
Capítulo 3

Aplicación de Postratamientos a la Etapa de Blanqueo con Ozono para la Mejora de la Selectividad del Proceso

RESUMEN

Con el fin de incrementar la selectividad en un proceso de blanqueo en el que se utiliza ozono, se han estudiado diferentes postratamientos a la etapa Z. En la bibliografía existen algunas contradicciones referentes a cual es el postratamiento más idóneo. Los reactivos que se han utilizado en este estudio como postratamientos han sido el ácido formamidín sulfínico, el borohidruro sódico, el hidrosulfito sódico y el hidróxido sódico aplicado como lavado alcalino. Se han medido las propiedades de las pastas (índice kappa, viscosidad y blancura), y se han comparado con el blanco (sin postratamiento). Se ha observado una mejora que resulta ser más o menos significativa dependiendo del postratamiento aplicado, siendo el más eficiente el borohidruro sódico. Se plantea también una justificación al efecto beneficioso de este reactivo.

INTRODUCCIÓN

En una secuencia de blanqueo en la que se aplica un estadio de ozonización, existe un fenómeno que influye negativamente en la selectividad del proceso. Es conocido que las pastas tratadas con oxidantes fuertes como es el caso del blanqueo con ozono (Z), dan lugar a unas pastas más sensibles a la degradación en un posterior tratamiento alcalino. Durante el estadio Z, se forman gran cantidad de grupos carbonilo a lo largo de las cadenas celulósicas. En medio alcalino, estos grupos carbonilo producen una rápida degradación de la celulosa, lo que se traduce en una menor viscosidad y por tanto una menor selectividad (GODSAY y PEARCE, 1984; HARTLER *et al.*, 1991; FUHRMANN *et al.*, 1997). Puesto que generalmente se realiza un estadio alcalino después de la ozonización, resulta de gran interés el estudio de un postratamiento a la etapa Z con el fin de evitar una fuerte degradación de los hidratos de carbono en el posterior estadio.

En la bibliografía estudiada se observa que existen algunas contradicciones referentes al tipo de tratamiento que se debería realizar después de la ozonización. El postratamiento

puede influir en la eficiencia y selectividad del proceso, ya que existe una parte significativa de lignina oxidada en el blanqueo con ozono que no se elimina durante el proceso. Varios investigadores (LIEBERGOTT *et al.*, 1992; COLODETTE *et al.*, 1993; LINDHOLM, 1992 y 1993; SREERAM *et al.*, 1994) están a favor de una extracción alcalina (E) después de la ozonización ya que la etapa Z incrementa la formación de grupos hidrofílicos en la lignina (MUGUET y LACHENAL, 1995), facilitando así su solubilización en medio alcalino, con lo que se mejora el proceso de blanqueo ahorrando reactivos e incrementando la blancura. Algunos de estos autores (COLODETTE *et al.*, 1993; LINDHOLM, 1993) también realizaron varios estudios para aumentar el efecto de eliminación de lignina durante la etapa E, mediante la adición de oxidantes compatibles con el álcali tales como el oxígeno y el peróxido de hidrógeno. COLODETTE *et al.* (1993) defienden que esta extracción parece ser más efectiva si se aplica sobre la pasta no lavada después de Z que en pasta lavada, siempre que se suministre la suficiente carga alcalina. LINDHOLM, en su publicación de 1994, sugirió una neutralización seguida de un lavado con agua caliente como una alternativa al estadio E.

Sin embargo, existen otros investigadores (JACOBSON *et al.*, 1992; KORDSACHIA *et al.*, 1995) que consideran sería mejor no realizar la extracción alcalina después de la ozonización ya que da lugar a una pérdida de viscosidad pudiendo empeorar las propiedades físico-mecánicas de la pasta. CHIRAT *et al.* (1994) consideraron que el efecto negativo de la etapa E en la viscosidad y propiedades físicas de la pasta puede disminuirse mediante tratamientos reductores.

