

## CONTAMINANTES AMBIENTALES DERIVADOS DEL PULPAJE Y BLANQUEO DE LA PULPA DE MADERA

Dr. Leonidas Carrasco Letelier

|   |          |
|---|----------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b> .....                             | <b>1</b> |
| <b>MADERA Y PAPEL</b> .....                           | <b>2</b> |
| COMPOSICIÓN DE LA MADERA .....                        | 2        |
| <i>Celulosa</i> .....                                 | 2        |
| <i>Hemicelulosa</i> .....                             | 2        |
| <i>Lignina</i> .....                                  | 2        |
| <i>Extraíbles</i> .....                               | 3        |
| <b>PULPAJE Y BLANQUEO DE CELULOSA</b> .....           | <b>3</b> |
| PULPAJE DE LA MADERA .....                            | 3        |
| BLANQUEO DE LA CELULOSA .....                         | 4        |
| <b>COMPOSICIÓN DE LOS EFLUENTES DE BLANQUEO</b> ..... | <b>5</b> |
| FRACCIÓN DE ALTA MASA MOLECULAR .....                 | 5        |
| FRACCIÓN DE BAJA MASA MOLECULAR .....                 | 6        |
| <i>Compuestos ácidos</i> .....                        | 6        |
| <i>Compuestos fenólicos</i> .....                     | 6        |
| <i>Compuestos neutros</i> .....                       | 6        |
| <b>COMPUESTOS Y EFECTOS TÓXICOS</b> .....             | <b>6</b> |
| TOXICIDAD AGUDA.....                                  | 7        |
| COMPUESTOS GENOTÓXICOS.....                           | 7        |
| <b>CONTROL AMBIENTAL</b> .....                        | <b>7</b> |
| <b>REFERENCIAS</b> .....                              | <b>8</b> |

### INTRODUCCIÓN

La industria del papel es una actividad que si bien ha ido implementando, en las últimas décadas, tecnologías menos contaminantes; la historia y los antecedentes vinculados a los contaminantes que esta actividad industrial podría generar, conlleva a que deba trabajar en un escenario con presiones de grupos ecologistas y/o conflictos ambientales. Por lo cual, es una actividad industrial que en términos ambientales se podría calificar como “conflictiva”.

Dado el reciente anuncio de la instalación de una planta de pulpaje y blanqueo de celulosa en Uruguay, este artículo plantea tratar el origen y formación de los principales contaminantes generados en los procesos de pulpaje y blanqueo de la pulpa de celulosa de madera; con el propósito de identificar los contaminantes que pueden ser generados; así como sus potenciales efectos tóxicos sobre el ambiente. Dado que el mejor escenario de trabajo para la resolución de un problema ambiental es la negociación, y dada la inherente conflictividad ambiental que conlleva la producción de pulpa blanqueada de celulosa, es que la información que se presenta en el artículo es de carácter global, con el propósito que cada lector pueda en forma independiente asumir una posición responsable sobre el tema.

## **MADERA Y PAPEL**

Actualmente, la materia prima utilizada para manufacturar papel es principalmente la pulpa blanqueada de celulosa de madera, aunque también se utiliza en forma limitada la paja, el cáñamo y otras alternativas (Knight, 1994).

La pulpa de celulosa de madera se ha convertido en la actualidad, a nivel internacional, en un producto considerado primario tal como el café o el petróleo, debido a que el papel sigue siendo el principal medio de comunicación, ya que no ha sido desplazado por los nuevos avances tecnológicos (videos y telecomunicaciones), sino por el contrario estos han estimulado su consumo (Knight, 1994).

Para entender como se originan los contaminantes durante el proceso de producción de pulpa de celulosa es necesario en primera instancia conocer un poco de su composición química. Especialmente para comprender cómo y porque se forman los "compuestos organoclorados", subproducto no deseado del proceso, durante las etapas de blanqueado de la pulpa de celulosa (etapas de oxidación y extracción alcalina).

Los compuestos organoclorados son, en gran parte, los responsables de los antecedentes poco favorables asociados a la producción de pulpa de celulosa. Esto se debe a que en los primeros sistemas de blanqueo se utilizó cloro gaseoso o molecular ( $Cl_2$ ), cuya reacción oxidante con la pulpa de celulosa genera compuestos organoclorados y dioxinas y furanos policlorados. Estos últimos compuestos son muy tóxicos, carcinogénicos y difíciles de biodegradar; por lo cual, presentan una alta persistencia en el ambiente. Situación que provoca su bioconcentración en las cadenas alimentarias en los diferentes ecosistemas afectados.

### **Composición de la madera**

La madera presenta como componentes principales celulosa, hemicelulosa, lignina y compuestos denominados "extraíbles".

#### Celulosa

La celulosa es un homopolímero del tipo polisacárido lineal con una masa molecular de 10000 Da.; que representa aproximadamente un 40% de la madera (Kringstad, 1984). La celulosa es un polímero formado por unidades  $\beta$ -D-glucopiranosas, las cuales están unidas por enlaces glucosídicos del tipo 1-4 (Fig. 1). Estas moléculas se organizan en una forma cristalina constituyendo las microfibrillas en la madera; las que a su vez conforman a las fibras de celulosa.

#### Hemicelulosa

La hemicelulosa de la madera es un heteropolímero ramificado compuesto por unidades de carbohidratos diferentes a las de la celulosa; con una masa molecular relativa mucho menor que la celulosa, y también con grado de polimerización inferior (aproximadamente de 200) (Kringstad, 1984).

