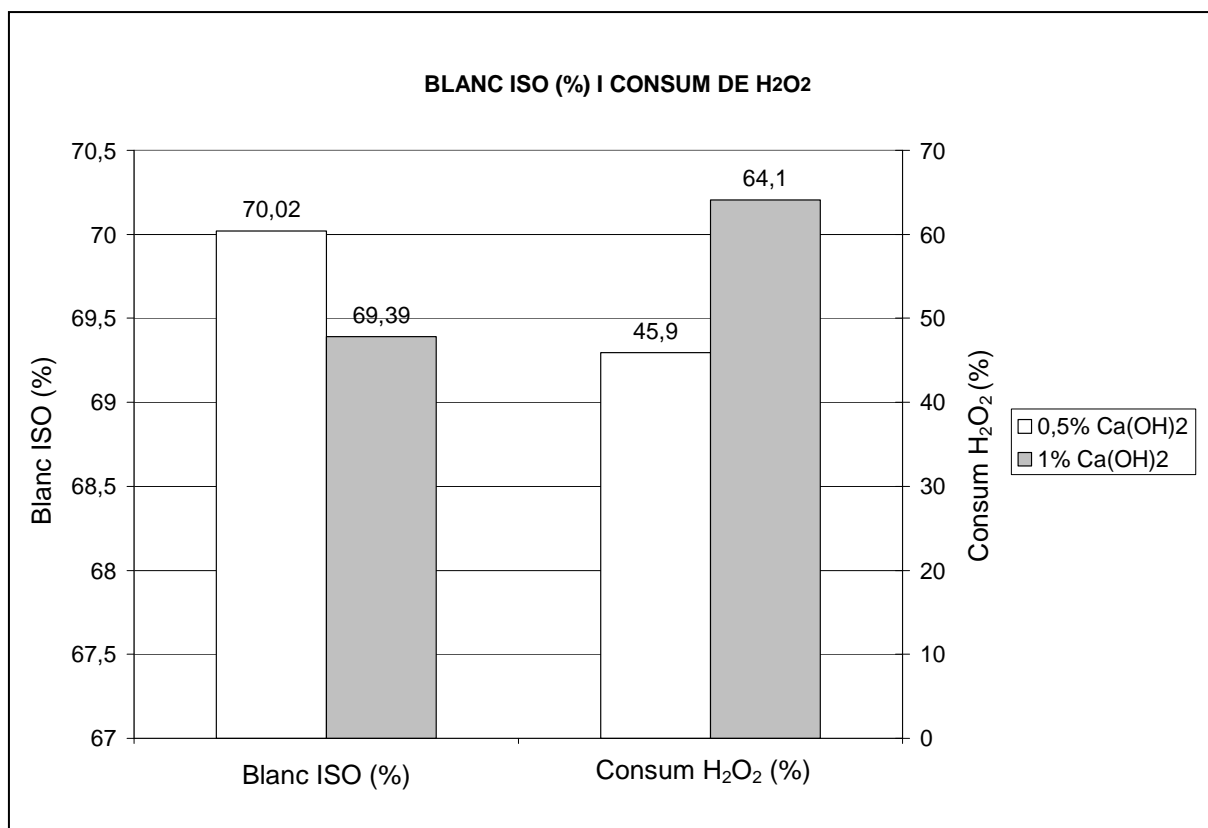


Figura 6.30 Evolució del blanqueig i el consum de H₂O₂ per diferents % de Mg(OH)₂

Els resultats obtinguts són negatius. L'índex més gran de blancor que obtenim és per una 0,5% de Ca(OH)₂, mentre que en augmentar el percentatge a un 1% disminueix substancialment. Aquests valors baixos de blancor són deguts a elevats consums de H₂O₂; la descomposició en relació als altres blanqueigs estudiats és molt més elevada.