La secuencia estándar que se estudia en este trabajo es del tipo XOZP, lo cual significa que después del estadio con ozono (Z), se efectúa una etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno (P) en medio alcalino. Por consiguiente, es muy posible que se produzca una degradación significativa de los hidratos de carbono, si antes no se realiza algún tipo de tratamiento entre ambos estadios (Z y P). Según lo anteriormente comentado y desde un punto de vista teórico, este problema se resolvería reduciendo estos grupos carbonilo a grupos alcohol antes de entrar en el posterior estadio de blanqueo (P).

En este capítulo se realiza el estudio de la aplicación de diferentes postratamientos al estadio Z. Como reactivos se utilizan diferentes reductores como el ácido formamidín sulfínico, el hidrosulfito sódico y el borohidruro sódico. Puesto que existen algunos autores que están a favor de un tratamiento alcalino, también se ha realizado un postratamiento que consiste en un lavado a pH alcalino.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia Prima

La materia prima empleada en este capítulo es pasta kraft de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) de procedencia industrial, cedida por la empresa ENCE (Pontevedra, España).

Las características de esta pasta, medidas en laboratorio, son las siguientes:

Índice kappa: 13,6

Blancura: 31,7% ISO

Viscosidad: 1090 mL/g

Secuencia de blanqueo

La secuencia de blanqueo estándar estudiada es del tipo TCF, en concreto XOZP. Las etapas que forman dicha secuencia son:

X: Pretratamiento enzimático con xilanasas.

O: Deslignificación con oxígeno.

Z: Blanqueo con ozono.

P: Blanqueo con peróxido de hidrógeno.

Las condiciones de los diferentes estadios de blanqueo se muestran en la Tabla 3-I. El equipo y metodología utilizados para la realización de las etapas de blanqueo se especifican en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

Tabla 3-I

Condiciones de las diferentes etapas de blanqueo (X, O, Z y P) de la secuencia estándar XOZP

Condiciones	X	O	Z	P
Consistencia, % s.p.s.	10	10	40	10
Temperatura, °C	45	110	Amb.	70
Tiempo, min	180	60	-	120
pH inicial	6,5-8	-	-	10,5
Dosis enzima, EXU/kg	550	-	-	-
Presión O ₂ , MPa	-	0,6	-	-
Dosis O ₃ consumido, % s.p.s.	-	-	0,8	-
Dosis H ₂ O ₂ , % s.p.s.	-	-	-	2
Dosis NaOH, % s.p.s.	-	1,5	-	-
Dosis MgSO ₄ ·7H ₂ O, % s.p.s.	-	0,5	-	0,2
Concentración O ₃ entrada, mg/L	-	-	30-40	-
Caudal O ₃ /O ₂ , LN/h	-	-	150-200	-

s.p.s.: Sobre peso de pasta seca

Caracterización de las pastas

Para la caracterización de las pastas se han determinado el índice kappa, la blancura y la viscosidad, según normativa ISO. Estas propiedades se midieron después de cada etapa de blanqueo, con objeto de estudiar la evolución del proceso y poder interpretar el efecto de cada postratamiento aplicado.

Postratamientos (Post)

El **Postratamiento** ha consistido en la realización de un tratamiento a media consistencia después de la etapa de blanqueo con ozono, con un reactivo determinado. Finalizado el postratamiento, la pasta se lavó minuciosamente antes de pasar a la siguiente etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno.

Los reactivos aplicados como postratamientos han sido:

- ❖ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (ácido formamidín sulfínico): **F**
- ❖ NaBH_4 (borohidruro sódico): **B**
- ❖ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (hidrosulfito sódico): **Y**
- ❖ NaOH para un lavado alcalino: **W_E**

En la Tabla 3-II se muestran las condiciones de aplicación de los postratamientos realizados. En el caso del borohidruro sódico se han llevado a cabo dos postratamientos a dosis diferentes.