#### Lignina

La lignina a diferencia de celulosa y la hemicelulosa es un polímero de carácter aromático; es decir aproximadamente por un 5% de éste son monómeros de fenol, moléculas de estructura plana, con capacidad de absorber luz e hidrofóbicos. La lignina es formada por una polimerización dehidrogenativa iniciada por enzimas desde una mezcla de tres alcoholes fenil-propanoides (Fig. 2); que se unen por diferentes tipos de enlaces; generando una estructura ramificada (Fig. 3); por lo cual se considera que su masa molecular es infinita. Este biopolímero presenta una composición diferente según

la especie vegetal que lo sintetiza. De esta manera, las ligninas de madera se han clasificado en: ligninas de maderas blandas o softwood (como *Pino spp.*), que tienen una gran polimerización del alcohol coniferílico; y en ligninas de maderas duras o hardwood (como *Eucalyptus spp.*), formadas principalmente por la copolimerización de los alcoholes coniferílicos y sinapílicos (Kringstad, 1984).

### Extraíbles

Se denomina "extraíbles" a aquellos componentes de la madera que pueden ser obtenidos desde la madera mediante la utilización de solventes orgánicos como: alcohol etílico, acetona o diclorometano. Aquí se incluyen una gran diversidad de compuestos químicos, los cuales pueden subdividirse en: extraíbles alifáticos, como grasas y aceites; compuestos terpenoides, sólo presentes en las maderas softwood, donde están mono-, sesqui- y diterpenos, así como resinas ácidas; y, finalmente, extraíbles fenólicos, que incluyen a los taninos hidrolizables y los flavonoides (Kringstad, 1984).

## **PULPAJE Y BLANQUEO DE CELULOSA**

### **Pulpaje de la madera**

La elaboración de la pulpa de celulosa blanqueada se puede dividir en dos etapas: el pulpaje y el blanqueo de la pulpa. Industrialmente existen diversos tipos de pulpaje, con diferentes rendimientos y propiedades de la pulpa que generan. Así tenemos: pulpajes mecánicos, pulpajes semiquímicos, método sulfito y método sulfato, o también llamado Kraft, (Knight, 1994; Kringstad, 1984). El tipo de pulpaje influye mucho sobre la calidad y características de la pulpa que se obtiene. En general, los procesamientos de pulpaje se pueden agrupar en 2 tipos de procesos: el pulpaje mecánico, que produce una pulpa con una gran cantidad de madera residual (celulosa, hemicelulosa, lignina y extraíbles); y el pulpaje químico, en el que se remueven casi totalmente todos los compuestos no-celulósicos, alcanzándose remociones de 90 - 95 % de la lignina. Esto es muy importante, ya que la pulpa de celulosa puede presentar una mayor o menor coloración marrón oscura dependiendo del porcentaje de lignina presente. Esto porque la lignina en su estructura presenta grupos cromóforos, los cuales son responsables de la coloración de las pulpas no blanqueadas (Kringstad, 1984). A modo de ejemplo, la pulpa de madera no blanqueada normalmente presenta un color marrón sucio, como el cartón. Por lo tanto, debe ser blanqueada para que pueda ofrecer un contraste adecuado para su uso en impresión (libros, revistas, cuadernos).

Entre los métodos de pulpaje químico el método Kraft o sulfato es uno de los más comunes. Este consiste en una digestión de la madera mediante el uso de una mezcla de hidróxido, carbonato, sulfato y sulfuro de sodio; la cual, que ataca y disuelve la lignina, produciendo mercaptanos (substancias orgánicas azufradas de olor muy desagradable). Terminada la digestión se separa por cribado la fibra del líquido, que contiene sales orgánicas de sodio (Niemelä, 1988). Este último constituye el licor negro que al llevarse a la caldera, sus compuestos orgánicos son transformados en carbonato y los sulfatos reducidos por la masa ígnea a sulfuros. Las cenizas de este último proceso al disolverse se hacen reaccionar con hidróxido de calcio, para transformar la mayor parte del carbonato de sodio en hidróxido, regenerándose la mezcla de digestión cuando el carbonato de calcio resultante se vuelve a transformar en cal viva en un horno de cal y éste en hidróxido (Junge, 1990; Zaror, 1993). Proceso que permite una alta recuperación de los desechos y una concomitante reducción de la contaminación ambiental. Sin embargo, dependiendo de la situación particular de trabajo y control

ambiental de un proceso de pulpaje Kraft existen en forma latente tres importantes problemas de contaminación:

- **Contaminación atmosférica:** principalmente debido a los mercaptanos, compuestos organo-azufrados que son perceptibles aun en muy bajas concentraciones, y que emanan en todas la línea de producción (Junge, 1990).
- **Contaminación terrestre:** generada por las cortezas, los rechazos de los harneros de chips y de la pulpa, todos los cuales se eliminan como combustible en las calderas. En el caso de los lodos de caustificación, si estos llegan a ser acopiados, sus lixiviados representan un peligro potencial para la calidad del agua subterránea y de los suelos adyacentes (Junge, 1990).
- **Contaminación hídrica:** el licor negro, producto líquido del pulpaje, puede representar un problema si no se realiza una recuperación de éste (como se mencionó antes); sin embargo, actualmente la mayor parte de las plantas nuevas de pulpaje cuentan con un ciclo de recuperación, que minimiza el impacto ambiental de este efluente (Junge, 1990).