Les diferències en relació al blanqueig amb Mg(OH)₂ són importants. Si analitzem detingudament els dos reactius podem dir que són dues bases febles, tot i que una ho és més que l'altra, però que aquesta diferència no hauria de suposar cap augment elevat en la descomposició del H₂O₂. El canvi important rau amb la substitució del magnesi pel calci. Com s'ha comentat el magnesi desenvolupa un rol important en l'estabilització del peròxid. Contràriament, el calci no presenta aquesta propietat i afecta d'una manera important en el consum de peròxid. Com es pot observar a mesura que anem augmentant el percentatge de Ca(OH)₂ el consum augmenta, en part lògic per l'increment de l'alcalinitat del sistema, però també clarament per la presència del calci, ja que la diferència de consums de H₂O₂ en passar d'un percentatge del 0,5% a l'1% és de quasi un 20%, excessiva per ser causada únicament per una major presència de OH⁻.

El mecanisme de desestabilització del calci pot ser degut a dues causes: la seva acció independent com altres metalls (coure, ferro,..) o a la possible interacció amb el silicat de sodi desinhibint l'acció captadora de metalls d'aquest. La segona sembla la més lògica, perquè no existeix bibliografia referent a aquest metall alcalinoterri que indiqui que pot actuar com altres metalls, sobre els quals existeix una basta documentació. El mecanisme en concret seria interessant d'analitzar en estudis futurs.

Es demostra que el Ca(OH)_2 no és una bona font alcalina per al blanqueig de la pasta termomecànica, i al mateix temps que la utilització d'una base feble no assegura un bon comportament del blanqueig. Fer servir una base feble és condició necessària, però no suficient, per obtenir valors de blancor similars als d'un blanqueig convencional i millorar la qualitat de les aigües. La diferència de la idoneïtat de la base feble depèn del metall alcalí o alcalinoterri que formi el hidròxid.

El Ca(OH)_2 no pot igualar els resultats de blancor obtinguts amb el blanqueig convencional. En base a l'objectiu del present projecte es dóna per finalitzada l'experimentació entorn aquest reactiu.

7 RESUM DEL PRESSUPOST

7 RESUM DEL PRESSUPOST

El pressupost es desglossa en els conceptes de material i execució i redacció. El cost de cadascun d'aquests es pot veure a continuació:

Descripció	Subtotal
Cost del material	144,2 €
Cost d'elaboració i redacció del projecte	6018 €
	Import net 6162,20 €
	IVA (16%) 985,95 €
	TOTAL 7148,15 €

El pressupost d'aquest estudi ascendeix a la quantia de **SET MIL CENT QUARANTA-VUIT EUROS amb QUINZE CÈNTIMS.**

Gerard Caula Cortés

Girona, a 1 de setembre del 2006

8 CONCLUSIONS

8 CONCLUSIONS

A continuació es comenten totes les conclusions que s'han extret de cadascuna de les fonts alcalines a partir de l'anàlisi dels resultats experimentals.

Els Na_2SiO_3 modificats presenten un bon comportament a nivell d'estabilització del peròxid d'hidrogen i dels valors de blancor. A mesura que s'afegeix més quantitat d'aquest reactiu i el seu ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ és menor aquests resultats són millors. Utilitzant-los com a única font alcalina, prescindint del NaOH, poden aconseguir valors de blancor similars als del blanqueig convencional reduint l'alcalinitat del medi, el qual pot arribar a disminuir la DQO fins entorn un 25%, però augmentant substancialment els valors de demanda catiònica a causa de la naturalesa del reactiu.

La utilització dels silicats modificats de menor ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comporta una reducció de la demanda catiònica en relació a un altre silicat amb un major ratio, en les mateixes condicions d'alcalinitat del blanqueig i emprant aquest reactius com a única font alcalina.

La combinació dels silicats modificats de baix ratio, com el Na_2SiO_3 S3 (ratio=1,75), conjuntament amb el NaOH, com a fonts alcalines, permet aconseguir uns valors que s'adapten a les exigències dels objectius. Un 2,5% de Na_2SiO_3 S3 amb un 0,39% de NaOH permet obtenir valors de blancor pràcticament iguals que els d'un blanqueig convencional amb una reducció de la demanda catiònica entorn el 13% i de la DQO superior al 21%.