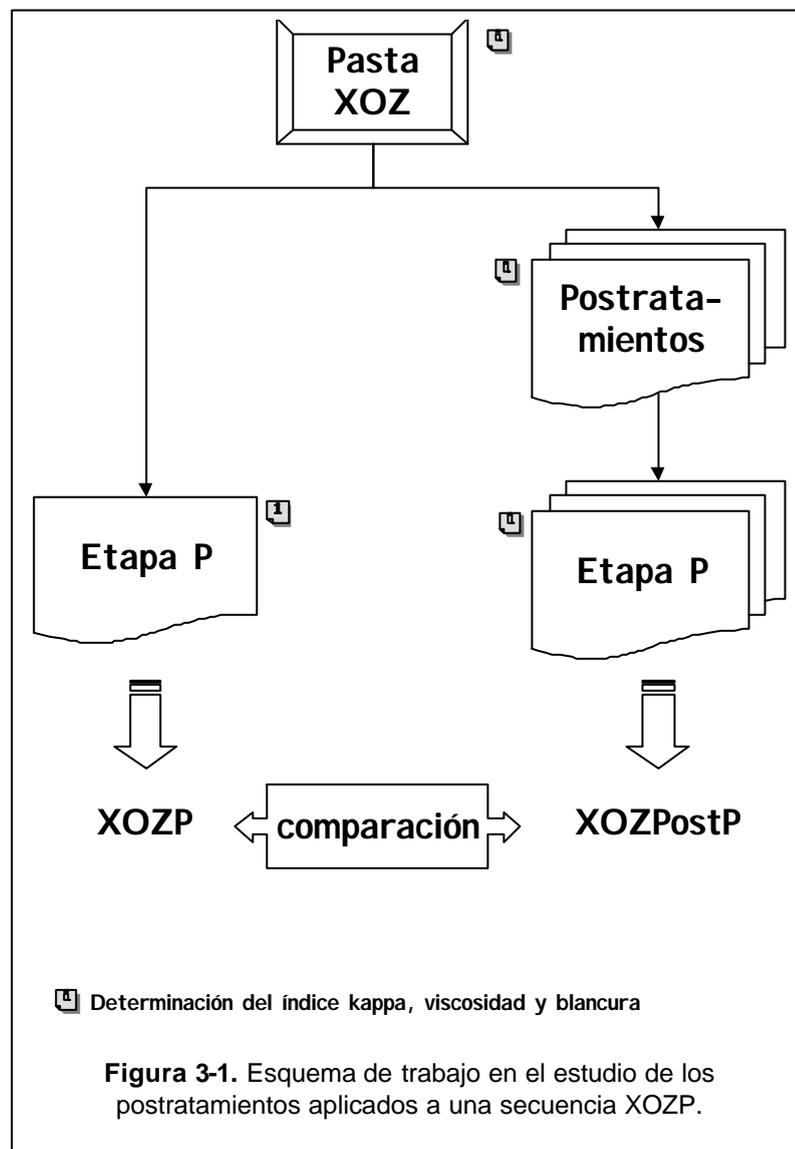
Tabla 3-II
Reactivos utilizados como postratamientos y condiciones de aplicación

	FAS	Borohidruro sódico		Hidrosulfito sódico	Lavado alcalino
POSTRATAMIENTO	F	B ₁	B ₂	Y	W _E
T ^a lavado inicial, °C	50	-	-	-	-
Consistencia, % s.p.s.	10	10	10	4	2
Tiempo reacción, min	90	60	60	60	10
Temperatura, °C	70	Amb.	Amb.	70	Amb.
Dosis NaOH, % s.p.s.	0,4	-	-	-	-
Dosis $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, % s.p.s.	1	-	-	-	-
Dosis NaBH_4 , % s.p.s.	-	0,5	0,1	-	-
Dosis Na_2CO_3 , % s.p.s.	-	1	1	-	-
Dosis $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, % s.p.s.	-	-	-	1,2	-
Dosis DTPA, % s.p.s.	-	-	-	0,3	-
pH	-	-	-	-	11 - 12

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se tomaron muestras de pasta cruda en las cuales se realizaron el tratamiento enzimático (X), la deslignificación con oxígeno (O) y el blanqueo con ozono (Z), obteniéndose así la pasta XOZ con los siguientes resultados de propiedades de la pasta: 75,7% de blancura ISO, 456 mL/g de viscosidad y 1,8 de índice kappa.

