

EDISON HUMBERTO DURÁN OTTH

**IDENTIFICACIÓN Y CONTROL DE PITCH EN PRODUCTO FINAL
DE LA LÍNEA DE PRODUCCIÓN DE PULPA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2011**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

D963i
2011

Durán Otth, Edison Humberto, 1950-

Identificación y control de pitch en producto final de la
línea de producción de pulpa de eucalipto / Edison Humberto
Durán Otth. – Viçosa, MG, 2011.
x, 52f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexo.

Orientador: Rubens Chaves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 49-50.

1. Polpa de madeira. 2. Indústria de celulose - Eliminação
de resíduos. 3. Coagulantes. 4. Eucalipto. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9861

EDISON HUMBERTO DURÁN OTTH

**IDENTIFICACIÓN Y CONTROL DE PITCH EN PRODUCTO FINAL
DE LA LÍNEA DE PRODUCCIÓN DE PULPA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprobada: 20 de julio de 2011

Teresa Cristina Fonseca da Silva

Hélio García Leite

Rubens Chaves de Oliveira
(Orientador)

AGRADECIMIENTOS

A mi señora Annie y a mis hijos Daniela, Diego y Valentina, por su importante apoyo.

A Celulosa Arauco y Constitución, por la oportunidad y por el apoyo para la realización de este trabajo.

A la Universidad Federal de Viçosa, por la excelencia y calidad de sus profesores y programas ofrecidos.

Para los Profesores Dr. Rubens Chaves de Oliveira, Dra. Teresa Cristina F. Silva y Prof. Dr. Hélio García Leite, por el valioso conocimiento entregado, por sus recomendaciones a la hora de preparar la presentación de la monografía y por sus importantes correcciones.

Para el equipo del Laboratorio de Central y Riles de la Superintendencia Técnica de Planta Arauco, por su apoyo en la realización de los experimentos y la adquisición de datos de terreno.

BIOGRAFÍA

Edison Humberto Durán Otth, nació el 2 de Mayo de 1950 en la ciudad de Temuco. Su padre es el Sr. Francisco Durán Ascencio y su madre es la Sra. Yolanda Otth Arias.

Realizó sus primeros estudios en la ciudad de Temuco en el Instituto de Humanidades y la Educación Media la realizo en el Liceo de Hombres de Villarrica y Temuco.

En el año 1969, ingreso a la Universidad de Concepción, recibíendose de Ingeniero Civil Químico, en el año 1975.

Ingreso a Celulosa Arauco, en el año 1975 como Ingeniero de Entrenamiento, más tarde hizo su carrera en forma exitosa, ocupando diversos cargos en la Planta: Jefe de Turno, Jefe de Área, Superintendente, Sub Gerente, Gerente de Planta Constitución y Licancel en el año 1998, para finalmente ser Gerente de Planta Arauco en el año 2003 hasta la fecha.

ÍNDICE

LISTADO DE FIGURAS	vi
LISTADO DE TABLAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
RESUMEN	xi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos.....	2
1.1.1. Objetivos Específicos.....	2
2. RESEÑA HISTÓRICA	3
2.1. Cambios Resultantes en Línea 1 de Celulosa Arauco y Constitución S.A.	3
2.2. Influencia de los cationes en la formación de depósitos de pitch en Línea 1.....	3
2.2.1. Cambio de matriz de agua	7
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. Composición Química de la Madera	10
3.2. Definición de Pitch.....	11
3.3. Calificación de pintas en hoja de máquina	12
3.4. Componentes que favorecen la formación del Pitch	14
3.4.1. Calcio	14
3.4.2. Antiespumantes.....	15
3.5. Mecanismos de Formación de Depósitos por absorción química y cationes metálicos .	15
3.5.1. Adsorción Química.....	17
3.5.2. Cationes Metálicos.....	17
3.6. Mecanismos de Control de Pitch	19
3.6.1. Dispersantes.....	19
3.6.2. Talcos.....	20
4. MATERIALES Y MÉTODOS	21
4.1. “Reacción de licor negro con sulfato de aluminio”	21
4.1.1. Materiales	21

4.1.2. Equipos.....	22
4.1.3. Diagrama área de lavado línea 1.....	23
4.1.4. Toma de muestra.....	23
4.1.5. Metodología.....	24
4.1.6. Etapa de reacción.....	25
4.1.7. Fase solida.....	26
4.1.8. Fase liquida.....	27
4.2. Disminución del aluminio residual en agua de proceso “prueba de jarras”.....	28
4.2.1. Materiales.....	29
4.2.2. Equipos.....	29
4.2.3. Metodología.....	29
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
5.1. “Reacción de licor negro con sulfato de aluminio”.....	34
5.2. Disminución del aluminio residual en agua de proceso.....	42
5.3 Resumen de costos y beneficios.....	44
6. CONCLUSIÓN.....	46
7. SUGERENCIAS.....	47
8. BIBLIOGRAFÍA CITADA.....	48
9. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.....	49
ANEXOS.....	51
ANEXO A.....	52

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Consumos anuales de Sulfato de Aluminio y Cal Apagada en Planta de Agua celulosa Arauco “Datos 2009”	6
Figura 2: ADt No Prime provocadas por pintas y blancura “datos 2009”	7
Figura 3: Esquema cambio de matriz de agua en Línea 1	8
Figura 4: Comparación de pintas provocadas por oxido 2009/2010	9
Figura 5: Composición química de la madera ²	11
Figura 6: Tres mecanismos de formación de depósitos de pitch.....	16
Figura 7: Tratamiento con dispersantes - Estabilización de carga neta	20
Figura 8: Punto de muestreo licor área de lavado línea 1	23
Figura 9: Esquema primera etapa de reacción.....	25
Figura 10: Separación y mediciones realizadas a ambas fases.....	28
Figura 11: Periodo de agitación a 200 rpm.....	30
Figura 12: Adición de floculante	31
Figura 13: Periodo de agitación a 20 rpm.....	31
Figura 14: Periodo de sedimentación.....	32
Figura 15: Metodología prueba de jarras.....	33
Figura 16: Porcentaje de solido seco generados por la adición de $Al_2(SO_4)_3$ antes del filtrado.....	35
Figura 17: Tendencia del pH a distintas dosificaciones de $Al_2(SO_4)_3$	35
Figura 18: Masa de sólidos (g) contenidos en los filtros	36
Figura 19: Sólidos depositados en los filtros	37
Figura 20: Porcentaje de orgánicos e inorgánicos en los depósitos generados.....	37
Figura 21: Distribución de la concentración de aluminio para la fase sólida y líquida ...	39
Figura 22: Relación de aumento de Sílice y Aluminio	40
Figura 23: Relación de aumento de Magnesio y Aluminio.....	41
Figura 24: Comparación del residual de aluminio para dos coagulantes	43

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Análisis de depósitos, 26 de Julio de 2005.....	4
Tabla 2: Análisis de aguas 2011 Línea 1.....	5
Tabla 3: Dosificación según turbidez de río.....	30
Tabla 4: Distribución de aluminio en las dos fases.....	38
Tabla 5: Concentración de metales en los sólidos depositados en los filtros (Fase sólida)	39
Tabla 6: Concentración de metales contenido en el filtrado (Fase líquida)	41
Tabla 7: Comparación de depósitos en estanque de filtrado área de lavado línea 1 con el pitch artificial.....	42
Tabla 8: Comparación de dosificación para una prueba de jarras escogida aleatoriamente.....	43
Tabla 9: Costo tratamiento actual de planta	44
Tabla 10: Costo mediante el reemplazo de Sulfato de Aluminio por ECO-1024	44

RESUMO

DURÁN OTTH, Edison Humberto, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Identificação e controle de pitch no produto final da linha de produção de polpa de eucalipto.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Coorientadores: Adair José Regazzi e José Lívio Gomide.

Este estudo teve como objetivo investigar o efeito dos coagulantes de alumínio sobre as substâncias presentes no licor negro fraco da área de lavagem da linha 1 de polpa de eucalipto, assim como a influência deste metal na formação de depósitos e sujidades que aderem ao produto final. Teste de adição de sulfato de alumínio no licor negro fraco da área de lavagem de polpa resultou em aumento na formação de sólidos de caráter inorgânico. Quando as doses de Sulfato de Alumínio- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foram incrementadas, a concentração de sílica e magnésio também aumentou tornando-se os principais componentes gerados. Neste estudo as concentrações desses principais componentes encontrados nos tratamentos artificiais de pitch em laboratório e em depósitos nas paredes dos tanques da área de filtrados de 2005 e 2011 foram comparadas. Houve um aumento nas concentrações de metais nos depósitos encontrados em 2011 em relação a 2005 devido ao longo período (dois anos) sem a manutenção da linha de produção em consequência do terremoto de 27 de fevereiro de 2010. No entanto, comparando os depósitos em 2005 (no período de funcionamento normal e manutenção) com o tratamento experimental artificial de laboratório, observou-se a semelhança das concentrações de ambos os metais presentes. Isto nos permite inferir que o modelo empregado do tratamento artificial de pitch laboratorial simula perfeitamente bem a condição normal de produção de operação. Um estudo paralelo de laboratório foi conduzido para reduzir o residual de alumínio na água industrial. Neste estudo paralelo um novo produto coagulante foi utilizado na planta do processo de clarificação da água (ECO 1024). Os resultados mostraram uma redução média de 42% de concentração de alumínio residual na água industrial. Estas atividades adicionalmente incluíram um atrativo lucro financeiro para mudar o procedimento de clarificação da água industrial tradicional, gerando uma economia anual de US\$117,420.00 quando o ECO 1024 é utilizado.

ABSTRACT

DURÁN OTTH, Edison Humberto, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Identification and pitch control in the final product of the *Eucalyptus* pulp production line.** Advisor: Rubens Chaves de Oliveira. Co-Advisors: Adair José Regazzi and José Lívio Gomide.

The objective of this study was to investigate the agglomerating effect of aluminum on the substances contained in the weak black liquor from the Eucalyptus pulp washing area and the influence of this metal on the formation of deposits or dirt who stick to the final product. Trials were conducted to add aluminum sulphate to black liquor from the washing area. Results showed an increase in the formation of inorganic solids. When the doses of aluminum sulphate were increased, the concentration of silica and magnesium also increased. Both elements were found to be the main components of the artificial pitch generated by these trials. The concentrations of the main components found in the artificial pitch and in deposits from the wall of a washing area filtrate tank, sampled in 2005 and 2011, were compared. An increase in the metal concentrations in 2011 deposits was detected in comparison with 2005 deposits due to the long period (two years) without maintenance in the production line, as a consequence of the February 27th 2010 earthquake. However, when the chemical composition of the 2005 (normal operation and maintenance period) was compared to the artificial pitch, similarities between both metal concentrations were observed. Then it can be concluded that the artificial pitch model simulates well the condition of a normal operation year. A parallel laboratory study was conducted to decrease the residual aluminum concentration in the mill water. A new coagulating agent was used in the plant clarification process (ECO 1024) and a 42 % of decrease of the residual aluminum concentration was measured. Additionally, the economical evaluation shows US\$ 117,420.00 per year of savings when ECO 1024 is used.

RESUMEN

DURÁN OTTH, Edison Humberto, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julio de 2011. **Identificación y control de pitch en producto final de la línea de producción de pulpa de eucalipto.** Orientador: Rubens Chaves de Oliveira. Consejeros: Adair José Regazzi y José Lívio Gomide.

El presente trabajo tuvo como objetivo investigar el efecto aglomerante del aluminio, sobre las sustancias contenidas en el licor negro del área de lavado de línea 1 de pulpa de eucalipto y la influencia de este metal en la formación de depósitos o pintas que se adhieren al producto final. Se realizaron ensayos de adición de sulfato de aluminio al licor negro del área de lavado, los que arrojaron como resultado un aumento en la formación de sólidos de carácter inorgánico. Al aumentar la dosificación de $Al_2(SO_4)_3$, la concentración de sílice y magnesio aumenta, pasando a ser estos los principales componentes del pitch artificial generado. Al comparar las concentraciones de los principales metales del pitch artificial con depósitos encontrados en la pared de un estanque de filtrado del área de lavado año 2005 y año 2011, se registro un aumento en las concentraciones de metales en los depósitos encontrados el 2011 en comparación con el año 2005, debido al largo periodo (2 años) sin mantención de la línea de producción a consecuencia del terremoto del 27 de febrero del 2010. Sin embargo, al comparar el depósito del año 2005 (periodo con operación y mantención normal) con el pitch artificial (muestra in situ) podemos apreciar la similitud de la concentración de los metales presentes. Lo que nos permite inferir que el modelo del pitch artificial simula la condición de proceso de un año normal. Se realizó un estudio de laboratorio en paralelo para disminuir el aluminio residual del agua industrial. Se utilizo un nuevo producto coagulante para la clarificación obteniendo una disminución promedio de 42% en el aluminio residual con el producto Eco 1024. Adicionalmente se realizo un balance económico para cambiar los reactivos tradicionales de clarificación del agua industrial, lo cual arrojó un ahorro anual de 117.420 US\$.

1. INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de pulpaje Kraft de la especie eucaliptus en línea 1 de planta Arauco, se presenta una situación no deseada. Esta consiste en la aparición de suciedad en forma de pintas en el producto final, disminuyéndose la calidad de la pulpa comercializable.