### **Blanqueo de la celulosa**

El proceso proceso de pulpaje Kraft o el sulfito son capaces de remover totalmente la lignina, por lo cual, 5 a 10 % de la lignina original queda en la pulpa de celulosa. Esta "lignina residual" no puede ser removida por un proceso de digestión extendida sin provocar una degradación seria de la fracción de polisacáridos (celulosa y hemicelulosa). Por lo tanto, para eliminar el color marrón generado por la lignina residual, la pulpa de celulosa se somete a un proceso de blanqueo.

El proceso de blanqueo consiste en una secuencia de etapas de oxidación de la lignina, seguidas cada una por etapas de extracción alcalina (etapas E) de los restos de lignina oxidada (Fig. 4). Para el proceso de oxidación inicialmente se empleo cloro molecular o elemental (etapas designadas C), pero luego desde que se evidenciaron los efectos tóxicos de sus productos organoclorados, se ha reemplazado por mezclas oxidantes cloro/dióxido de cloro (etapas C/D), dióxido de cloro (etapas D), o peróxido de hidrógeno. Además, se encuentran en estudio otros sistemas de oxidación, como con ozono o enzimas de hongos, para eliminar el uso del cloro y la generación de compuestos organoclorados (Kringstad, 1984; Junge, 1990; Pryke, 1989; Swanson, 1988). En general, los procesos de oxidación se clasifican en función de la participación del cloro como agente oxidante, así existen: los procesos libres de cloro elemental denominados ECF (abreviación de "elemental chlorine free"); y los procesos libres totalmente de cloro ó TCF (abreviación de "total chlorine free").

En el proceso de blanqueo la mayor parte del material se disuelve durante las primeras etapas de blanqueo y extracción alcalina. Para una secuencia de blanqueo C-E, donde la etapa C utilizara una consistencia de pulpa de aproximadamente del 3 % y una carga de cloro de 60 a 70 kg. por tonelada de pulpa, a una temperatura de 15 a 30 °C y una acidez (pH final) de 1.5 a 2.0 (Kringstad, 1984) y dependiendo del contenido de lignina residual; y la etapa E, se realizara con una consistencia del 10%, con una carga de álcali entre 35 y 40 kg. por tonelada de pulpa, a una temperatura de 55 a 70 °C y un pH final de 11 (Kringstad, 1984); generarían aproximadamente 70 kg. de material por tonelada de pulpa en los efluentes del blanqueo. Donde 19 kg. corresponderían a polisacáridos (celulosa y hemicelulosa) y 1 kg. a extraíbles de la pulpa.

El problema que presenta el cloro, es que éste puede reaccionar de dos maneras diferentes con el material orgánico. En primer lugar, como una especie molecular ( $\text{Cl}_2$ ) con la lignina residual como se muestra en la Fig. 5. Estas reacciones llevan a una substancial depolimerización de la lignina, así como la introducción de cloro

(producción de compuestos organoclorados) y la generación de grupos ácidos en la estructura de las moléculas resultantes. Como resultado de estas reacciones, parte de la lignina residual se disuelve en el efluente de la etapa de cloración. En segundo lugar, el cloro actúa luego de formar un radical libre ( $\text{Cl}^\cdot$ ), mecanismo que se cree actúa sobre los carbohidratos. Para reducir la producción de compuestos organoclorados por el cloro molecular se sustituyó este por dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), sin embargo, éste puede dar origen en forma secundaria a cloro molecular (Fig. 5) y a sus productos organoclorados (Fig. 5 y Fig.6).

En cuanto a las reacciones en la etapa de extracción alcalina (etapas E), éstas aun son poco comprendidas en términos químicos. Se sabe que parte de los grupos ácidos formados en la etapa C se ionizan facilitando su disolución en agua. Por lo que, existe una pérdida substancial de los compuestos organoclorados formados durante la etapa C. (aproximadamente 4 kg. por tonelada de pulpa) (Kringstad, 1984).

## COMPOSICIÓN DE LOS EFLUENTES DE BLANQUEO

La gran variedad de reacciones que ocurren tanto en las etapas C y E producen una gran complejidad química en la composición orgánica de sus efluentes. Desde un punto de vista ambiental, es interesante determinar el contenido y la naturaleza de todos los compuestos de los efluentes del blanqueo. Reeve y Earl (1989) señalaron que se pueden encontrar en los efluentes de blanqueo (de las etapas de blanqueo y extracción alcalina) más de 300 compuestos organoclorados diferentes (Tabla 1). Para poder clasificar esta complejidad se han fraccionado los compuestos presente en los efluentes por su tamaño molecular, o por sus características químicas.

El estudio y fraccionamiento de los efluentes en función de su masa molecular se ha realizado mediante ultrafiltración. Kringstad (1984) empleando esta metodología encontró que los compuestos organoclorados de la fracción de alta masa molecular relativa ( $M_r > 1000$ ) eran casi el 70% de los compuestos organoclorados de los efluentes de la etapa C; mientras que en los efluentes de la etapa E correspondían al 95% (Kringstad, 1984).

### Fracción de alta masa molecular

Los compuestos organoclorados de alta masa molecular relativa actualmente se encuentran muy poco definidos. Su composición elemental ha sido definida como  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{Cl}$  y  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Cl}$  para los efluentes de las etapas C; y como  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{Cl}$  y  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{Cl}$ , para efluentes de las etapas E (Kringstad, 1984).