Sobre esta pasta XOZ se llevó a cabo el estudio motivo de este capítulo referente al postratamiento adecuado, para lo cual se tomaron diferentes muestras de esta pasta en las cuales se aplicaron los diversos postratamientos y a continuación el blanqueo con peróxido de hidrógeno (P). Paralelamente, se realizó un blanco (XOZP), es decir, la misma secuencia pero sin ningún postratamiento. Este blanco permitió realizar las comparaciones oportunas de la aplicación de un postratamiento a la etapa Z. Se midieron las propiedades de las pastas después de la aplicación de los postratamientos y después del blanqueo con peróxido. La Figura 3-1 muestra el esquema de trabajo llevado a cabo.



Resultados y comparación de los diferentes postratamientos realizados

En la Tabla 3-III se exponen los resultados de las propiedades de las pastas obtenidos después de la etapa P. Los valores de peróxido residual que se muestran en dicha tabla hacen referencia a la cantidad de peróxido de hidrógeno que no ha reaccionado durante la etapa P. Cuanto mayor es este valor, menor cantidad de peróxido ha reaccionado con la pasta, lo cual da una idea de la dosis necesaria en dicho estadio. Por tanto, valores muy elevados pueden dar lugar a la posibilidad de disminuir la dosis inicial de peróxido de hidrógeno o incluso, de ozono, y por tanto, un ahorro de reactivos.

Comparando los resultados de la secuencia Blanco (XOZP) con el resto de secuencias que contienen un postratamiento, se observa que existe una mejora de las propiedades de la pasta que es más o menos significativa dependiendo del postratamiento aplicado.

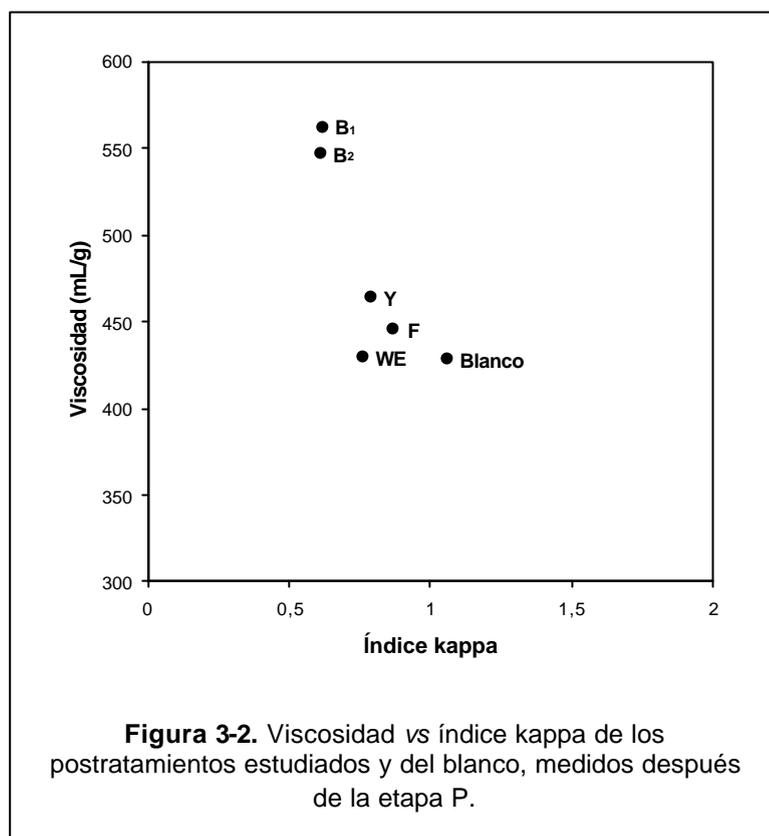
Tabla 3-III

Resultados de la aplicación de los postratamientos estudiados (XOZPostP) y del blanco (XOZP), medidos después de la etapa P