En Planta Arauco, cada vez que se detiene el área de lavado de línea 1, se desprenden depósitos de las paredes de los equipos y estanques, apareciendo como pintas (suciedad) en el producto final. Las características físico químicas de las pintas encontradas en la pulpa, son similares a los depósitos que se encuentran en los estanques de pulpa café y filtrados del área de lavado de línea 1.

Los análisis de composición química realizados a los depósitos encontrados en los equipos del área de lavado, revelan un alto contenido de aluminio. El aluminio posee una gran densidad de carga (+), y por lo tanto tiene mucha afinidad con las sustancias aniónicas presentes en el proceso de pulpaje, y puede formar complejos que precipitan provocando problemas de depósitos.

Una de las principales fuentes de alimentación de aluminio al proceso es el agua industrial, ya que en la planta de tratamiento de agua, se agrega sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3]$ como coagulante para eliminar la turbidez.

Para probar la incidencia del aluminio en la formación de depósitos (pitch) se ha diseñado un plan de trabajo en el cual se hace reaccionar sulfato de aluminio con licor negro obtenido del área de lavado de L1. Paralelamente se realizó un estudio para poder reducir el residual aluminio presente en el proceso, con este objetivo se ha probado un nuevo coagulante en la clarificación del agua de río.

1.1. Objetivos

- Determinar la incidencia del aluminio en la formación del “pitch” en el producto final de la de la línea de producción numero 1 (Línea 1), en planta Arauco.

1.1.1. Objetivos Específicos

- Realizar pruebas experimentales para probar que el aluminio presenta un efecto aglomerante sobre los componentes del licor negro de línea 1.
- Disminuir el residual de aluminio en el agua industrial.

2. RESEÑA HISTÓRICA

2.1. Cambios Resultantes en Línea 1 de Celulosa Arauco y Constitución S.A.

Históricamente el incremento del pitch ha estado focalizado en la Línea 1, sobretodo en el período 1998 – 1999, cuando se empezó a producir pulpa de eucalipto. Este nuevo tipo de madera, provocó diversos problemas de pitch, por la abundancia de extraíbles insaponificables que tiene el árbol maduro. Lo cual derivó en la inestabilidad operacional de la línea de producción, por los frecuentes lavados y limpiezas de equipos, sumados al exceso de uso de talco que producían grumos grises en el producto final.

En los años posteriores, el problema fue resuelto con el uso de madera joven de la especie, junto con un tratamiento combinado de talco y dispersante en el área de lavado y en pre deslignificación. También se produjo una reducción de cationes metálicos, tras el cambio de la línea de agua, desde acero al carbono por acero inoxidable.

La mayor parte de la composición del pitch en Planta Arauco, son compuestos inorgánicos (óxido férrico, silicatos y micas). Sólo hay una fracción del 20 % rica en carbonato de calcio combinado con orgánicos, la cual se agrupa en puntos muertos del lavado. Para el tratamiento del carbonato de calcio se ha sugerido una limpieza de equipos más frecuente, el uso de antiincrustante en los digestores batch y mejorar el control del proceso de filtración de licor blanco⁴.

2.2. Influencia de los cationes en la formación de depósitos de pitch en Línea 1

En el año 2005 se hizo un estudio sobre los depósitos encontrados en algunos equipos y líneas en el área de blanqueo, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 1: Análisis de depósitos, 26 de Julio de 2005

Depósito % en peso	Línea Evap. 1	Línea Evap. 2	Tk. Agua Calentada	Residuos 1 Cuba AB	Residuos 2 Cuba AB	Cerámico Cuba AB	Cuba a AB	Tk. Filtrado #3
DCM	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	0.3	<0.1	1.2	12.5
Extractivos								
Inorgánicos	88.4	79.8	89.4	88.8	93.3	86.3	18.1	62.5
Al₂O₃	46.0	58.0	3.0	7.0	10.0	27.0	-	7.0
Fe₃O₄	43.0	28.0	82.0	19.0	6.0	5.0	6.0	11.0
SiO₂	7.0	9.0	6.0	57.0	69.0	40.0	84.0	41.0
MgO	-	-	-	8.0	9.0	-	-	26.0
Na₂O	-	-	6.0	3.0	3.0	-	10.0	1.0
MnO₂	-	-	-	-	-	-	-	6.0
K₂O	-	4.0	-	-	-	-	-	-
CaO	2.0	1.0	-	3.0	3.0	28.0	-	5.0
SO₃	-	-	-	-	-	-	-	3.0
Cr₂O₃	-	-	-	3.0	-	-	-	-

El análisis de los depósitos muestra que todas las muestras presentan un alto contenido de Aluminio, Hierro y Sílice.

La principal fuente de aporte de aluminio al proceso es planta de agua, ya que en su proceso de clarificación utiliza sulfato de aluminio como coagulante para eliminar la turbidez.

Para determinar el origen de los depósitos, se analizó el agua del proceso, obteniéndose la siguiente tabla:

Tabla 2: Análisis de aguas 2011 Línea 1

Parámetro	Unidad	PROMEDIOS HISTORICOS		
		Ene-Abril	Mayo-Agosto	Septiembre-Diciembre
Alcalinidad total	CaCO ₃ , mg/L	12,28	12,1	12,1
Conductividad específica	µS/cm	50,56	61,8	47,8
D.Q.O.	mg/L	2,82	2,1	2
Demanda de permanganato	KMnO ₄ ,mg/L	3,18	3,2	2,7
Dureza total	CaCO ₃ , mg/L	14,6	22,3	15,3
Dureza de calcio	CaCO ₃ , mg/L	10,72	18,9	11,6
Dureza de magnesio	CaCO ₃ , mg/L	3,77	3,3	3,5
Hierro total	Fe, mg/L	0,06	0,10	0,1
Manganeso total	Mn, mg/L	0,01	0,01	0,01
Nitrógeno amoniacal	N, mg/L	1,19	1,1	0,8
pH	--	6,7	6,8	6,7
Sílice disuelta (1,5 µm)	SiO ₂ , mg/L	12,5	9,6	9,3
Cloruros	Cl ⁻ , mg/L	2,26	2,2	2,7
Turbiedad	NTU	1,42	2,3	1,5
Sulfatos	SO ₄ , mg/L	6,23	10,7	6,2
Sodio	Na, mg/L	4,04	3,70	3,9
Potasio	K, mg/L	0,61	0,60	0,6
Aluminio total	Al, mg/l	0,15	0,40	0,2
Fósforo Total	P, mg/l	0,15	0,20	0,2

La mayor parte del aluminio residual proveniente de proceso de clarificación, se encuentra en el límite de solubilidad de sal. El sulfato de aluminio precipita a pH ≥ 7, arrastrando las partículas en suspensión.

Como una forma de explicar esta mayor cantidad de cationes en las aguas del proceso y en los depósitos analizados, se grafica el gasto de reactivos para la clarificación del agua en Línea 1:

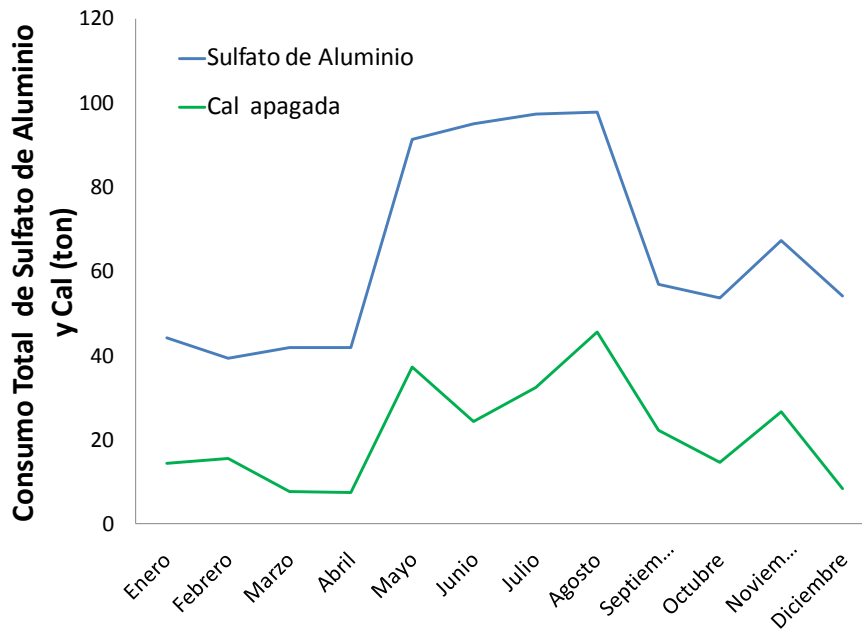


Figura 1: Consumos anuales de Sulfato de Aluminio y Cal Apagada en Planta de Agua celulosa Arauco “Datos 2009”

- a) Al revisar la tendencia del consumo de productos químicos en la planta de tratamiento de agua, se aprecia un aumento de los mismos a partir de los meses de Abril hasta Noviembre de cada año.

La turbidez del agua del rio Carampangue utilizada para el proceso, aumenta durante el periodo de invierno y primavera, debido al arrastre de material provocado por el aumento en el caudal del rio. Lo que provoca un mayor consumo de productos químicos para eliminar la turbidez.

- b) Al realizar una comparación con el aumento de las pintas también, se puede apreciar que este coincide con los aumentos de productos químicos (Sulfato de Aluminio, Cal, Floculante).

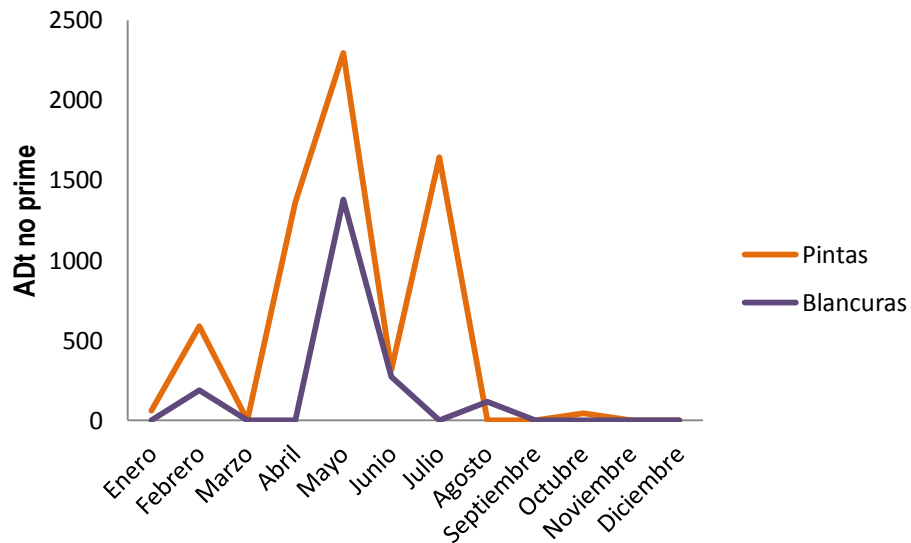


Figura 2: ADt No Prime provocadas por pintas y blancura “datos 2009”

Se observa que el aumento de las pintas está ligada al consumo de productos químicos para el tratamiento de aguas.

- c) La dosificación en exceso de sulfato de aluminio en la planta de agua puede transportar aluminio hacia el proceso, provocando depósitos en las distintas áreas, sobretodo en el área de lavado, donde el pH es alcalino (pH: 12,0)

2.2.1. Cambio de matriz de agua

A continuación se presenta diagrama del cambio de la matriz de agua (30 pulgadas) en Línea 1, realizado en la parada de Planta de 2009, por la empresa SK Industrial S.A.

Debido a la gran cantidad de hierro presente en los depósitos (Tabla 1) se optó por cambiar la antigua matriz de acero al carbono, por acero inoxidable.

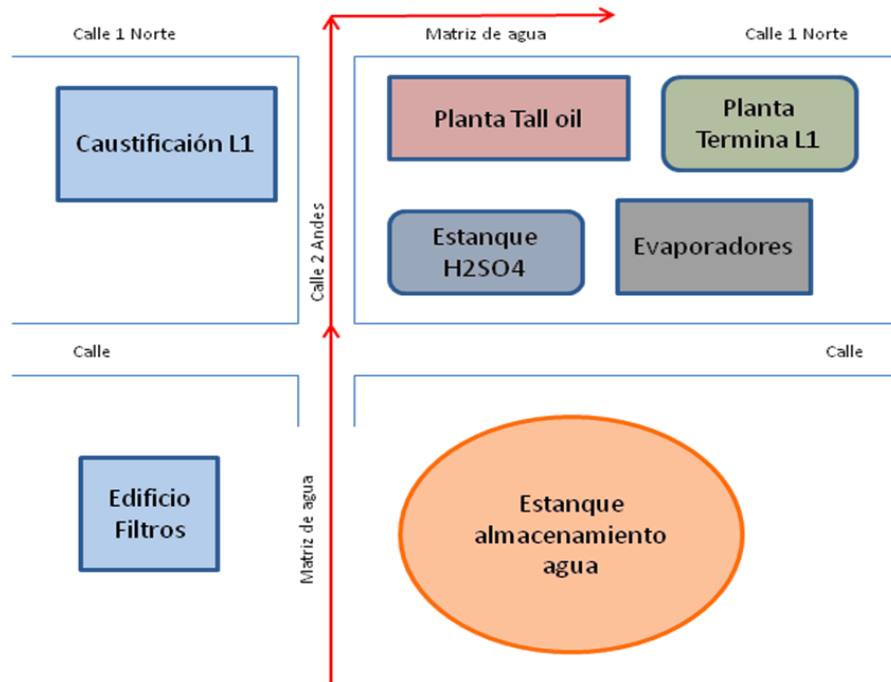


Figura 3: Esquema cambio de matriz de agua en Línea 1

Con el cambio de matriz de agua se logró reducir el arrastre de óxido en el agua de proceso, provocando la disminución de suciedad en el producto final, ligada al óxido.