Los estudios de estas fracciones, por medio, de degradaciones oxidativas (con permanganato, periodato ó peróxido de hidrógeno) mostraron que el contenido de anillos aromáticos en ambos tipos de efluentes fue muy bajo. Las conclusiones se confirmaron con los resultados de estudios realizados con luz ultravioleta, lo cual indicaría que la mayor parte del material sería un entrelazamiento de compuestos alifáticos insaturados. Además, las degradaciones oxidativas mostraron que los núcleos aromáticos presentes se encontraban demetilados, presentando entre 0 a 3 cloros en su núcleo, en ambos tipos de efluentes.

Sobre los compuestos organoclorados de alta masa molecular relativa, de los efluentes de las etapas C y E se ha planteado que serían biológicamente inactivos, ya que no pueden penetrar las membranas celulares. Sin embargo, estos compuestos son de importancia ambiental, ya que acarrean estructuras cromofóricas (pueden absorber luz) por lo cual podrían afectar la fotosíntesis en los cuerpos de agua donde son descargados. Además, representan un peligro ambiental, ya que sus productos de

degradación, biológica o química, serían sustancias organocloradas de baja masa molecular relativa (Hellawell, 1989; Owens et al., 1994).

### **Fracción de baja masa molecular**

La fracción de baja masa molecular relativa ( $M_r < 1000$ ) representa aproximadamente el 30% del material organoclorado del efluente de la etapa C y el 5% de los organoclorados de la etapa E. Los compuestos de esta fracción pueden ser divididos en tres grupos principales de compuestos: ácidos, fenólicos y neutros. Las proporciones entre estas fracciones puede variar bastante, ya que su formación depende de la materia prima utilizada, el método de pulpaje, la secuencia de blanqueo, y el agente oxidante (cloro, dióxido de cloro).

### **Compuestos ácidos**

Este grupo puede ser subdividido en cinco categorías de ácidos: grasos, como el ácido acético y el fórmico; hidroxílicos, como el ácido glicérico y 3-hidroxipropanoico; dibásicos, como los ácidos oxálico, malónico, succínico y málico; aromáticos, generados por la oxidación del carbono alfa de la unidad fenilpropanoide; y resinas ácidas (Kringstad, 1984; Morales et al., 1992). En general, el grupo de compuestos ácidos clorados identificados, tanto en efluentes de la etapa de oxidación como la de extracción, es bajo.

### **Compuestos fenólicos**

En Fig. 6 se presenta un resumen de aquellos compuestos fenólicos identificados con mayor frecuencia en los dos tipos de efluentes. La generación de este tipo de compuestos está en función de la carga de cloro empleada y la acidez utilizada en la etapa de cloración (Fig. 7). Se ha determinado que los catecoles clorados aparecen en los efluentes de las etapas C, mientras que los guaiacoles y vanillinas cloradas en los efluentes de las etapas E. Además, que dosis altas o bajas de cloro producen bajos contenidos de compuestos fenólicos clorados. Esto porque, dosis bajas tienen una concentración de cloro insuficiente para la reacción; y las dosis altas producen una oxidación con ruptura de los anillos fenólicos (Knight, 1994; Kringstad, 1984; Voss et al., 1980).

### **Compuestos neutros**

Esta clase comprende, en general, un amplio grupo de compuestos químicos clorados, como son: hidrocarburos saturados y no saturados; aldehídos, cetonas y ésteres; derivados del benceno y compuestos azufrados (Lunde et al., 1994). De este grupo de compuestos las acetonas cloradas, cloroformo, diclorometano y el 1,1-diclorometilsulfonato son los que dominan cuantitativamente tanto los efluentes de oxidación como de extracción alcalina.

## **COMPUESTOS Y EFECTOS TÓXICOS**

Los compuestos organoclorados generados en los procesos de blanqueo provocan efectos negativos sobre el medio biológico, a través de diferentes efectos tóxicos de corto (presencia de efectos agudos en un período de 24 a 48 hrs.) y largo plazo (efectos crónicos) (Voss et al., 1980). Entre los efectos de largo plazo más relevantes, se destacan las propiedades tóxicas de los compuestos organoclorados sobre la capacidad reproductiva de los animales y de seres humanos, y por sus propiedades teratogénicas (Kringstad, 1984; Voss et al., 1980).

Los compuestos organoclorados son altamente persistentes en el ambiente (Hellawell, 1989), ya que su hidrofobicidad permite su concentración en el ambiente, en compartimientos como los sedimentos y tejidos grasos (proceso de bioacumulación) (Kringstad, 1984; Voss et al., 1980; Nielson et al., 1990). Además, por ser de difícil biodegradación son concentrados a lo largo de la cadena alimenticia (proceso de biomagnificación) (Voss et al., 1980; Nielson et al., 1990). Es tal la magnitud del problema ambiental que ocasionan estas sustancias, que los compuestos de mayor toxicidad conocida, dioxinas y furanos clorados, pertenecen a este grupo y son los contaminantes ambientales más problemáticos (Luthe et al., 1994;).

### **Toxicidad aguda**

Los efluentes de las etapas de oxidación y extracción alcalina son tóxicos para muchos organismos de los ecosistemas acuáticos (Owens et al., 1994; Rao et al., 1994). Esto se ha asociado a la presencia de los ácidos mono- y diclorodehidroxiabético, 3, 4, 5-tricloroguaiacol y tetracloroguaiacol; siendo este último el de mayor toxicidad aguda (Kringstad, 1984).