La utilització del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com a font alcalina es descarta completament. Aquest reactiu desestabilitza de manera important el H_2O_2 en relació als altres productes químics testats, amb la conseqüent reducció de blancor, molt per sota dels valors obtinguts en el blanqueig convencional.

La utilització del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ permet obtenir valors interessants, degut a la seva naturalesa de base feble, la qual redueix el pH del medi, i a l'acció conjunta del cations de magnesi amb el Na_2SiO_3 estàndard. Amb un 1% de la base feble i un 2,5% de silicat es compleixen les peticions, la blancor és igual a la d'un blanqueig convencional, la DQO baixa un 30% i la demanda catiònica un 25%.

Emprant un 1% de $Mg(OH)_2$ es pot reduir el percentatge de Na_2SiO_3 fins a un 1,5% per obtenir valors de blancor comparables als del blanqueig convencional. Reduint lleugerament l'alcalinitat del sistema amb aquesta maniobra s'aconsegueix una DQO un 40% inferior a la del blanqueig convencional i una demanda catiònica un 34% més baixa. Paral·lelament, la reducció de la concentració col·loïdal és d'entorn el 20%.

En els casos estudiats on la disminució de l'alcalinitat del medi ha suposat un augment del potencial zeta col·loïdal cap a zero no s'ha detectat una major tendència a la formació de dipòsits. En el mateix sentit, l'aproximació del potencial zeta de les fibres cap al punt isoelèctric suposarà una millor retenció de les fibres i fins.

De cares a treballs futurs seria interessant testar Na_2SiO_3 modificats amb ratios menors que els analitzats. La utilització de diferents silicats de sodi modificats amb $Mg(OH)_2$ podria comportar millores en relació a la qualitat de les aigües, seria interessant continuar investigant per aquest camí.

Independentment dels costos econòmics associats a la utilització dels reactius, ja que no és l'objecte del present estudi, la solució que s'adapta millor als requeriments és la utilització d'un 1% de $Mg(OH)_2$ més un 1,5% de Na_2SiO_3 . Els resultats de blancor són pràcticament iguals als d'un blanqueig convencional i la millora de la qualitat de les aigües està molt per sobre de les exigències de l'abast. Es pot considerar complert l'objectiu de l'estudi.

Gerard Caula Cortés

Girona, a 1 de setembre del 2006

9 RELACIÓ DE DOCUMENTS

L'estudi/treball consta de dos volums, els quals es presenten a continuació:

DOCUMENT 1 – MEMÒRIA

Vol 1. MEMÒRIA

Vol 2. ANNEXOS A LA MEMÒRIA

A Mesura de la concentració de H_2O_2

B Determinació del H_2O_2 consumit

C Determinació de l'alcalinitat total dels silicats de sodi

D Fulls d'especificacions dels silicats de sodi

E Funcions de regressió de les gràfiques

F Detall del pressupost

G Resultats experimentals

10 BIBLIOGRAFIA

10 BIBLIOGRAFIA

AURICH, X. Estudi de les interaccions dels col·lectors amb les variables hidrodinàmiques en un process d'eliminació de tinta per flotació. Treball Fi de Carrera. Enginyeria Industrial. Escola Politècnica superior. Universitat de Girona. Juliol 2001.

AYALA, C., MAGNIN, L. Bleaching of deinked pulp. 7th CTP-PTS Advanced training course on deinking technology N° 24. p. 3-19. 2005

BAMBRICK, D.R. The effect of DTPA on reducing peroxide decomposition. Tappi Journal. Vol.. 68. No 6. p. 96-100. 1985.

BARBOZA, M.O., AREA, M.C. Anàlisi de la influencia de las variables de blanqueo en las propiedades de pastas químico-mecánicas. Investigación técnica papelera. No 125. p.487-499. 1995.

BEEN, J. A novel approach to kinetic modeling of the hydrogen peroxide brightening of mechanical pulp. Tappi Journal. Vol. 78. No. 8. p. 144-151. (1995).

BENEVENTI, D. Physico chemical aspects of deinking. 7th CTP-PTS Advanced training course on deinking technology N° 11. p. 17-34. 2005.