El siguiente gráfico de comparación año 2009/2010, muestra la reducción (4%) de porcentaje de óxido contenido en las pintas, lograda luego del cambio de matriz de agua.

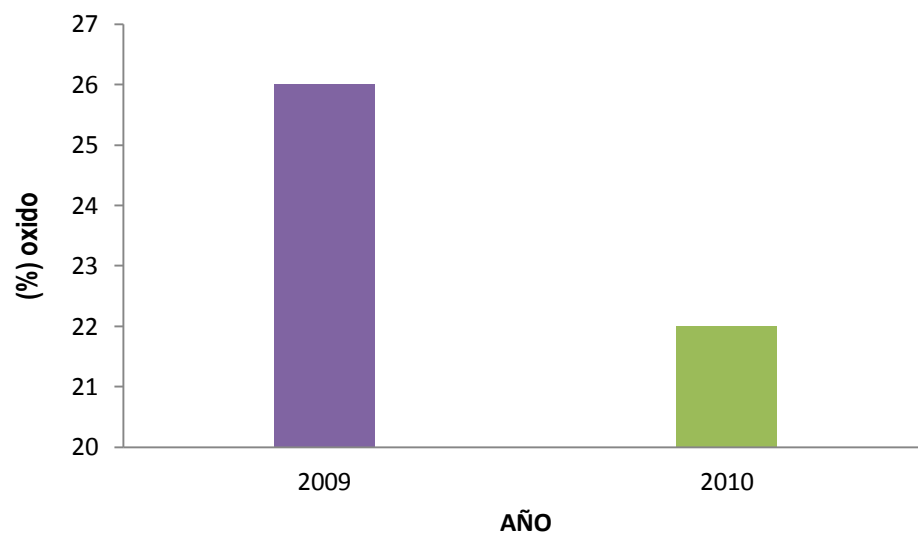


Figura 4: Comparación de pintas provocadas por oxido 2009/2010

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. Composición Química de la Madera

La madera está constituida químicamente por celulosa, hemicelulosa, lignina, extraíbles y algunas sustancias inorgánicas. Los porcentajes relativos de cada componente dependen de la especie, la posición en el árbol y la ubicación en la pared celular de la célula leñosa. Existen dos tipos de maderas: las duras, que contienen fibras cortas y las blandas, que contienen fibras largas.

La celulosa⁷ es un polisacárido resultante de la polimerización lineal de grupos anhidro-glucosa, con enlaces 1-4 β glucosídicos, que resulta insoluble en agua, álcalis o ácidos diluidos a temperatura ambiente. En maderas duras hay 42 – 49 % de celulosa y en maderas blandas hay 41 – 46 % (véase *Figura 5*).

La hemicelulosa⁷ es un polisacárido no celulósico producto de la polimerización de varios azúcares de 5 y 6 átomos de carbono, posee mayor solubilidad que la celulosa en agua, álcalis y ácidos diluidos, a temperatura ambiente. Está presente en un 27 – 30 % en maderas duras y 19 % en maderas blandas (véase *Figura 5*).

La lignina⁷ es una sustancia resultante de la polimerización reticulada en tres dimensiones de monómeros aromáticos (fenil propano) con un grado de polimerización aún no definido. Posee propiedades aglutinantes que conforman el esqueleto de la madera, realizando la función mecánica de sostén. Está presente en un 20 – 26 % en maderas duras y en un 26 – 31 en maderas blandas (véase *Figura 5*).

Los extraíbles⁷ son numerosos compuestos orgánicos que constituyen un pequeño porcentaje de la masa total de la madera, pero ejercen gran influencia en su calidad y propiedades. Agrupan sustancias de bajo peso molecular de variadas aptitudes. Entre estos compuestos se encuentran: hidrocarburos, alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, triglicéridos, ácidos grasos, ésteres grasos, terpenos, diterpenos y ácidos resínicos. Se encuentran en un 3 – 8 % en maderas duras y 10 – 25 % en maderas blandas (véase *Figura 5*).

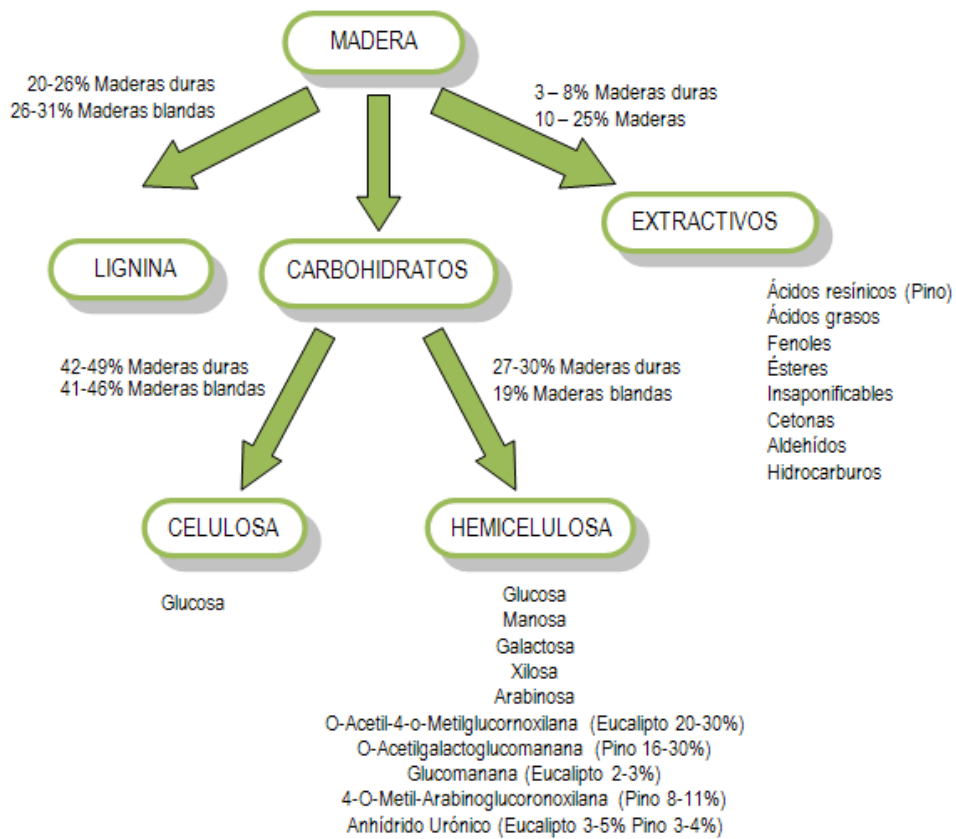


Figura 5: Composición química de la madera²

3.2. Definición de Pitch

Los extraíbles mencionados anteriormente son capaces de formar aglomerados (depósitos) que se adhieren a la fibra de la madera, durante los procesos de obtención de celulosa, tales como pulpaje y el blanqueo. Estos aglomerados se denominan pitch³.

De igual forma, en planta Arauco se le llama pitch, a todas las suciedades que aparecen como pintas adheridas al producto final, tales como: carbonatos, oxido, plásticos, material sintético, entre otras que se detallan el siguiente punto.

El pitch, también se presenta como partículas con carga negativa, formando una dispersión inestable, ó como sustancias capaces de formar depósitos peliculares, oscuros y pegajosos.

3.3. Calificación de pintas en hoja de máquina

La identificación y calificación de suciedad de la pulpa se realiza en el Laboratorio de Máquina de Celulosa Arauco y Constitución S.A.

- I. Si la observación directa de la pinta en la hoja no permite un diagnóstico claro, humedezca el sector con agua y ayúdese del punzón metálico para descubrirla e inspeccionarla. Use microscopio óptico para observar los detalles de la misma.
- II. Para la evaluación de las pintas use el siguiente listado de contaminantes típicos de una fábrica de celulosa:

Shives o Astillas: Haz de fibras de celulosa, de color café claro o semiblanqueado, es una pinta normalmente alargada, dura y cohesionada. Al microscopio se distingue claramente las separaciones de las fibras al interior del haz.

Pitch: Nombre genérico que define un material orgánico muy heterogéneo, formado por partículas de resinas y ácidos grasos provenientes de la madera, antiespumantes, surfactantes u otros aditivos de proceso. Puede contener además una fracción inorgánica formada por aluminosilicatos, carbonatos, óxido férrico, etc. Normalmente es de color negro, adhesivo y blando. La presión del punzón lo extiende.

Óxido Férrico: De color rojizo a café oscuro, se disgrega con la punta del punzón.

Plástico o material sintético: Se presenta de dos formas:

1. *En forma fibrilar:* Si es de color rojo proviene de los paños de la Máquina. Si es transparente e incoloro proviene de la tela de la Máquina.
2. *Amorfo:* El color más común es negro y, en menor frecuencia, grisáceo, azul verdoso y café amarillento. Normalmente, si es de color negro, corresponde a polietileno (PE) degradado. Partículas de celulosa muy degradadas presentan también color negro, pero éstas son menos

cohesionadas que el PE. De dureza variable, no deformable, inerte a los solventes orgánicos como el xilol y el reactivo del óxido férrico.

- *Carboncillo*: Material negro, se disgrega instantáneamente con punzón, tiñendo de negro el entorno de la pinta.
- *Pulpa sucia*: Aglomeración de fibras de celulosa, en estado de degradación, de color pardo amarillento, contaminadas con material heterogéneo de proceso (pitch, óxido férrico, talco, antiespumante, etc.).
- *Fibra roja de celulosa*: Fenómeno poco frecuente, que se produce al entrar en contacto la pulpa blanca con superficies metálicas oxidadas y calientes, especialmente en el interior del secador. La presencia de óxido férrico se confirma con el reactivo ferrocianuro.
- *Arena*: Material duro y en forma de cristal. Debido a sus características superficiales se desprende fácilmente de la hoja. Si se presiona con el punzón, se produce un chasquido característico. Se presenta en tonalidades que varían de negro a incoloro.
- *Mica*: Mineral muy liviano y frágil, presente normalmente en la arena, formado por partículas pequeñas, planas, foliosas y de brillo metálico áureo o iridiscente. Al contacto con el punzón se desfolia en múltiples laminillas individuales.
- *Carbonato*: Partículas grisáceas, lisas, estratificadas y compactas, que producen burbujas de CO₂ en contacto con ácido clorhídrico. Son componentes comunes del pitch crudo.
- *Talco*: Grumo de color blanco o grisáceo, blando y disgregable.
- *Otros*: Si detecta material no identificable, asígnele la categoría *Otros*.

3.4. Componentes que favorecen la formación del Pitch

3.4.1. Calcio

El calcio impacta en la deposición del pitch en el pulpaje Kraft de dos formas:

- Adsorción del pitch al precipitado de partículas de carbonato de calcio
- Formación de sales insolubles

Hay tres fuentes principales de calcio. La primera fuente es la madera misma. Durante el proceso de pulpaje, el calcio de la madera es liberado en forma soluble. Una parte del calcio soluble forma complejos con la lignina⁸. Como la lignina es arrastrada fuera de la pulpa en los lavadores, algunas partículas de calcio soluble asociadas a la lignina forman sales de calcio de ácidos resínicos. Dichas sales son menos solubles que las sales de sodio, debido a que presentan mayor cantidad de unidades de ácido graso.

Como el calcio es un catión bivalente, este puede asociar dos moléculas de ácidos resínicos. Este complejo presenta mayor peso molecular y es menos hidrofílico y por ello más propensos a depositarse

La segunda fuente principal de calcio es la presencia de partículas de carbonato de calcio suspendidas en el licor blanco. Las partículas de carbonato de calcio se convierten en sitios para la aglomeración de partículas de pitch. Esta es la fuente principal de calcio encontrado en depósitos de pitch en el pulpaje Kraft. Esta fuente de calcio puede ser controlada utilizando un programa antiincrustante en la línea del licor y controlando la filtración del licor blanco en el área de caustificación.

La última fuente principal de calcio en el proceso de pulpaje Kraft es la dureza en el agua usada en las duchas de máquinas lavadoras o para efectos de dilución. Este calcio soluble es apto para la formación de sal y puede conducir a problemas significativos de pitch.

3.4.2. Antiespumantes

Los antiespumantes típicamente usados en el lavado, han demostrado tener un impacto directo en la formación de depósitos del pitch en el pulpaje Kraft. Debido a la alta temperatura (80 °C) y alcalinidad (pH: 12,0) encontrada en esta área del proceso, los antiespumantes que contienen etilen bis-estearamidas (EBS) o sílice particulada, son preferentemente usados. (EBS es una cera, insoluble, que contiene moléculas de nitrógeno con un alto punto de fusión).

Incluso los antiespumantes “basados en agua” (que contienen EBS) contienen algún aceite hidrocarburo. El aceite de hidrocarburo es necesario para mantener los EBS emulsionados y prevenidos de la separación. El aceite formará pequeñas gotitas que son hidrofóbicas y son atraídas por otras partículas hidrofóbicas, es decir, pitch. La adición de aceite aminorará el punto de fusión de las otras partículas haciéndolos más propensas a depositar. Los depósitos de pitch que contiene cantidades significativas de componentes antiespumantes tienden a ser pegajosos y con olor a petróleo.