Los efectos tóxicos en peces de los efluentes de las etapas de oxidación son mucho menores que los provocados por los efluentes de la extracción alcalina (Kringstad, 1984; Voss et al., 1980). La relación causa-efecto entre los componentes de los efluentes de la extracción alcalina y sus efectos tóxicos aún no se ha aclarado en su totalidad; aunque si se ha encontrado una relación que indica un aumento de la toxicidad con el incremento de átomos de cloro presentes en los compuestos organoclorados (Lee et al., 1989; Lehtinen, 1992; Morales et al., 1994).

### **Compuestos genotóxicos**

Los efluentes de la etapa de oxidación con cloro también presentan propiedades genotóxicas (Rao et al., 1994; Lunde et al., 1994; Lehtinen, 1992; Nielson et al., 1990). Como responsables de esta capacidad mutagénica se ha identificado a: 1,3-dicloroacetona, 3-cloro-4-diclorometil-5-hidroxi-furanona, y 2-cloro-propenal, cloro acetonas, cloroderivados de clorofuranonas y al 2-cloro-propenal. Aunque también existen otras sustancias, de toxicidad similar, que aún no se han identificado químicamente (Lehtinen, 1992; Kringstad, 1984). Los efluentes de la etapa de extracción alcalina presentan propiedades carcinogénicas; que serían debido a la presencia de cloroformo, tetracloruro de carbono, bencenos clorados, fenoles clorados y diclorometano, pero al igual que en el caso anterior aun existen compuestos carcinogénicos cuya identificación química aun no se ha realizado (Kringstad, 1984).

## **CONTROL AMBIENTAL**

La industria Kraft ha ido sufrido modificaciones en el curso de las décadas, como consecuencia de los cambios en el conocimiento científico y tecnológico de cada época. En términos ambientales, los avances en la tecnología de la producción de pulpa de celulosa, especialmente el proceso Kraft, han conducido a una enorme reducción de los niveles de generación de desechos, reduciendo su impacto ambiental. Sin estos avances el proceso no sería económicamente viable, ni ambientalmente aceptable, porque la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de estos desechos podría alcanzar valores de 1000 kg. por tonelada de pulpa (Zaror, 1993).

En cuanto a los efluentes de blanqueo, estos aun son un problema que no se ha resuelto totalmente. Además, de consumir grandes cantidades de agua y constituir un desecho con valores altos de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), contienen compuestos organoclorados (valorados como TOX o AOX). Efluentes de este tipo, de un proceso convencional de blanqueo, con cloro, pueden utilizar hasta 100 m<sup>3</sup> de agua

por tonelada de pulpa procesada, con 14 a 18 kg. de DBO /ton y 6 a 8 kg. de TOX /ton. Cuya magnitud se puede apreciar, al ver que en Alemania los límites de emisión para estos contaminantes son 5 kg./ton y 1 kg./ton, respectivamente.

En conclusión, la etapa de blanqueo es la que aun presenta la mayor cantidad de problemas ambientales por resolver, donde la producción de compuestos organoclorados, puede ser reducida eliminando el uso de cloro elemental como agente oxidante. Sin embargo, el uso de otros agentes oxidantes conocidos (dióxido de cloro ó peróxido de hidrógeno) aunque conduce a una reducción substancial de la emisión de organoclorados (de 67 a 3.3 mg AOX por litro), sus nuevas características químicas plantean impactos ambientales nuevos. A modo de ejemplo, el análisis de un proceso D-E-D mediante cromatografía gaseosa asociada a espectrometría de masa (Carrasco, 1995) reveló que dichos efluentes presentaban compuestos similares a las hormonas esteroideas; que fisiológicamente pueden regular el desarrollo sexual y balance hidromineral de los organismos.

En resumen, los impactos ambientales vinculados a la producción de pulpa de celulosa son muy diversos; por lo cual, será necesario evaluarlos y gestionarlos en función de la capacidad asimilativa de los ecosistemas afectados (especialmente el acuático). Para asegurar que los beneficios económicos de la producción de pulpa de celulosa no se pierdan, por ignorar o realizar una gestión ambiental incorrecta que conduzca a conflictos con otros sectores productivos o ponga en riesgo la salud de la población. Sin duda, este sector productivo presenta limitantes tecnológicas que explican su impacto ambiental, situación a la que no escapa ningún sector productivo a nivel industrial. Por lo cual, lograr un desarrollo ambiental adecuado del sector, con beneficios para toda la comunidad, dependerá de una correcta gestión del ambiente, así como de una fiscalización adecuada y efectiva.

## REFERENCIAS

- Carrasco, L., 1995. Estudio de los efluentes de blanqueo de fábricas de celulosa Tesis de Posgrado. Programa de Diplomado en Análisis y Gestión Ambiental. Centro EULA-CHILE, Universidad de Concepción, Chile.
- Hellawell, J. M., 1989. Biological indicators of freshwater pollution and environmental management. Elsevier Applied Science, pp 45-77.
- Jokela, J. K., Laine, M., Salkinoja-Salonen, M., 1993. Effect of biological treatment on halogenated organics in bleached kraft pulp mill effluents studies by molecular weight distribution analysis. *Environmental Science Technology* 27, 547-557.
- Jokela, J. K., Salkinoja-Salonen, M., 1992. Molecular weight distribution of organics halogen in bleached kraft pulp mill effluents. *Environmental Science Technology* 26, 1190- 1197.
- Junge, I., 1990. La industria de la Celulosa o pulpa en Chile y el Medio Ambiente. *Revista de Ingeniería (Chile)* 1, 52 -55.
- Knight, P., 1994. Problemas y progresos en la industria mundial del papel. *Ambiente y Desarrollo* 10, 58 - 62.
- Kringstad, K. P., 1984. Spent liquors from pulp bleaching. *Environmental Science and Technology* 18, 2403 - 2410.
- Lee, H., Hong-You, R. L., Fowlie, P. J. L., 1989. Chemical derivatization analysis of phenols. Part VI. Determination of Chlorinated phenolics pulp and paper effluents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 72, 979 - 984.
- Lehtinen, K., 1992. Environmental effects of chlorine bleaching - facts neglected? *Paperija puu* 74, 715-719.