	H ₂ O ₂ residual (%)	Indice kappa	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL/g)
Blanco (XOZP)	0,7	1,1	87,3	428
Postratamientos				
F	1,16	0,9	87,0	446
B₁	1,35	0,6	88,8	562
B₂	1,37	0,6	88,4	547
Y	1,48	0,8	88,2	464
W_E	1,1	0,8	87,6	430

En la Figura 3-2 se presenta la relación entre la viscosidad y el índice kappa de los resultados obtenidos con los postratamientos y el blanco. Esta gráfica es una representación de la selectividad del proceso, considerándose efectivo cuando se obtienen altas viscosidades y bajos índices kappa, puesto que durante el blanqueo se pretende eliminar la máxima cantidad de lignina manteniendo una viscosidad elevada. Como puede observarse, los valores de índice kappa son muy similares en todos los casos, mientras que la viscosidad es ligeramente superior para los postratamientos con hidrosulfito sódico (Y) y ácido formamidín sulfínico (F) y significativamente mayor para los postratamientos con borohidruro sódico (B₁ y B₂). El lavado alcalino no presenta una diferencia significativa respecto al blanco, lo que se contradice con los resultados obtenidos por otros investigadores (LIEBERGOTT *et al.*, 1992; COLODETTE *et al.*, 1993; LINDHOLM, 1992 y 1993; SREERAM *et al.*, 1994), los cuales indican que una extracción alcalina o bien una neutralización incrementan la deslignificación sin afectar la viscosidad, al mismo tiempo que la blancura aumenta significativamente. En cambio, las investigaciones realizadas por

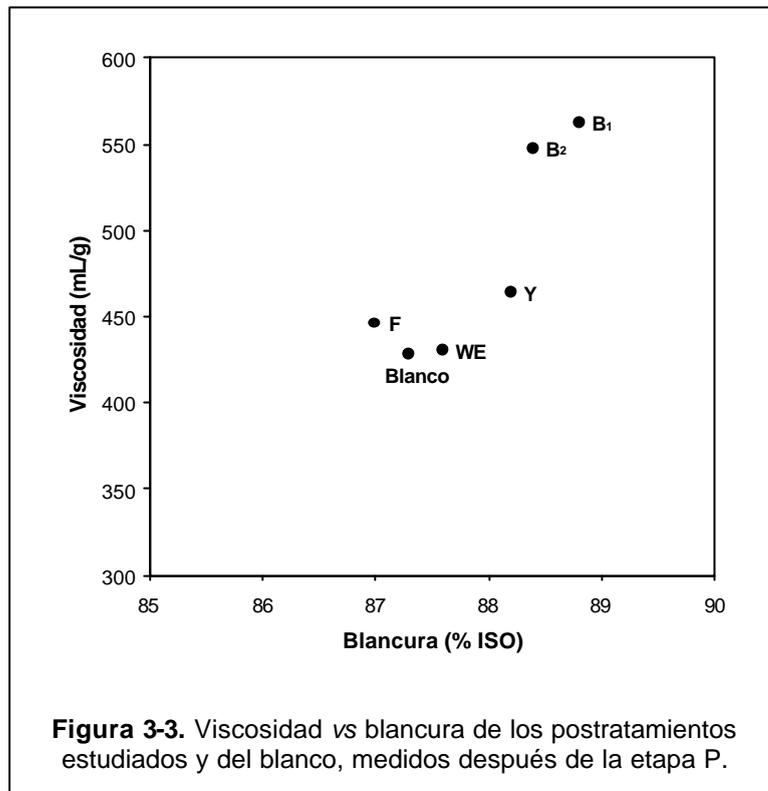
KORDSACHIA *et al.* (1995) muestran que la extracción alcalina después del blanqueo con ozono, no es muy eficiente en lo que respecta a la blancura. Como puede observarse en la Figura 3-3, la blancura del lavado alcalino (W_E) realizado en este estudio es similar a la del blanco, por lo que se puede considerar que este postratamiento no es efectivo aunque tampoco perjudicial en el sentido que no disminuye las propiedades de la pasta.