3.5. Mecanismos de Formación de Depósitos por absorción química y cationes metálicos

Parte de la versatilidad del pulpaje Kraft y su habilidad de utilizar una amplia variedad de especies de la madera es debido al proceso de cocción alcalino. Las condiciones alcalinas en las que está el digestor dan como resultado la solubilización de diversos componentes de pitch (ácidos resínicos, grasos, etc.), formando sales de sodio solubles. Siempre que exista suficiente álcali residual, se pueden hidrolizar y saponificar los ésteres en el pulpaje Kraft, transformándolos en compuestos solubles. La solubilización de los componentes, sumada a un buen lavado para extraer la lignina y compuestos inorgánicos, son necesarios para que el proceso más eficiente.

Sin embargo, los problemas de pitch pueden ocurrir más adelante en el proceso. Estos pueden estar relacionados con resinas en estado coloidal, las cuales no fueron

totalmente removidas durante el lavado. También pueden ser resinas encapsuladas, las cuales son liberadas más adelante.

En el área de blanqueo, en algunas situaciones, bajo condiciones ácidas, el pitch existe como suspensión coloidal.

En el área de lavado de la pulpa café, grandes cantidades de resinas están presentes como sal de sodio soluble. Para que estos materiales lleguen a formar parte del depósito, deben ser convertidos de compuestos solubles en agua a partículas insolubles en agua.

Otro mecanismo, recientemente postulado por Dr. Larry Allen¹, autoridad de renombre en el control de pitch, sugiere que los aniones de ácidos grasos son adsorbidos por cristales de carbonato de calcio previamente formados. Esto ocurre cuando el pH es mayor o igual a 10.5, donde el potencial zeta del carbonato de calcio cambia de aniónico a catiónico). Este mecanismo conduce a altas razones entre carbonato de calcio y pitch en los depósitos del proceso.

Se sabe que los depósitos de pitch se forman bajo condiciones alcalinas en el área de lavado de la pulpa café y en el proceso de pre-blanqueo. La figura 6, muestra las tres vías por las cuales se logra la formación de depósitos.

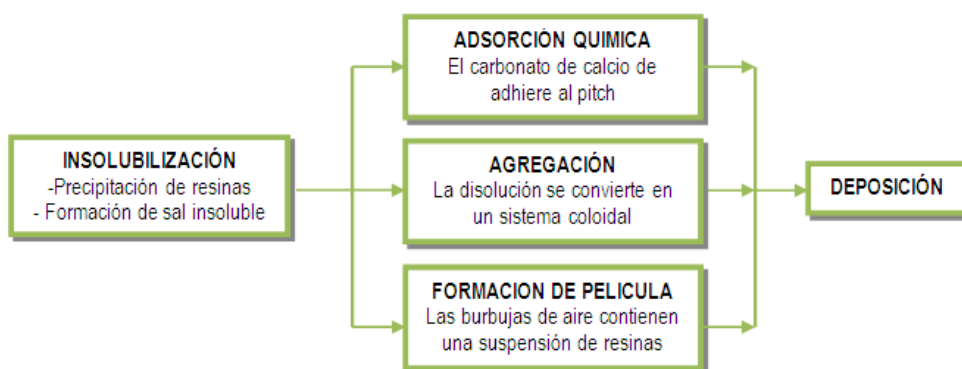


Figura 6: Tres mecanismos de formación de depósitos de pitch

3.5.1. Adsorción Química

Este mecanismo sólo es aplicable, cuando hay grandes cantidades de precipitado de carbonato de calcio. Usualmente, este compuesto se origina de las impurezas que vienen del licor blanco. La porción aniónica de las sales de sodio que provienen de ácidos grasos solubles, es atraída por partículas de carbonato de calcio; la porción hidrofóbica es orientada fuera del agua. Esto da como resultado partículas de carbonato de calcio que componen el pitch, las cuales repelen el agua, forman una película en la interface aire/agua y se depositan. Este proceso explica el predominio de carbonato de calcio, en los depósitos de pitch. Las condiciones ácidas en la etapa ClO₂, en el blanqueo, disuelven la mayor parte del carbonato de calcio. Esto explica la ausencia de este fenómeno en el área de blanqueo⁵.

Ciertos productos y materias primas pueden asociarse directamente con el carbonato de calcio y prevenir la absorción química. Otros lavan y estabilizan las partículas que componen el pitch.

3.5.2. Cationes Metálicos

Otro importante mecanismo de formación de pitch es la presencia de cationes metálicos. Estos iones aparecen en abundancia durante el proceso y provienen de fuentes tales como: agua de proceso, arcilla, talcos, antiespumantes, arena, productos químicos residuales de producción de pulpa y lavado batch de filtros, aditivos en el pulpaje, cañerías de acero al carbono, etc. Entre éstos se encuentran los cationes de los siguientes elementos⁵.

- Aluminio (Al)
- Hierro (Fe)
- Silicio (Si)
- Magnesio (Mg)
- Sodio (Na)
- Manganeso (Mn)

- Potasio (K)
- Calcio (Ca)
- Cromo (Cr)
- Otros

Siendo los primeros cuatro los principales en cuanto a abundancia y formación de pitch. En general, el magnesio y silicio son componentes característicos del talco presente en el proceso; el hierro aparece en el sistema por medio de partículas de óxido en el agua industrial; el aluminio entra al sistema a través del agua con su origen en la planta de tratamiento de agua donde se agrega como sulfato de aluminio y el silicio viene presente tanto en la arena que se transporta con el agua como la proveniente en la madera. El sodio proviene de los productos químicos residuales de producción de pulpa y lavado batch de filtros.

Uno de los que ocasionan mayores problemas en la planta, es el aluminio. Este es un agente coagulante eficiente y económico, ampliamente utilizado en la clarificación de aguas industriales. Dependiendo de las condiciones de uso del agua industrial, el exceso de aluminio, puede, provocar problemas en otras áreas de la planta. Posee una gran densidad de carga y por lo tanto tiene mucha afinidad con aniones como OH, celulosa, resيناتos y oxalatos entre otros, formando complejos que precipitan junto a otros metales y provocando problemas de depósitos.

Un estudio de algunos depósitos hecho el 26 de Julio de 2005 (Tabla 1) en Celulosa Arauco y Constitución S.A., reveló que hay una mayor presencia de componentes inorgánicos en los depósitos, destacando el Fe, Al, Si y Mg.

El arrastre de Aluminio observado por los análisis de las muestras tomadas de agua fresca y calentada es considerado, demasiado elevado para una clarificación de aguas para fines industriales⁴.

Los depósitos en las líneas de agua y estanques se deben al exceso de aluminio presente en el agua y a la corrosión excesiva de las líneas de acero al carbono, esto se solucionó en parte tras el cambio del material de la línea, por acero inoxidable.

3.6. Mecanismos de Control de Pitch

3.6.1. Dispersantes

Los dispersantes pueden agregarse para aumentar la estabilidad del coloide, mediante el incremento de la carga aniónica de la superficie en las partículas suspendidas. Usualmente, estos materiales son polímeros, que poseen una fuerte carga del mismo signo que las partículas a estabilizar².

Los dispersantes poseen grupos que realzan la adsorción de las partículas. Los grupos no polares hidrofóbicos (hidrocarburos) son útiles para anclar los polímeros con carga a superficies hidrofóbicas. Sin estos grupos, no habría razón para que los polímeros se asociaran con las partículas, a menos que se usen a altas concentraciones. Usualmente, estas moléculas son más tolerantes al pH y las condiciones duras del medio ambiente, que los grupos que originalmente estabilizan el coloide. Su adsorción desplazará al coloide a un alto potencial zeta, realzando la estabilidad de éste.

La Figura 7, muestra el modo en que actúa el agente dispersante, aumentando la estabilidad de carga del coloide, acentuando de este modo la repulsión entre las partículas.

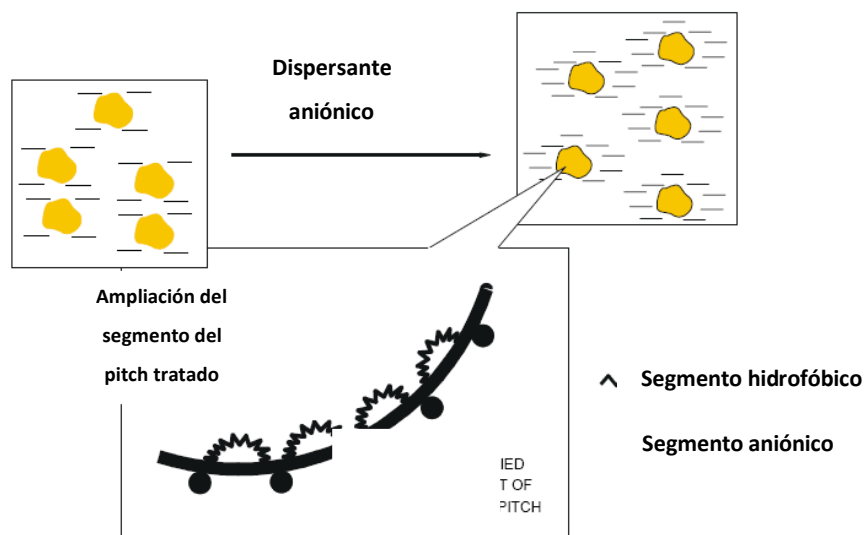


Figura 7: Tratamiento con dispersantes - Estabilización de carga neta

3.6.2. Talcos

Usado por largos años, el talco es sustancia granular activa en su superficie; químicamente corresponde a silicato de magnesio que se combina en una proporción de 2 SiO₂ a 1 de MgO.

El talco actúa adhiriéndose a la superficie del pitch, disminuyendo así, su pegajosidad y su tendencia a aglomerarse, evitándose la formación de depósitos. Esto ocurre ya que la superficie hidrofóbica de cristales de talco adsorbe las partículas coloidales hidrofóbicas de pitch, evitando que se aglomeren⁶.

Las ventajas de usar talco son: es barato, fácil de operar y en sistemas con buenos equipos de depuración (harneros o ciclones), el talco será eliminado del proceso. La desventaja principal implica que para que sea efectivo hay que usarlo en grandes cantidades. El precipitado de carbonato de calcio, puede reducir notablemente la cantidad de talco disponible, lo cual disminuye la eficiencia de la remoción del pitch.

En Planta Arauco se obtienen mejores resultados de remoción del pitch, cuando el talco es aplicado en los lavadores del área de blanqueo.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Para investigar el efecto coagulante del sulfato de aluminio sobre las sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en el licor negro del área de lavado de línea 1, se desarrolló un diseño experimental llamado “reacción de licor negro con sulfato de aluminio”.

Paralelamente se realizó un estudio para poder reducir el aluminio presente en el proceso. Con este objetivo se han realizado “pruebas de jarras”, probando un nuevo coagulante de mayor eficiencia para el proceso de clarificación en planta de agua, cuya metodología y resultados se detallan más adelante.

4.1. “Reacción de licor negro con sulfato de aluminio”

4.1.1. Materiales

8000 ml de filtrado área lavado

250 ml de sulfato de aluminio. (40 % p/p)

3 Vasos de 1000 mL

1 Pipeta graduada.

1 Pera de goma.

15 matraces aforados de 100 mL

3 Agitadores magnéticos con calefactor

3 Barras magnéticas 5 – 6 cm

1 Matraz kitazato 1000 mL

3 Crisoles

1 Desecador

1 Termómetro

1 Caja papel filtro whatman 42 de 70 mm

1 Pinza

1 Cronometro

4.1.2. Equipos

Equipo para filtrado al vacío. (Bomba de vacío, embudo büshner 70 Ø)