- Lunde, A., Skramstad, J., Carlberg, G. E., 1991. Identification, mutagenicity and origin of chlorinated thiophenes in Kraft pulp. *Paperija puu* 73, 522-526.
- Luthe, C. E., Berry, R. M., Voss, R. H., 1994. Are chlorinated phenols precursors of bleach plant dioxins? *Chemosphere* 28, 1883 - 1894.
- Morales, A., Birkholz, D. A., Hrucley, S. E., 1992. Analysis of pulp mill effluent contaminants in water, sediment, and fish bile-fatty and resin acids. *Water Environment Research* 64, 660 - 668.
- Neilson, A. H., Allard, A., Hynning, P., Remberger, M., Viktor, T., 1990. The environmental fate of chlorophenolic constituents of bleachery effluents. *TAPPI Journal* (March), 239-247.
- Niemelä, K., 1988. GLC-MS Studies on Pine Kraft Black Licuors. Part I: Identification of monomeric compounds. *Holzforschung* 42, 169 - 173.
- Owens, J. W., Swanson, S. M., Birkholz, D. A., 1994. Environmental monitoring of bleached Kraft pulp mill chlorophenolics compounds in a Northern Canadian River System. *Chemosphere* 29, 89 - 109.
- Paz, J., 1992. Residuos industriales y tecnologías menos contaminantes. *Planificación Territorial para Desarrollo y la protección Ambiental; Serie :Actas de Seminarios Científicos del Centro EULA, Vol. 1; Editorial Universidad de Concepción*, pp. 105-110.
- Pryke, D. C., 1989. Substituting chlorine dioxide for chlorine, *Tappi Journal* (October) : 147- 155.
- Rao, S. S., Burnison, B. K., Rokosh, D. A., Taylor, C. M., 1994. Mutagenicity and Toxicity assessment of pulp mill effluent. *Chemosphere* 28, 1859 - 1870.
- Reeve, D. W., Earl, P. F., 1989. Chlorinated organic matter in bleached pulp production: Part I. Environmental impacts and regulation of effluents. *Pulp and Canada* 90, 4.
- Swanson, S. E., 1988. Dioxins in the bleach plant. A study of the occurrence and formation of polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated dibenzo-p-dioxins in the chlorine bleaching of wood of pulp. Tesis de Doctorado, University of Umea, Suecia.
- Voss, R. H., Wearing, J. T., Mortimer, R. D., Kovacs, T., Wong, A., 1980. Chlorinated organics in Kraft bleachery effluents. *Paperi ja puu* 12, 809 - 814.
- Zaror, C., 1993. *Conceptos fundamentales de tratamientos de residuos industriales* Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Tabla 1: Compuestos organoclorados en efluentes industriales de procesos de blanqueo (Reeve y Earl, 1989).

| Tipo                         | Nº de Variedades | Cantidad (g/ton de pulpa) |
|------------------------------|------------------|---------------------------|
| Ácidos clorados              | 40               | más de 500                |
| Clorofenoles                 | 40               | más de 100                |
| Aldehídos y cetonas cloradas | 45               | 500                       |
| Ácidos carboxílicos          | 45               | -                         |
| Otros derivados              | 20               | -                         |

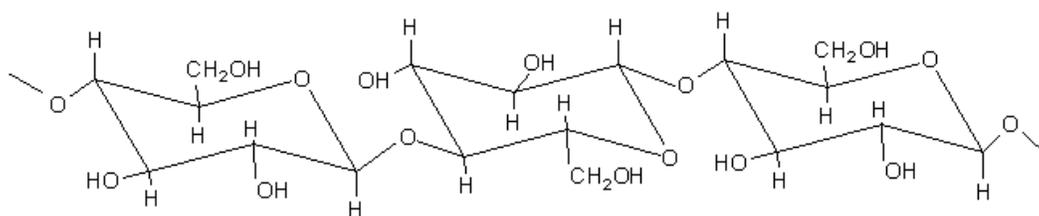


Fig. 1: Estructura química de la celulosa.

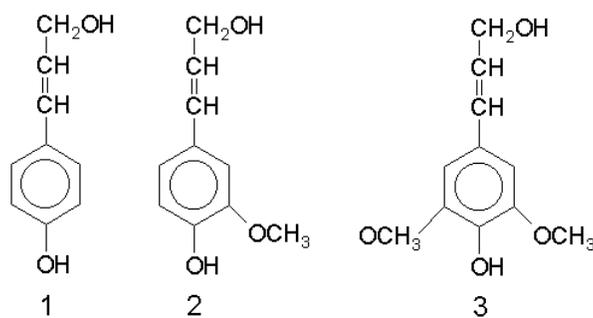


Fig. 2: monómeros de la lignina: (1) alcohol p-cumarílico; (2) alcohol coniferílico; (3) alcohol sinapílico.