BLANCO, A. Review paper. Why do we have DCM problems? Pira international conference. Paper 6. Gatwick 1997.

BROUWER, P.H. The relation ship between zeta potential and ionic demand and how it affects wet-end retention. Tappi Journal. p. 170-179. 1991.

BROWN, D.G., ABBOT, J. Magnesium as a stabilizer for peroxide bleaching of mechanical pulp. Appita. Vol. 47. No 3. p. 211-216. 1994.

BURNET, A. La mise au point de procédés de blanchiment de fibres cellulósiques performant en milieu neutre. Rapport de stage CTP CR n° 4501. 2005.

CARRÉ, B., GALLAND, G. Overview of deinking thechnology. 7th CTP-PTS Advanced training course on deinking technology N° 6. p. 1-18. 2005a

CARRÉ, B. Deinking of wood containing recovered paper. 7th CTP-PTS Advanced training course on deinking technology N° 25. p. 1-3. 2005b.

CATHIE, R., HAYDOCK, R., DIAS, I. Understanding the fundamental factors influencing stickies formation and deposition. Pulp & Paper Canda. Vol. 93. No. 12. p.157-160. 1992.

CHRISMENT, A. Color & Colorometria. Datacolor Intrenacional. Editions 3C Conseil. Paris. 1998.

COLODETTE, J.L., ROTHENBERG, S., DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brighness of mechanical and chemimechanical pulps. Part I: Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems. Journal of pulp and paper science. Vol. 14. No. 6. p. 126-132. 1988.

COLODETTE, J.L., ROTHENBERG, S., DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brighness of mechanical and chemimechanical pulps. Part II: Hydrogen peroxide stability in the presence of sodium silicate. Journal of pulp and paper science. Vol.15. No. 1. p. 3-9. 1989a.

COLODETTE, J.L., ROTHENBERG, S., DENCE, C.W. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brighness of mechanical and chemimechanical pulps. Part III: Hydrogen peroxide stability in the presence of magnesium and combinations of stibilizers. Journal of pulp and paper science. Vol. 15. No. 2. p. 45-50. 1989b.

CONFEDERATIOON OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES (CEPI). Special Recycling 2004 Satictics. (<http://www.cepi.org/files/SpecRecStats2002-104335A.pdf>, 1 de setembre de 2005).

DENCE, C.W. Pulp bleaching-Principles and Practice. Section III: The chemistry of bleaching and brightness reversion. Tapi Press. p.161-181. 1990.

DONAT, V. VAN DE VEN, T.G.M., PARIS, J. Distribution of dissolved and colloidal substances in the forming and press sections of a paper machine. Journal of pulp and paper science. Vol. 29. No. 9. p. 294-298. 2003.

FAIRBANK, M.G., ALI, T., MCLELLAN, F. The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp 1: The effects of alkalinity and pH. CPPA Annual Meeting 72. p.B15-B26. 1986.

FAIRBANK, M.G., ALI, T., MCLELLAN, F. The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp 2: The effects of retention time and temperature. CPPA Annual Meeting 73. p.B127-B133. 1987.

FAIRBANK, M.G., ALI, T., MCLELLAN, F. The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp 4: The role of silicate as a buffer during peroxide bleaching. CPPA Annual Meeting 74. p.B11-B14. 1989a.

FAIRBANK, M.G., ALI, T., MCLELLAN, F. The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp 4: The effects of silicate on papermaking process. CPPA Annual Meeting 74. p.B15-B22. 1989b.

FALCONE, J.S., SPENCER, R.W. Silicates expand role in waste treatment, bleaching, deinking. Pulp & Paper. Vol. 49. No. 14. p.114-117. 1975.

FROASS, W.C., FRANCIS, R.C., DENCE, C.W., LE FEVRE, G. The interaction of calcium, magnesium and silicate under peroxide brightening conditions. 82th CPPA Annual Meeting. Montreal. p. A227-A237. 1996.

GALOBARDES, F. Search for quick method to differentiate offset and flexography newspaper and magazine prints. Treball Fi de Carrera. Enginyeria Industrial. Escola Politècnica superior. Universitat de Girona. Febrer 2004.