Baño de agua regulable

Balanza analítica

Espectrofotómetro de absorción atómica

Horno mufla

Estufa de Laboratorio

4.1.3. Diagrama área de lavado línea 1

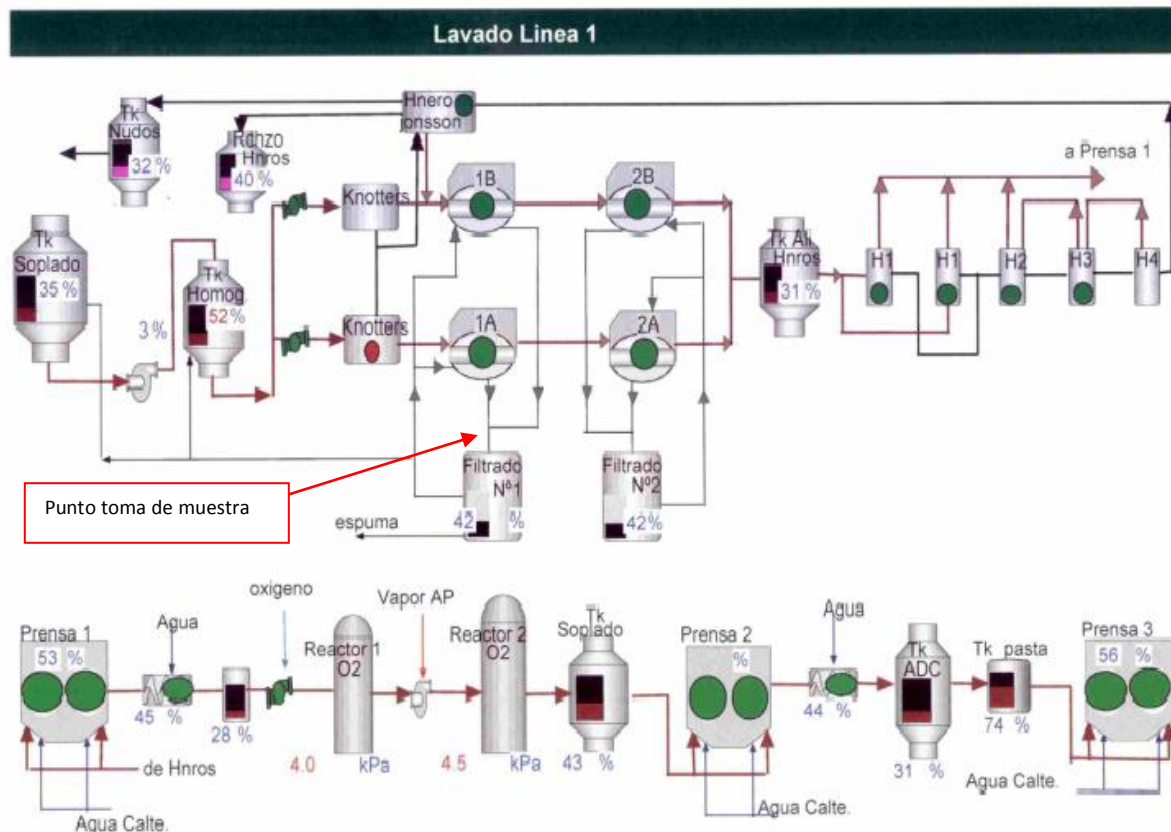


Figura 8: Punto de muestreo licor área de lavado línea 1

4.1.4. Toma de muestra

Dirigirse al punto de toma de muestra indicado en la figura, con un recipiente adecuado para transportar 8 litros de licor negro. Además, portar termómetro para medir la temperatura del licor en terreno.

4.1.5. Metodología

Los ensayos realizados en el laboratorio hacen reaccionar licor negro de área de lavado línea 1 con sulfato de aluminio al 40% (p/p), utilizando el mismo principio de las pruebas de jarras para la clarificación de agua para proceso. En donde el sulfato de aluminio actúa como coagulante¹¹ para aglomerar pequeñas partículas (sólidos disueltos), haciendo que estas aumenten de tamaño y puedan sedimentar por gravedad.

Se probó con cuatro dosificaciones distintas de sulfato de aluminio, 1, 2, 3, y 4 ml. Que respectivamente corresponde a 0.04, 0.08, 0.12 y 0.16 gramos de aluminio. Y se dejó una muestra de licor sin reaccionar (Blanco) a modo de testigo para comparar las diferencias en los resultados. Cada prueba fue reproducida en triplicado, conservando durante el ensayo la temperatura del licor medida en terreno, reproduciendo de este modo las condiciones de proceso.

- I. Tomar una muestra de 500 ml de licor en un vaso precipitado de 1000 ml y calentar en baño maría de laboratorio hasta alcanzar 85 (°c).
- II. Una vez alcanzada la temperatura de proceso, colocar el vaso sobre un agitador magnético con calefacción, comenzar un periodo de agitación rápida durante 5 minutos para homogenizar el licor, manteniendo la temperatura de proceso.
- III. Con una pipeta graduada, adicionar la dosis correspondiente de sulfato de aluminio. 1, 2, 3 o 4 ml. Para la prueba que corresponda.
- IV. Seguir agitación rápida por 5 minutos para homogenizar el sulfato de aluminio agregado con el resto del licor. Luego comenzar agitación lenta por un periodo de 20 minutos. Esta agitación favorece la aglomeración de partículas presentes en el licor.
- V. Apagar calefactor y detener agitación.

4.1.6. Etapa de reacción

- VI. De esta primera etapa de reacción se ha medido porcentaje de sólidos generados y pH de la mezcla licor/sulfato de aluminio.
- VII. Para medir el porcentaje de sólidos antes del filtrado, se utilizó termobalanza Mettler Toledo HB43 (modo automático). Se debe colocar una muestra de entre 5 a 6 gramos de licor sobre el platillo, distribuyéndolo sobre la superficie de la manera más homogénea posible.
- VIII. Presionar start con lo cual inicia el secado. Una vez terminado el secado suena una suave señal acústica y se estabiliza la lectura de %, indicando el valor del porcentaje de sólidos de la muestra con una precisión de 0.1%.
- IX. Luego, se da lugar al periodo de sedimentación durante una hora.

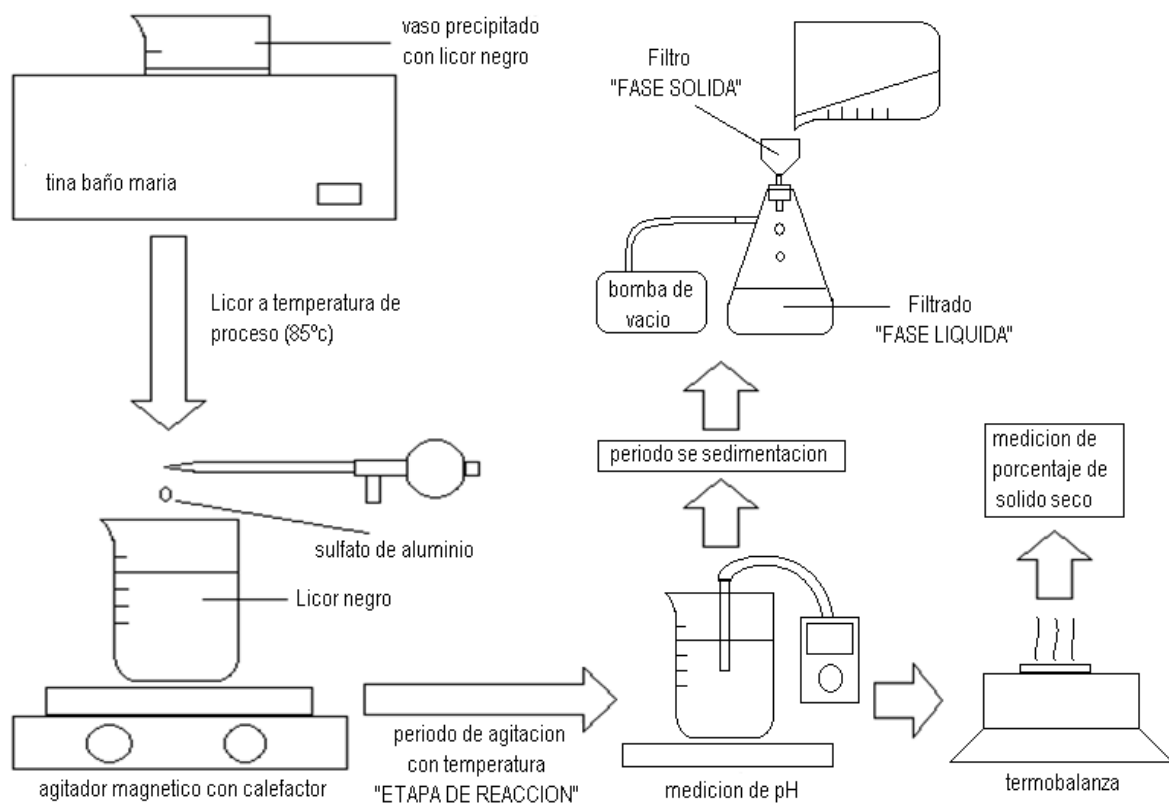


Figura 9: Esquema primera etapa de reacción

4.1.7. Fase solida

Los resultados que se obtienen de esta etapa son los siguientes:

- Contenido de sólidos por gravimetría.
 - Contenido de sustancias orgánicas e inorgánicas en los sólidos formados.
 - Concentración de aluminio, sílice, hierro, calcio y magnesio, en los sólidos formados.

 - **Contenido de sólidos por gravimetría.**
- X. Homogenizar la mezcla de licor con sulfato de aluminio y tomar una muestra de 200ml
 - XI. Instalar el equipo de filtrado con bomba de vacío, utilizar filtro whatman 42 sin cenizas.
 - XII. Secar los filtros en estufa hasta peso constante, pesar en balanza analítica, anotar valor y comenzar el filtrado de la muestra.
 - XIII. Al finalizar el filtrado, secar los filtros hasta peso constante, pesar en balanza analítica y determinar por gravimetría la masa de sólidos depositado en los filtros.
- **Contenido de sustancias orgánicas e inorgánicas en los sólidos formados.**
- XIV. Secar los crisoles en la mufla a 525 °C por una hora, Pesar los crisoles en balanza analítica, previo periodo de 30 minutos en el desecador.
 - XV. Colocar los filtros en los crisoles previamente identificados según la muestra ensayada y calcinar en mufla a 525 °C durante tres horas.
 - XVI. Pesar los crisoles con cenizas en balanza analítica, previo periodo de 30 minutos en desecador.

- XVII. La diferencia entre la masa de sólidos por gravimetría y el peso de las cenizas, corresponde a la masa de sustancias orgánicas, y la masa de las cenizas, corresponde a la masa de las sustancias inorgánicas contenida en los filtros.
- **Concentración de aluminio, sílice, hierro, calcio y magnesio, en los sólidos formados.**
- XVIII. Colocar las cenizas en distintos matraces Erlenmeyer, identificados según la muestra que corresponda y diluirlas adicionando 6 ml de ácido clorhídrico⁹ sobre plancha calefactora.
- XIX. Trasvasijar cada muestra a un matraz aforado de 50 ml y enrasar con agua desmineralizada hasta el aforo.
- XX. Poner en operación el espectrofotómetro de absorción atómica según las instrucciones específicas del fabricante.
- XXI. Medir concentración de aluminio, hierro, magnesio, calcio y sílice, teniendo en cuenta que el valor debe estar dentro de la curva de calibración del equipo.

4.1.8. Fase líquida

Los resultados que se obtienen de esta etapa son los siguientes: Concentración de aluminio, hierro, magnesio, calcio y silicio.

- XXII. Trasvasijar el líquido filtrado de la etapa anterior a un vaso precipitado de 250 ml, adicionar 2 ml de ácido nítrico⁹ y evaporar en plancha calefactora bajo campana hasta 10 ml.
- XXIII. Trasvasijar todo el licor remanente a un matraz aforado de 100 ml y enrasar hasta el aforo con agua desmineralizada.
- XXIV. Tomar una muestra de 2ml del matraz aforado de 100 ml y diluir en un matraz aforado de 1000 ml.

- XXV. Poner en operación el espectrofotómetro de absorción atómica según las instrucciones específicas del fabricante.
- XXVI. Medir concentración de aluminio, hierro, magnesio, calcio y silicio. Teniendo en consideración que el valor debe estar dentro de la curva de calibración del equipo. De no ser así, hacer una dilución más débil o fuerte dependiendo del valor.

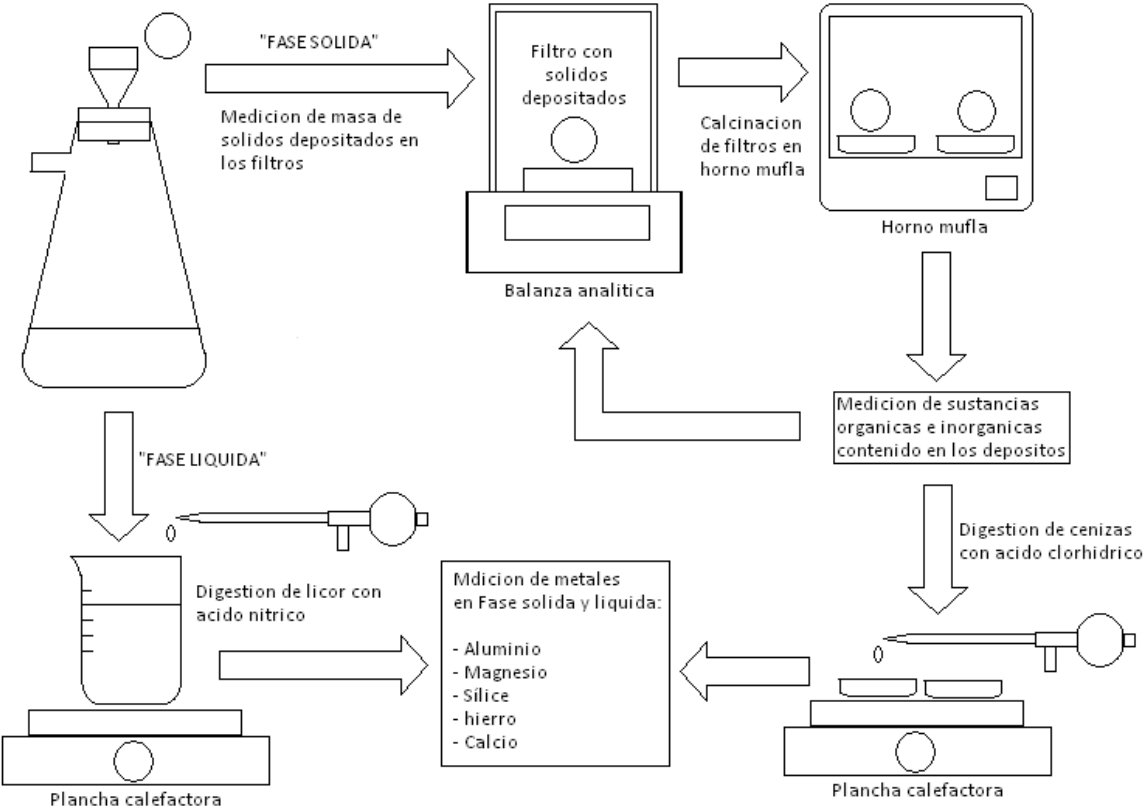


Figura 10: Separación y mediciones realizadas a ambas fases.