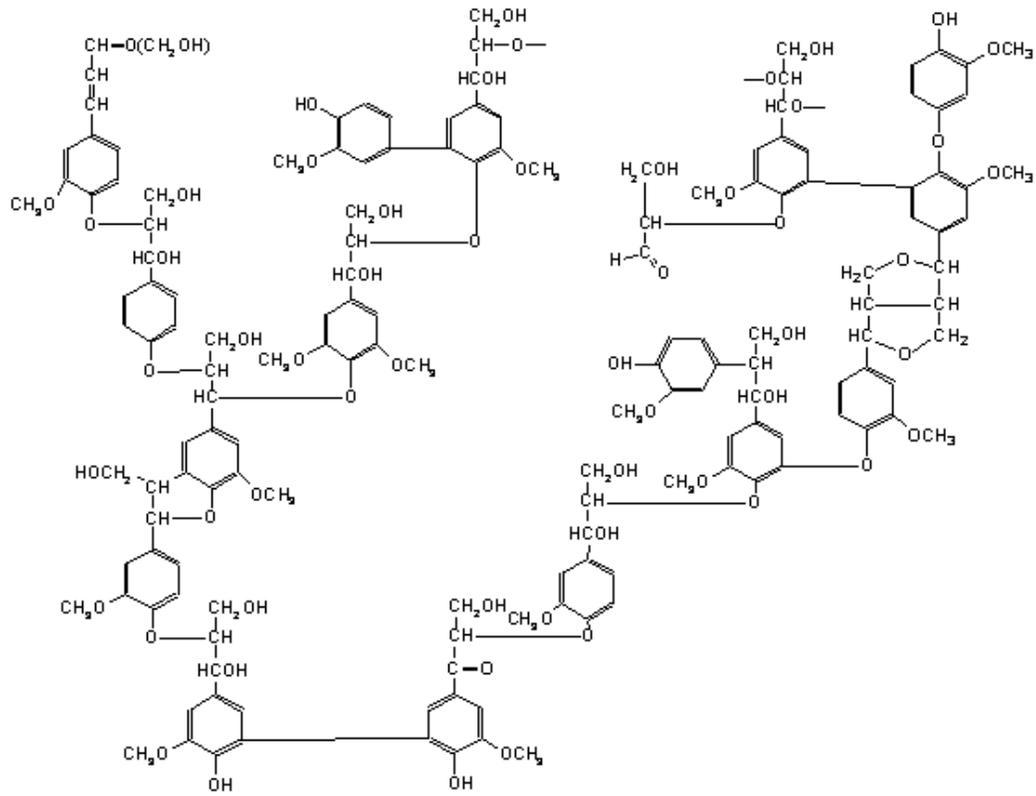


Fig. 3: estructura de la lignina para una madera blanda, como el pino.

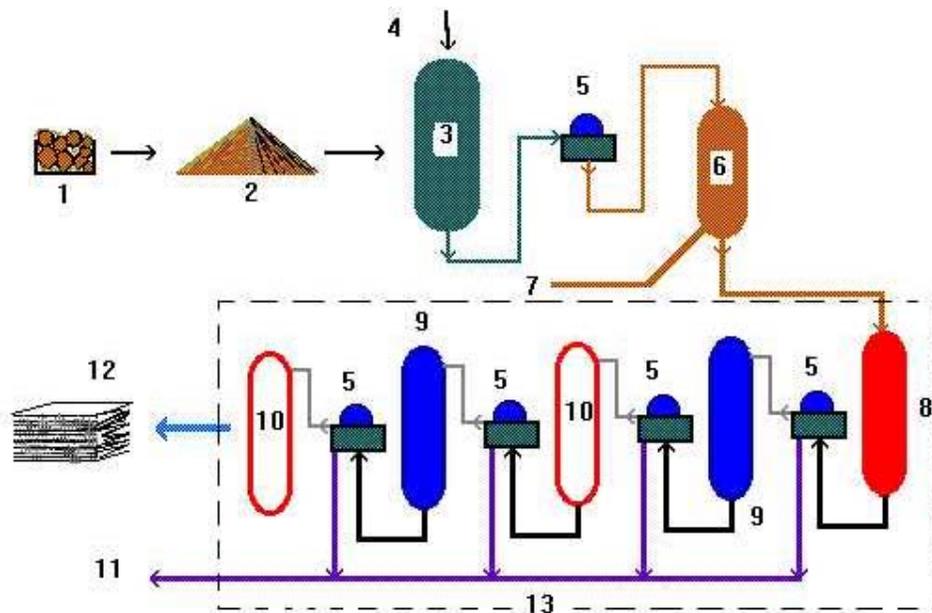


Fig. 4: Secuencia tradicional de una industria de celulosa. 1: madera; 2: chips; 3: digestor; 4: licor blanco; 5: filtro; 6: clasificación; 7: pulpa sin blanquear; 8: etapa de blanqueo ácido con cloro; 9: etapa de blanqueo alcalino; 10: etapa de blanqueo ácido con dióxido de cloro; 11: efluentes de blanqueo; 12: pulpa blanqueada; 13:- secuencia de blanqueo.