GALLAND, G., CARRÉ, B., BRUN, J. Secondary stickies: definition, formation mechanism and characterisation. Investigació tècnica papelera. Vol. 40. No 149. p. 25-33. 2003.

GRATTON, R., PRUSZYNSKI, P. Cationic demand survey of papermachines: How can we measure and use it? 80th CPPA Annual Meeting. Montreal. P.B79-B89. 1994.

GRIESSER, R., LURIA, M. Valoración instrumental del blanco. Xix Jornadas tecnicas papeleras. Madrid. 1988.

GULLICHSEN, J., PAULAPURO H., STENIUS, P. Papermaking science and technology. Forest Products Chemistry. Helsinki, Finland. 2000.

HARRISON, A. Chelating agents. Pulp & Paper. Vol. 66. No 1. p. 39. 1992.

HUBBE, M.A. How do retention aids work? TAPPI Papermakers conference. p. 389-398. 1988.

HUBBE, M.A., JUNHUA, C., HEITMANN, J.A. Measurement and impact of charge: a practical guide. Solutions! p. 23-25. Novembre 2004.

KUTNEY, G.W. Hydrogen peroxide:stabilization of bleaching liquors. 70th CPPA Annual Meeting. Montreal . p.B175-B185. 1984.

KUTNEY, G.W Effect of manganese concentratioon on the descomposition of H₂O₂. Pulp and Paper Canada. Vol. 86. No. 12. p.31-34. 1985.

LALEG, M., COLLINS, R., HEITNER, C. Blanchiment au peroxyde en utilisant d'autres sources d'alcali. Congrès FrancopHone de papier, Québec. p. 81-87.

LE FEVRE, G., MORAN, J.R. Silicate chemistry key to solving mill scale problems. Tappi Journal. Vol. 79. No.11. p.77-81. 1996.

LEARY, G., GIAMPOLO. D, The darkening of TMP during its bleaching by alkaline peroxide, international symposium on wood and pulping chemistry, 1997.

LEDUC, C., MONTILLET, C. DANEALT, C. Activation for the peroxide bleaching of mechanical pulp. Pulping conference. p. 361-369. 1996.

LONNBERG, B., JAKARA, J. The effects of bleaching parameters on brightening of pulps. Proceedings of 1996 International pulp bleaching conference, Helsinki. P.201-212. 1989.

MALVERN NAOSIZER MANUAL.p 15.1-15.9. 2002

MICHALOWSKI, R. Control of metal ions through use of chelating agents. Tappi Journal. Vol. 76. No. 7. p. 265-266. 1993.

NALCO CHEMICAL COMPANY. Retention: the key to efficient papermaking. (<http://www.wcsi.unian.it/educa/inglese/retentio.html>, 26 de juliol del 2005).

NAVARRO, J. Ensayos físico-mecánicos del papel. Editorial Marfil. Alcoy. 1972.

OLSSON, B., BERGER, R., HILBERT, H. Theoretical and practical relationships between turbidity and charge characteristics. Pira Wet End Chemistry Conference. p.1.1-1.16. 2002.

PATRICK, K. New papermaking technologies pave way to higher quality and efficiency. Pulp and paper Canada. Vol. 72. No.4. p. 91. 1998.

PETIT-CONIL, M. Efficient silicate-free hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulps. ATIP. Vol. 58. No. 5. p.22-24. 2004.

REIFSNYDER, R.H., ADIWINATA, J., EVANS, C, Optimization of the peroxide brightening of mechanical pulps using soluble silicates. Apita 1995. p.137-142. 1995.

SARJA, T., ZABIHIAN, M. Control of potential secondary stickies in deinked pulp. Kemira Chemical Ltd. 2002.

SHAW, D.J., Introduccion a la quimica de superficies y coloides. Coleccion Exedra. Editorial Alhambra. Madrid. 1970.

SIGMAN, M.A., ROHLF, E.V. The effect of system charge on stickies deposition. Pulping conference. p. 507-513. 1993.

STUMM, W., HÜPER, H., CHAMPLIN, R. Formation of Polysilicates as determined by coagulation effects. Environment Science and Technology. Vol. 1. No. 3. p. 221-227. 1967.