4.2. Disminución del aluminio residual en agua de proceso “prueba de jarras”

Al disminuir la concentración de aluminio residual en el agua clarificada, se disminuye también la carga catiónica del proceso. Minimizando la probabilidad de que

las partículas presentes en el licor puedan aglomerarse y formar depósitos. Para esto se han realizado 7 pruebas de jarras en el laboratorio de planta de agua. Estas pruebas simulan el proceso de clarificación y han sometido a ensayo 2 coagulantes: sulfato de aluminio (utilizado actualmente en planta) y un nuevo producto coagulante en base a clorhidrato de aluminio (Eco-1024).

4.2.1. Materiales

4 vasos precipitados de 1000 ml
250 ml de sulfato de aluminio (40 % p/p)
250 ml de Eco 1024
2 jeringas

4.2.2. Equipos

Agitador de 4 aspas
Turbidímetro
Medidor de pH
Cronometro

4.2.3. Metodología

- I. Medir turbidez del agua de río, en laboratorio de planta de agua.
- II. Llenar las jarras con agua de río hasta completar los 1000 ml.
- III. Comenzar agitación rápida a 200 rpm y agregar las ppm de coagulante necesarias según la turbidez medida (ver tabla 3).

La siguiente tabla muestra los valores de dosificación para el coagulante y floculante usado en planta de agua según la turbidez del agua de río.

Tabla 3: Dosificación según turbidez de río

Turbidez Rio (NTU)	Sulfato de Aluminio (ppm)	Nalco 7193 Plus (ppm)
4	6	0,10
6	8	0,12
8	10	0,12
10	10	0,15
15	13	0,20
20	16	0,25
25	25	0,30
30	28	0,33
35	30	0,33
40	35	0,35
45	40	0,35
50	45	0,35
55	55	0,35

- IV. Mantener agitación rápida por un periodo de 1 minuto (la agitación rápida favorece la homogenización del coagulante en el medio). Luego disminuir las revoluciones a 60 rpm hasta completar 10 minutos.

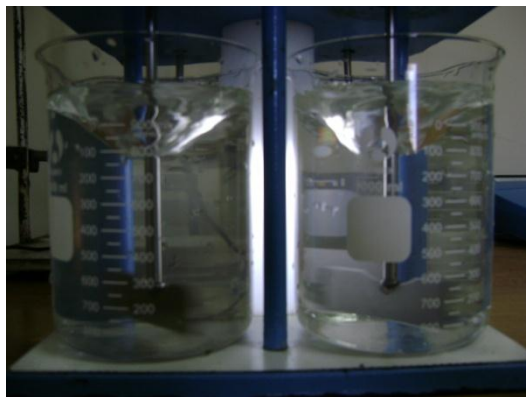


Figura 11: Periodo de agitación a 200 rpm

- V. Una vez cumplido el paso anterior, agregar el floculante necesario y mantener una agitación de 60 rpm por 5 minutos.



Figura 12: Adición de floculante

- VI. Al cumplirse el tiempo anterior, bajar las revoluciones a 20 rpm por un periodo de 5 minutos.



Figura 13: Periodo de agitación a 20 rpm

- VII. Después de lo anterior, detener la agitación y sacar paletas agitadoras de jarras para dejar sedimentar por un tiempo de al menos 15 minutos.



Figura 14: Periodo de sedimentación

VIII. Al cumplirse el tiempo de sedimentación, se debe comenzar el muestreo de forma cuidadosa, tomando muestra del clarificado y cuidando de no mover la jarra para no producir un levantamiento del lodo formado¹⁰.

La Figura 15, muestra la metodología utilizada para la clarificación del agua de río. La dosis óptima del coagulante Eco 1024, fue determinada por ensayos repetitivos hasta llegar al nivel de turbidez permitido en planta. La dosis de floculante es el mismo para los dos coagulantes ensayados en esta experiencia.

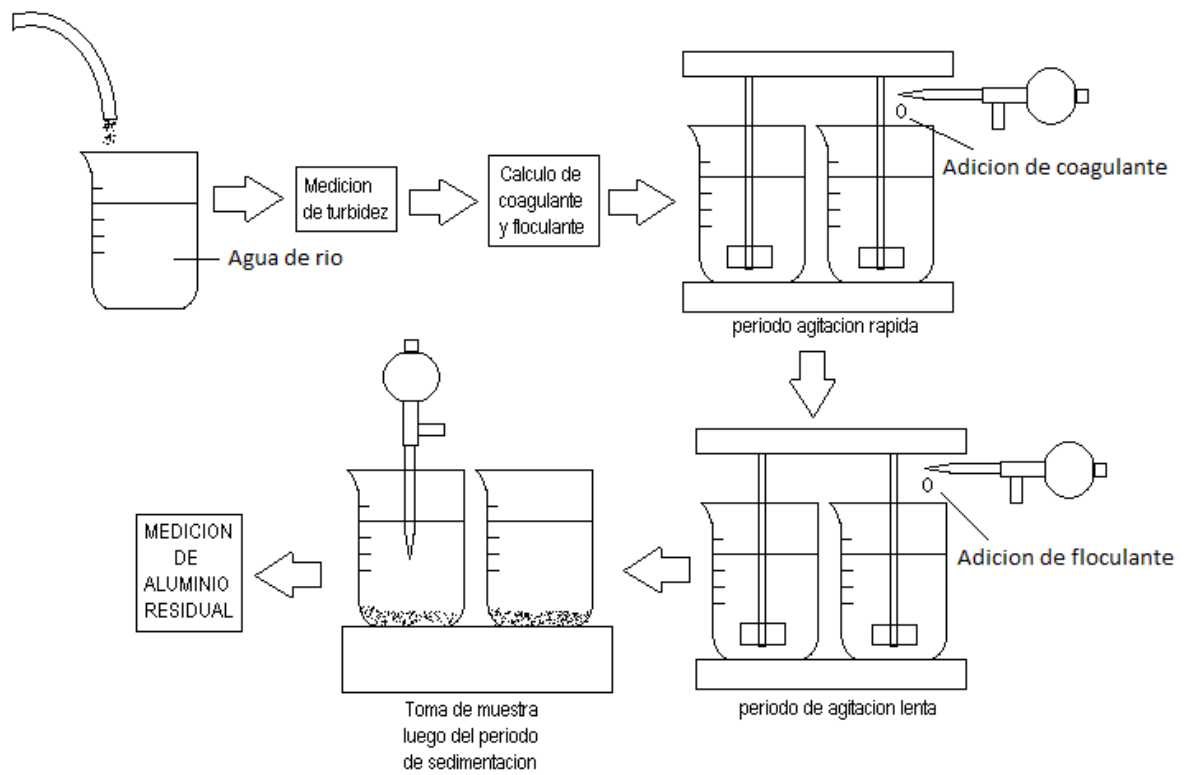


Figura 15: Metodología prueba de jarras

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. “Reacción de licor negro con sulfato de aluminio”.

Los resultados de este ensayo se han dividido en tres etapas o fases, que se describen a continuación:

1) Etapa de reacción

“Licor negro del área de lavado + dosis de sulfato de aluminio”

Las muestras y mediciones para obtener los resultados son tomadas justo antes de realizar el filtrado.

2) Fase sólida

Una vez realizado el filtrado, se cuantifican y analizan los sólidos depositados en los filtros, para cada prueba y se comparan los resultados según la dosificación de sulfato de aluminio.

3) Fase líquida

En el líquido obtenido del filtrado, se mide la concentración de los principales metales encontrados en los depósitos analizados del área de blanqueo línea 1 (Tabla 1).

En la figura 16 se grafica el porcentaje de sólidos generados antes del filtrado para las distintas dosificaciones de sulfato de aluminio. (Ver tabla en anexo A)

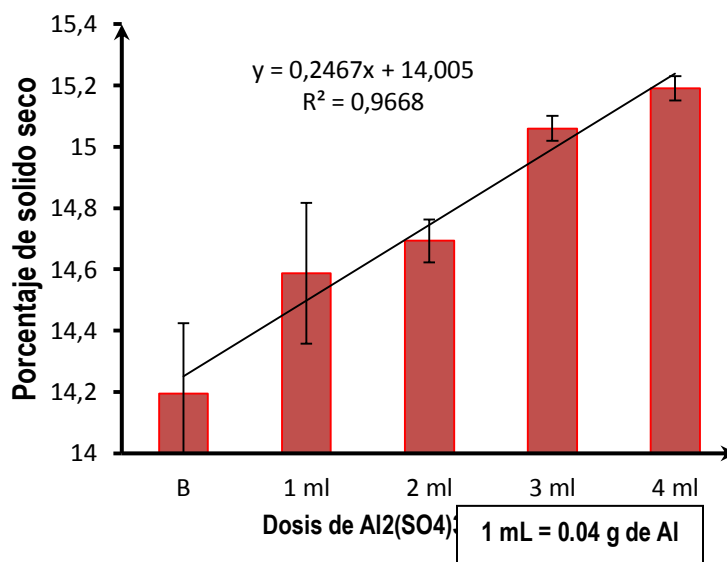


Figura 16: Porcentaje de solido seco generados por la adición de $Al_2(SO_4)_3$ antes del filtrado.

El porcentaje de sólidos aumenta a una tasa de 0,25% por cada ml adicional de sulfato de aluminio agregado, esto es lógico, ya que se está adicionando un porcentaje de sales por cada ml.

La figura 19 grafica la tendencia del pH a medida que aumenta la dosis de sulfato de aluminio. (Ver tabla en anexo A).

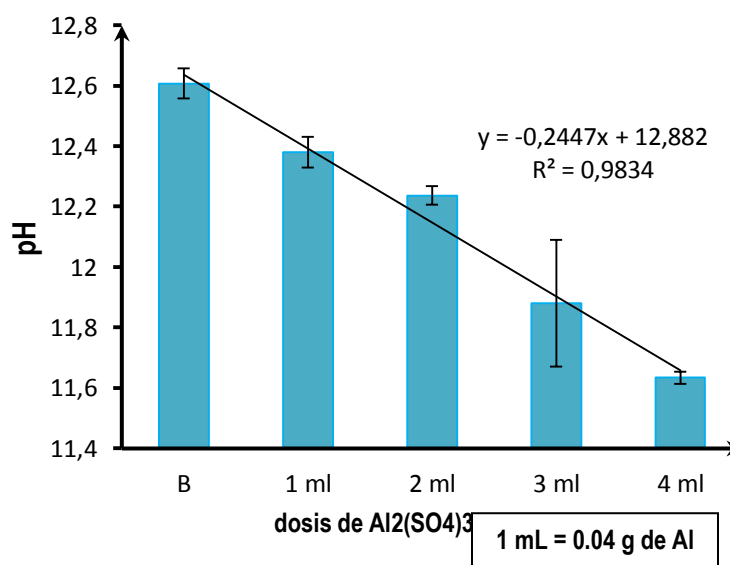


Figura 17: Tendencia del pH a distintas dosificaciones de $Al_2(SO_4)_3$.

El pH de la masa reaccionante disminuye a una tasa promedio de 0,24 unidades de pH por cada ml de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ que se adiciona. La disminución del pH obedece a un fenómeno lógico, ya que el sulfato de aluminio tiene pH ácido con un valor de 1,57.

En medios con pH entre 6 y 8, el aluminio se encuentra como hidróxido de aluminio en estado sólido. A $\text{pH} \geq 8$, el aluminio se encuentra como anión en estado coloidal soluble.

La figura 18 muestra la masa de sólidos depositado en los filtros luego del periodo de sedimentación. (Ver tabla en anexo A).

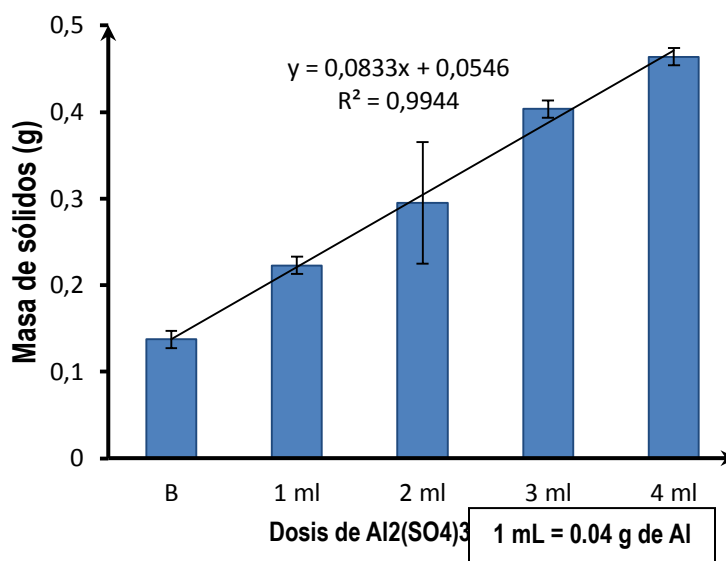


Figura 18: Masa de sólidos (g) contenidos en los filtros

La masa de sólidos formados luego del filtrado de la solución aumenta directamente proporcional a la adición de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y a una tasa promedio de 0,08 (g) por cada ml de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ que se adiciona al licor del área de lavado de línea 1.