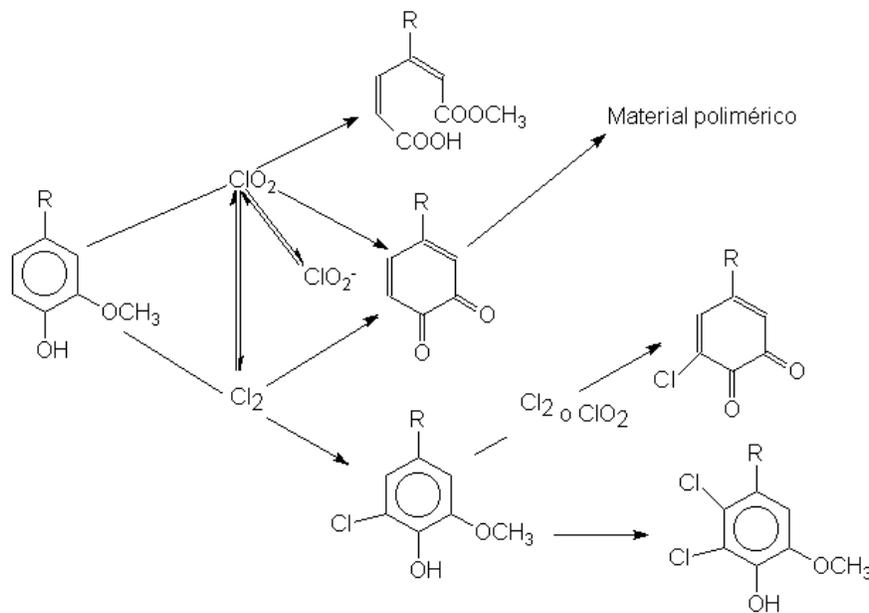


Fig. 5: reacciones entre la lignina residual de la pulpa con el cloro elemental y dióxido de cloro.

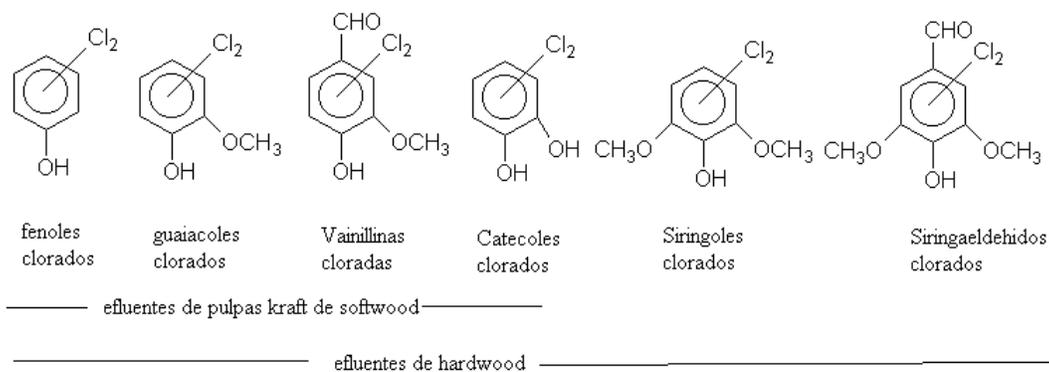


Fig. 6: compuestos fenólicos identificados con mayor frecuencia en los efluentes de pulpage de maderas blandas (softwood, como *Pinus spp.*) o duras (hardwood, como *Eucalyptus spp.*).

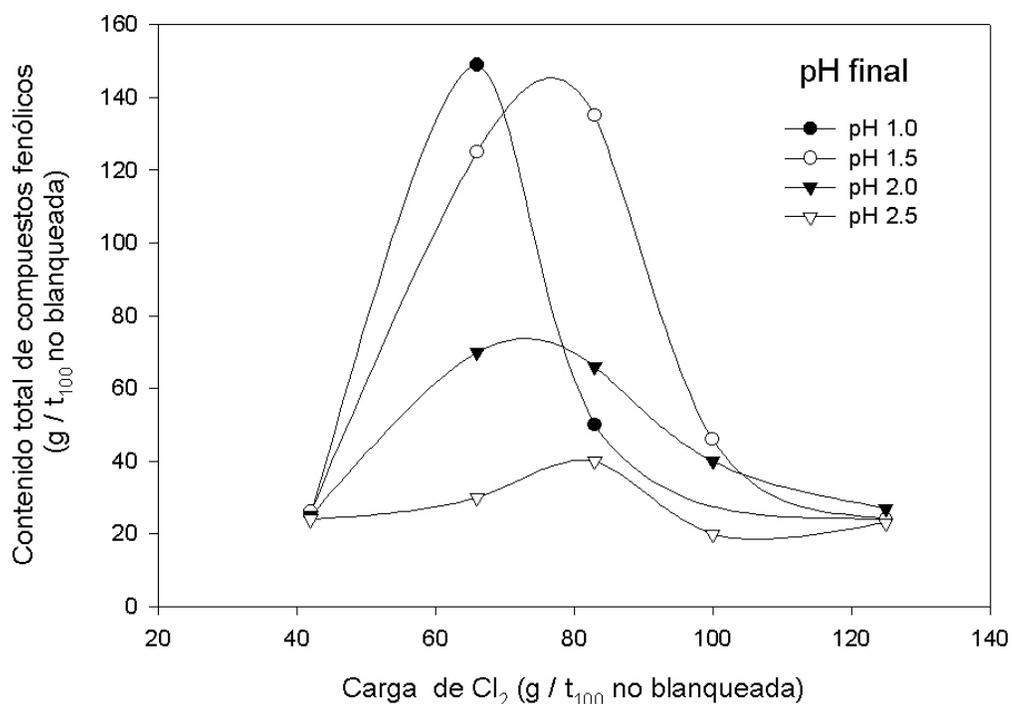


Fig. 7: relación entre la carga de cloro empleada en la etapa de blanqueo de la pulpa de celulosa y la generación de compuestos organoclorados.