SUESS, H.U., DEL GROSSO, M., SCHMIDT, K., HOPF, B. Options for bleaching mechanical pulp with a lower COD load. Appita 2001. p.419-425. 2001.

SUNDBERG, J., THORNTON,C., PETTERSON,B. Calcium-induced aggregation of dissolved and colloidal substances in mechanical pulp suspensions. Journal of Pulp and Paper. Vol. 20. No.11. p. J317-J322. 1994.

SUNDBERG, A. Hemicellulose-pitch balance-essential for pitch deposition and paper strength. Pira international conference. Paper 2. Nice 2004.

SMOOK, G.A. Manual para técnicos de pulpa i papel. Tappi Press. Atlanta, G.A. 1990.

THAKORE, A. The use of magnesium hydroxide as a cost effective cellulose protector in the pressurized alkaline peroxide bleaching stage. Pulp and paper Canada. No. 5. p. 46-49. 2005.

TAPPI T218 sp-97. Forming handsheets for reflectance testing of pulp. (Büchner funnel procedure). Tappi Press, Atlanta. 1998.

TAPPI T282 sp-97. Forming handsheets for reflectance testing of pulp. (Sheet machine procedure).Tappi Press, Atlanta. 1998.

TAPPI T452 om-02. Brightness of pulp, paper and paperboard (directional reflectance at 457nm). Tappi Press, Atlanta. 2003.

TKK. Imatge d'un mesurador de blancor. <http://www.tkk.fi/Yksikot/Paperi/images/Elrepho.jpg> (15 d'agost del 2006)

UNE 77-004-89 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Método del dicromato.

XU, E.C., SABOURIN, M.J. Brightness and bleachability of thermomechanical pulp. Pulp and paper Canada. Vol. 99. No. 3. p.38-44. 1998.

XU, E.C. H₂O₂ Bleaching of mechanical pulps. Part IV: H₂O₂ Consumption. Journal of pulp and paper science. Vol. 28. No. 11. p.379-383. 2002.

YANG, W., NI, Y. Peroxide decomposition and its relation to the effect of pulp consistency on peroxide bleaching of mechanical pulp. International symposium on wood and pulping chemistry. p. 248-254. 1999.

ZENO, E. Wet end chemistry, general aspects. 7th CTP-PTS Advanced training course on deinking technology. p. 8-34. 2005

ZETA-METER INC. Zeta potencial: a complete course in 5 minutes. (<http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>, 18 d'agost del 2005)

ZHANG, J. NI, Y. ZHOU, Y. Mg(OH)₂ based peroxide process for a hardwood pulp. PAPTAC Annual Meeting. p.1419-1422. 2004.

11 GLOSSARI

11 GLOSSARI

AT: Alcalinitat total.

Ca(OH)_2 : Hidròxid de calci.

C=O: Grups carbonils.

CTP : Centre Technique du Papier.

CEPI: Confederation of European Paper Industries.

CuSiO_3 : Silicat de Coure (II).

DBO: Demanda biològica d'xigen.

DC: Demanda catiònica.

DQO: Demanda química d'oxigen.

DTPA: Sal pentasòdica d'àcid dietilentriamina pentaacètic.

FeSiO_3 : Silicat de ferro (II).

H_2O_2 : Peròxid d'hidrogen.

HOO^- : Anió perhidroxil.

HSiO_3^- : Anió bisilicat.

K_2SiO_3 : Silicat de potassi.

Mg: Magnesi.

Mg(OH)_2 : Hidròxid de magnesi.

NaHSO_3 : Bisulfit sòdic.

Na_2O : Òxid de sodi.

NaOH : Hidròxid de sodi. Sosa càustica.

Na_2SiO_3 : Silicat de sodi.

Na_2SO_4 : Sulfat de sodi.

O_2 : oxigen.

O_2^{\ominus} : anions superòxids.

OH^- : anions hidroxils.

PZ: Potencial zeta.

SiO_2 : Sílice.

TMP : Thermomechanical pulp. Pasta termomecànica.