El análisis químico de los sólidos depositados en los filtros revelará la composición química de los sólidos del licor luego de la reacción.

La figura 19 muestra los sólidos depositados en un filtro utilizado para la separación de fases en la prueba de reacción con dosificación de 4 ml de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

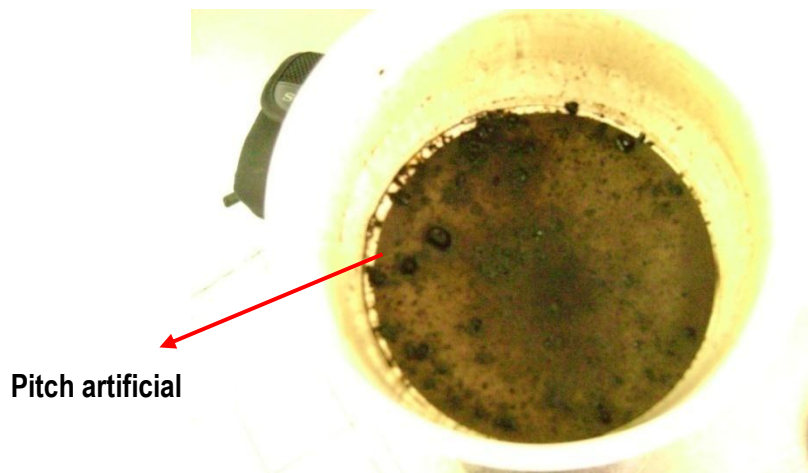


Figura 19: Sólidos depositados en los filtros

Los sólidos generados en el ensayo se han denominado con el nombre de pitch artificial y su análisis químico será comparado con un deposito encontrado en la pared de un estanque de filtrado del área de lavado de línea 1.

La figura 20 muestra el porcentaje de orgánico e inorgánico contenido en los sólidos. (Ver tabla en anexo A)

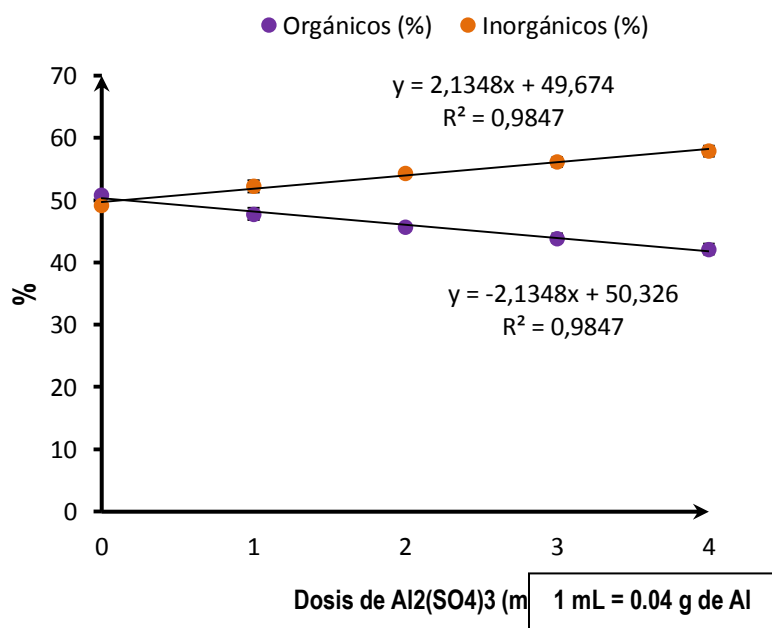


Figura 20: Porcentaje de orgánicos e inorgánicos en los depósitos generados

Se observa que el contenido de sustancias inorgánicas aumenta a una tasa del 2,1% por cada ml de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ adicional.

Como referencia el licor negro de planta Arauco tiene una proporción histórica de orgánicos/inorgánicos igual a 60/40. El grafico muestra que el sulfato de aluminio preferentemente aglomera la componente inorgánica del licor negro.

que al igualar las ecuaciones de ambas líneas de tendencia, se cruzan en el punto 0,157 mL, en esta condición la proporción de orgánicos es igual a la proporción de inorgánicos.

La tabla 4 muestra la concentración de aluminio en la fase sólida y líquida.

Tabla 4: Distribución de aluminio en las dos fases

Muestra	Adición de sulfato de aluminio (*)				
	Blanco	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml
Aluminio en fase sólida (mg/L)	8,3 ± 0,5	35,1 ± 2,4	55,3 ± 4,5	62,3 ± 5,1	89,7 ± 7,0
Aluminio en fase líquida (mg/L)	8,4 ± 1,0	72,3 ± 9,1	127,4 ± 7,0	201,7 ± 5,2	256,7 ± 20,0

(*) Promedio triplicado ± Desviación estándar.

La figura 21 muestra la distribución de la concentración de aluminio para la fase sólida y líquida, a las distintas dosificaciones de sulfato de aluminio.

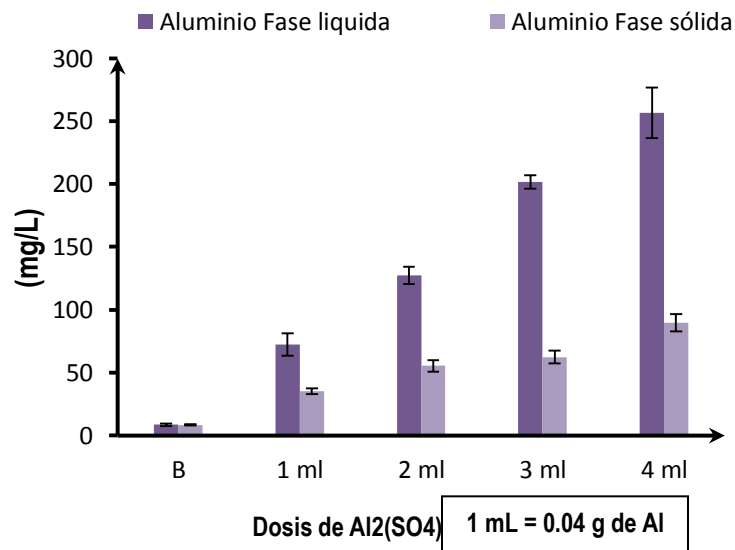


Figura 21: Distribución de la concentración de aluminio para la fase sólida y líquida

Se observa que la mayor cantidad de aluminio para todas las dosis aplicadas se encuentra presente en la fase líquida. Lo que indica que el pitch artificial no está compuesto principalmente por sales de aluminio.

La tabla 5 y 6 que se presentan a continuación, muestran la concentración de metales, tanto en los sólidos generados (pitch artificial), como en el filtrado.

Tabla 5: Concentración de metales en los sólidos depositados en los filtros (Fase sólida)

Muestra	Adición de sulfato de aluminio (*)				
	Blanco	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml
Aluminio (mg/L)	8,3 ± 0,5	35,1 ± 2,4	55,3 ± 4,5	62,3 ± 5,1	89,7 ± 7,0
Calcio (mg/L)	25,3 ± 3,8	28,1 ± 4,4	28,3 ± 1,0	35,6 ± 6,2	39,4 ± 7,7
Hierro (mg/L)	12,4 ± 2,6	16,2 ± 0,9	19,2 ± 2,0	24,9 ± 5,1	33,7 ± 6,0
Magnesio (mg/L)	30,5 ± 2,1	43,1 ± 3,6	56,5 ± 4,8	67,2 ± 6,5	98,1 ± 14,0
Sílice (mg Si/L)	48,9 ± 5,8	66,4 ± 5,5	80,1 ± 6,1	83,6 ± 6,3	108,6 ± 16,1

(*) Promedio triplicado ± Desviación estándar

El resultado de la concentración de metales de la fase sólida en la muestra de licor sin adición de Al₂(SO₄)₃, revela una mayor concentración de sílice, seguido por magnesio, calcio, hierro y aluminio.

La figura 22, muestra la relación del aumento en la concentración de sílice y aluminio en el pitch artificial, a medida que aumenta la dosificación de sulfato de aluminio.

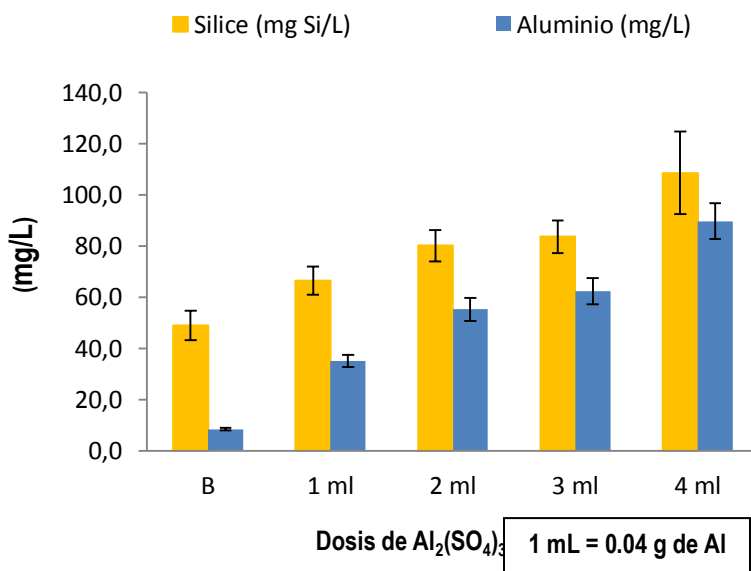


Figura 22: Relación de aumento de Sílice y Aluminio

La figura 23, muestra la relación del aumento en la concentración de sílice y aluminio en el pitch artificial, a medida que aumenta la dosificación de sulfato de aluminio.

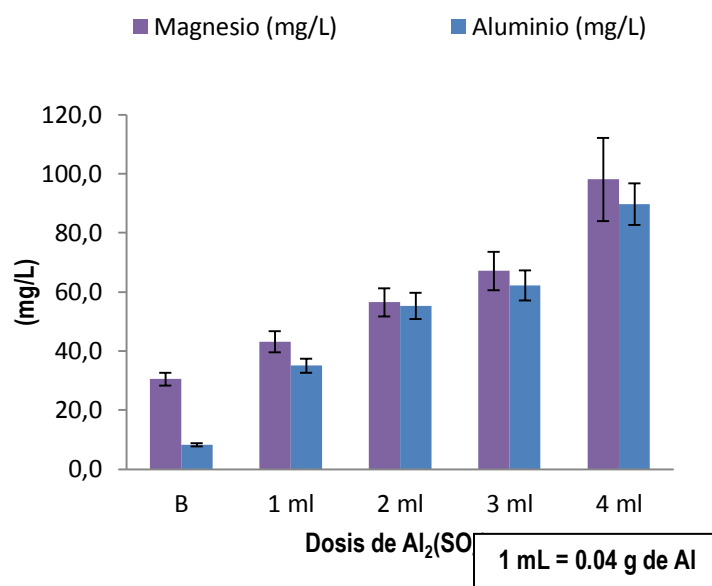


Figura 23: Relación de aumento de Magnesio y Aluminio

Al aumentar la dosificación de $Al_2(SO_4)_3$, la concentración de sílice y magnesio aumenta, pasando a ser estos los principales componentes del pitch artificial generado.

Tabla 6: Concentración de metales contenido en el filtrado (Fase líquida)

Muestra	Adición de sulfato de aluminio (*)				
	Blanco	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml
Aluminio (mg/L)	8,4 ± 1,0	72,3 ± 9,1	127,4 ± 7,0	201,7 ± 5,2	256,7 ± 20,0
Calcio (mg/L)	89,8 ± 9,5	88,0 ± 7,6	95,3 ± 9,2	82,5 ± 20,5	75,2 ± 25,5
Hierro (mg/L)	8,5 ± 0,3	10,2 ± 2,6	12,4 ± 2,1	15,1 ± 3,0	17,8 ± 2,3
Magnesio (mg/L)	70,3 ± 3,0	57,9 ± 13,1	44,2 ± 2,8	38,5 ± 1,2	8,6 ± 0,9
Sílice (mg Si/L)	180,2 ± 20,1	164,9 ± 12,1	148,2 ± 7,9	142,9 ± 5,6	118,9 ± 7,1

(*) Promedio triplicado ± Desviación estándar.

En la fase líquida, la concentración de sílice sigue siendo el principal componente. Sin embargo, a medida que se adiciona sulfato de aluminio disminuye su concentración en la fase líquida por precipitación de la misma, se aprecia un comportamiento similar con el magnesio. Las concentraciones de calcio y hierro del licor ensayado, no fueron afectados por la adición de sulfato de aluminio.

La principal fuente de alimentación de sílice y magnesio en el área de lavado es la adición de antiespumantes y talco. Por otro lado, otra fuente de aporte de sílice y magnesio, es la contenida en la madera.

Estos ensayos demuestran que el pitch artificial está constituido principalmente por sílice, magnesio y hierro.

Tabla 7: Comparación de depósitos en estanque de filtrado área de lavado línea 1 con el pitch artificial

metales	Depósito año 2005	Depósito año 2011	Pitch artificial
Aluminio (mg/L)	7,0	24,4	8,3
Calcio (mg/L)	5,0	12,0	25,3
Hierro (mg/L)	11,0	27,5	12,4
Magnesio (mg/L)	26,0	78,0	30,5
Sílice (mg Si/L)	41,0	112,2	48,9

Se observa un aumento en las concentraciones de metales en los depósitos encontrados el 2011 en comparación con el año 2005, debido al largo periodo (2 años) sin mantención de la línea de producción a consecuencia del terremoto del 27 de febrero 2010.

Sin embargo, al comparar el depósito del año 2005 (periodo con operación y mantención normal) con el pitch artificial (muestra in situ) podemos apreciar la similitud de la concentración de los metales presentes. Lo que nos permite inferir que el modelo del pitch artificial simula la condición de proceso de un año normal.

5.2. Disminución del aluminio residual en agua de proceso

De las 7 pruebas de jarras realizadas en laboratorio, se ha obtenido una disminución promedio de 42% en el aluminio residual con el producto Eco 1024.

La figura 24, muestra las diferencias de aluminio residual medidas en el agua clarificada de la prueba de jarras.

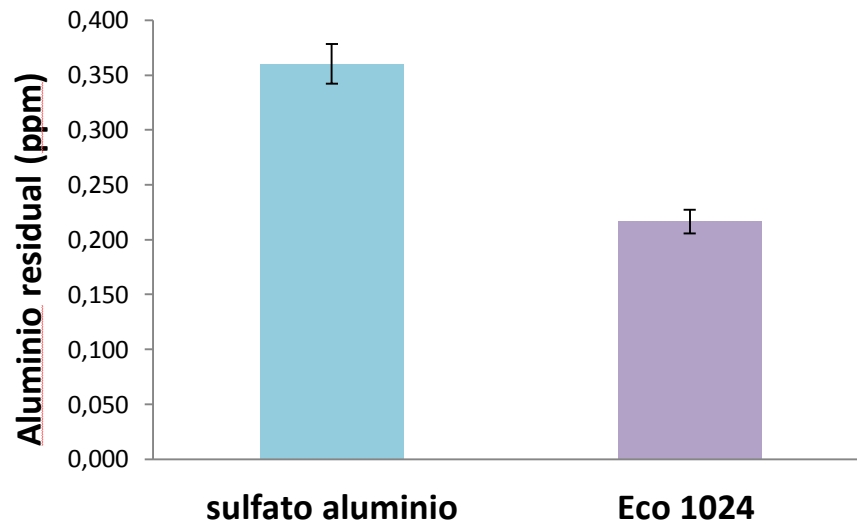


Figura 24: Comparación del residual de aluminio para dos coagulantes

Por otra parte se observa una menor dosis a agregar del nuevo coagulante para llegar a los niveles de turbidez permitidos en planta (< 2,8 NTU). La tabla 8, escogida aleatoriamente de una de las pruebas de jarras, muestra la disminución en la dosis a agregar, del nuevo coagulante. El valor NTU (inicial), corresponde a la turbidez medida del agua de río que ingresa a planta de agua. El valor NTU (final), corresponde a la turbidez medida al agua clarificada, una vez realizada la prueba de jarras.

Tabla 8: Comparación de dosificación para una prueba de jarras escogida aleatoriamente

Fecha	Muestra	Dosis (ppm)	NTU (inicial)	NTU (final)
30-12-2010	sulfato Al	12	8,1	0,8
30-12-2010	sulfato Al	14	8,1	1,0
30-12-2010	Eco 1024	1,5	8,1	1,4
30-12-2010	Eco 1024	2,0	8,1	0,9

5.3 Resumen de costos y beneficios

La tabla 9 y tabla 10, presentan el programa de tratamiento químico para el sistema de tratamiento de agua a Planta, conforme a lo solicitado para un flujo promedio de 3800 m³/hr.

Tabla 9: Costo tratamiento actual de planta

	CONSUMO ANUAL KG/AÑO	CONSUMO MENSUAL PROMEDIO KG/MES	COSTO US\$/ton	COSTO ANUAL US\$/AÑO	COSTO ESPECÍFICO US\$/1000M ³
Coagulante Actual	778.995	64.916,3	264	205.654,9	6,44
“Sulfato de Aluminio”					
Regulación de pH.	225.770	18.814,2	165	37.252,1	1,17
“Cal Apagada”					
Floculante de Planta	6.566	547,2	4800	31.518,7	0,99
Costo Especifico Total				US\$/m³	8,60
Costo Total Anual				US\$/año	274.424

*Flujo estimado en 3800 m³/hr como promedio, y 350 días/año de operación.

Tabla 10: Costo mediante el reemplazo de Sulfato de Aluminio por ECO-1024

	CONSUMO ANUAL KG/AÑO	CONSUMO MENSUAL PROMEDIO KG/MES	COSTO US\$/ton	COSTO ANUAL US\$/AÑO	COSTO ESPECÍFICO US\$/1000M ³
Coagulante	119.508	9.959	1050	125.483	3,82
“ECO-1024”					
Regulación de pH.	0	0	0	0	0
“Cal Apagada”					
Floculante de Planta	6.566	547,2	4800	31.518,7	0,99
Costo Especifico Total				US\$/m³	4,81
Costo Total Anual				US\$/año	157.001

*Flujo estimado en 3800 m³/hr como promedio, y 350 días/año de operación.

Con las tablas presentadas anteriormente y los consumos anuales aportados por planta, permite calcular la dosificación promedio anual de Sulfato de Aluminio siendo de 18 ppm.

Según datos de laboratorio mediante test de jarras realizados por la Superintendencia Técnica – Proveedor, se comprobó que para dosificaciones de Sulfato de Aluminio de 12 ppm, es necesaria la adición entre 1,5 ppm de ECO-1024, reemplazando totalmente la adición de Sulfato de Aluminio y eliminando por completo la Cal de proceso. Con esto se obtendría un ahorro anual estimado para Planta Arauco de **117.420 US\$/anuales.**

6. CONCLUSIÓN

- Se concluye de acuerdo a los ensayos de laboratorios realizados, que el exceso de aluminio agregado en el licor negro de la etapa de lavado de la línea de producción queda en solución. Sin embargo favorece la precipitación de los metales sílice y magnesio.
- Al realizar la comparación de los depósitos encontrados en estanque de filtrado # 3 el año 2005, el cual se considera un año normal tanto en producción como en mantención, con el pitch artificial las concentraciones de los metales son semejantes, lo que concluye que es posible simular los depósitos generados en el proceso.
- Se concluye que la adición del coagulante ECO 1024 disminuye el residual de aluminio presente en el agua industrial. Lo anterior permitirá disminuir la formación del pitch.
- La utilización del coagulante ECO 1024 en la planta de tratamiento de aguas, genera un beneficio económico de 117.420 US\$ anuales, por concepto de no utilización de los tradicionales reactivos de clarificación del agua industrial (Sulfato de aluminio y Cal).
- Se confirma que el pitch encontrado en la línea de producción de pulpa de eucalipto de Planta Arauco, tiene un fuerte componente inorgánico, de los cuales se destacan el aluminio, la sílice y el magnesio. El origen de estas sustancias, está íntimamente ligado a la concentración de los metales del agua industrial y a los aditivos de proceso.

7. SUGERENCIAS

- Continuar con las acciones de reducción de talcos y dispersantes en el área de lavado de la línea de producción de pulpa de eucalipto. Lo anterior se lograra con la implementación a nivel industrial del coagulante Eco 1024, ensayado en este trabajo.
- Teniendo en consideración que el antiespumante, dispersante y talco agregado en el proceso son fuentes de inorgánicos presentes en la suciedad del producto final, sería adecuado realizar un programa del impacto de estos productos en la eficiencia de los lavadores de pulpa café.

8. BIBLIOGRAFÍA CITADA

1. Allen, L. "Pitch in pulp mills. *Pitch Control, wood Resin and Deresination*", Tappi Press, 2000, pp. 265-288.
2. Dence, C.W., Reeve D.W."Pulp Bleaching, principles and practice". Tappi Press Editors, 868 pp. 1996.
3. Dickens, J. "Dispersants for pitch control", *Tappi Journal*, 3(31), December, 1986.
4. Duran, E. "Identificación y Control de Pitch en producto Final de la Línea de Producción de Pulpa de Eucalipto", Universidad Federal de Viçosa, 2010, pp. 44.
5. John Drew and Marshall Propst, "Tall Oil a Book on the processing and use of: for chemists, engineers, managers and producers". Pulp Chemicals Association New York, 1981.
6. Rebarber, E. "How to avoid white pitch and its many pitfalls", *Tappi Journals*, Mayo, 1995, pp. 252-255.
7. Sjöstrom, E. "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications". 2nd Ed. Academic Press Inc., San Diego, 1993. pp. 291.
8. Revista Celulosa y Papel. Edición N° 20. Diciembre 2004.
9. H. Franson Mary Ann. "Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales", Ed. N° 17. 1992. pp. 3-5 - 3-10.
10. J. Arboleda Valencia. "Teoría y práctica de la coagulación del agua", Ed. Acodal, Colombia. 1992.
11. Bruce Sitholé and Paul Abbyad. "*Determination de aluminum soaps in pitch deposits by gas chromatography*", *Tappi Journal*, Octubre, 2010. pp. 19-22.

9. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

1. Amin Manji, John Karagiannis, Satish Salgar, and Jim Constant. "Pitch reduction in a kraft aspen integrated mill pulping fresh chips". Tappi Journal, Junio, 2005. pp. 3-8.
2. Y. Fujita, H. Taneda, M. Matsukura, K. Hata, H. Shimoto, M. Sharyo, H. Sakaguchi, and K. Gibson. "Recent advances in enzymatic pitch control". Tappi Journal, Abril, 1992. pp. 117-122.
3. Robert A. Blanchette, Roberta L. Farrell, Todd A. Burnes, Phil A. Wendler, Wendy Zimmerman, Theresa S. Brush, and Robert A. Snyder. "Biological control of pitch in pulp and paper production by *Ophiostoma peliferum*". Tappi Journal, Diciembre, 1992. pp. 102-106.
4. H. Zheng, M.C. Uhing and D.R. Cospes. "A new method of analyzing pitch deposits in pulp and paper processes". Journal of pulp and paper science: Vol. 28 N°6 Junio, 2002. pp. 204-210.
5. Christopher J. Biermann and Myoung-Ku Lee. "Analytical techniques for analyzing White pitch deposits". Tappi Journal, Enero, 1990. pp. 127-131.
6. Matthew A. Blazey, S. Allen Grimsley, and Gordon C. Chen. "Indicators for forecasting pitch season". Tappi Journal, Diciembre, 2002. pp. 28-30.
7. M. speranza, M.J. Martinez, A. Gutierrez, J.C. del Rio and A.T. Martinez. "Eucalypt Wood and pulp localization of sterols involved in pitch deposition using filipin fluorescent staining". Journal of pulp and paper science: Vol. 28 N°9 Septiembre, 2002. pp. 292-297.

8. L. Yu, L.H. Allen and A. Esser. "Evaluation of polymer efficiency in pitch control with a laser-optical resin particle counter". Journal of pulp and paper science: Vol. 29 N°8 Agosto, 2003. pp. 260-266.
9. Larry H. Allen and Denise Filion. "A laboratory White Pitch deposition test for screening additives". Tappi Journal, Febrero, 1996. pp. 226-232.
10. Eric S. Rebarber. "How to avoid White pitch and its many pitfalls". Tappi Journal, Mayo, 1995. pp. 252-254.
11. G.D. "skip" Laubach and Carol S. Greer. "Pitch deposit awareness and control". Tappi Journal, Enero, 1991. pp. 249-252.
12. Chandrashekar S. Shetty, Carol S. Greer, and George D. Laubach. "A likely mechanism for pitch deposition control". Tappi Journal, Vol 77, N°10. pp. 91-96.
13. Tao Chen, Zhao Wang, Ying Zhou, Colette Breuil, Omar K. Aschim, Eric Yee, and Larry Nadeau. "Tappi Journal, Vol 78, N°10. pp. 143-149.
14. Kurt Fischer and Kurt Messner. "Reducing troublesome pitch in pulp mills by lipolytic enzymes". Tappi Journal, Febrero, 1992. pp. 130-134.

ANEXOS

ANEXO A

Resultados etapa de reacción

Análisis	Adición de sulfato de aluminio (*)				
	Blanco	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml
Sólidos antes del filtrado (%)	14,19 ± 0,23	14,58 ± 0,23	14,69 ± 0,07	15,06 ± 0,04	15,19 ± 0,04
pH	12,60 ± 0,05	12,38 ± 0,05	12,23 ± 0,03	11,88 ± 0,21	11,63 ± 0,02

(*) Promedio triplicado ± Desviación estándar

Resultados fase solida

Análisis	Adición de sulfato de aluminio (*)				
	Blanco	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml
Sólidos por gravimetría (g)	0,13 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,29 ± 0,07	0,40 ± 0,01	0,46 ± 0,01
Orgánicos (%)	50,84 ± 0,42	47,77 ± 0,96	45,66 ± 0,34	43,85 ± 0,79	42,12 ± 0,88
Inorgánicos (%)	49,15 ± 0,42	52,22 ± 0,96	54,33 ± 0,34	56,14 ± 0,79	57,87 ± 0,88

(*) Promedio triplicado ± Desviación estándar