En esta misma Figura 3-3, se observa que las mayores blancuras y viscosidades se obtienen con el borohidruro sódico. El postratamiento con ácido formamidín sulfínico (F) da lugar a unos resultados similares al blanco, lo cual no coincide con los resultados obtenidos por COLODETTE *et al.* (1993) que hallaron una disminución del índice kappa y un incremento de la blancura y de la viscosidad. En cuanto al hidrosulfito sódico (Y) se obtiene medio punto más de blancura sin afectar la viscosidad de la pasta, coincidiendo con lo obtenido por COLODETTE *et al.* (1993), mientras que CHIRAT *et al.* (1994) también obtuvieron un incremento en la blancura pero a costa de una disminución de la viscosidad.

En la Figura 3-4 se muestran los valores de viscosidad respecto al peróxido residual de los diferentes postratamientos y del blanco. Una vez más, los postratamientos realizados con borohidruro sódico son los más efectivos, puesto que presentan las mayores viscosidades además de valores elevados de peróxido residual, que nos indican que sólo ha reaccionado el 30% del H_2O_2 añadido en la etapa P. Esto sugiere que muy posiblemente puedan obtenerse los mismos valores de blancura, viscosidad y índice kappa con una menor carga

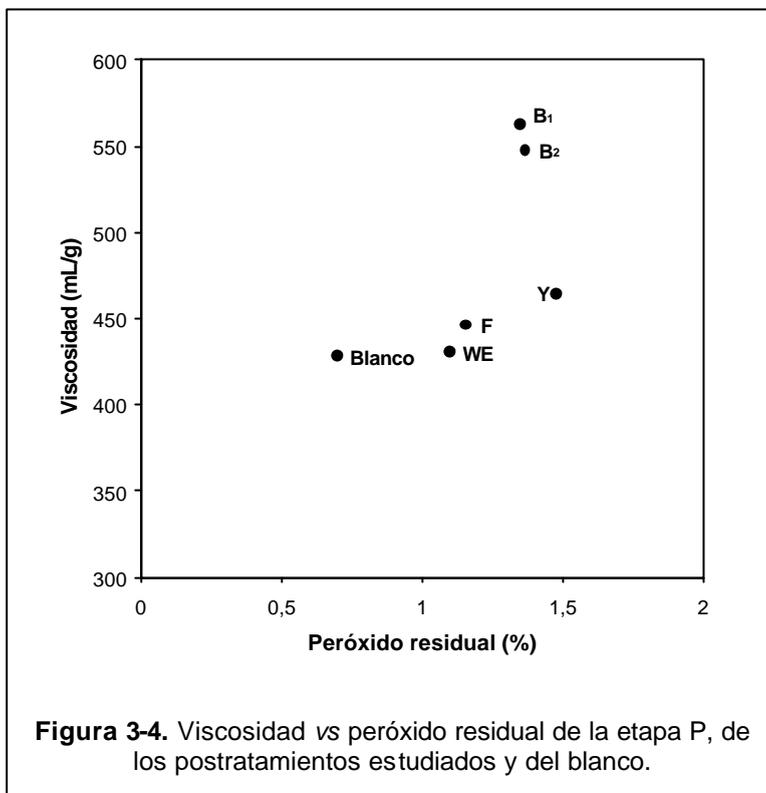
de peróxido de hidrógeno. Así pues, con los postratamientos con borohidruro sódico, no sólo se obtienen mayores blancuras y viscosidades, sino que además existe la posibilidad de un ahorro de reactivo en la siguiente etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno.



Con lo anteriormente expuesto se puede concluir que el mejor postratamiento de los aquí estudiados es el borohidruro sódico, puesto que incrementa la blancura en una media de 1,5 unidades y la viscosidad en aproximadamente 150 puntos, lo cual significa una reducción de la pérdida de viscosidad del 18% durante la secuencia de blanqueo. Esto coincide con los resultados obtenidos por CHIRAT *et al.* (1994), que ensayaron diferentes postratamientos reductores llegando a la conclusión que el más eficiente era el borohidruro sódico.

LINDHOLM (1993) también aplicó el borohidruro sódico como aditivo en la extracción alcalina, obteniendo una mayor deslignificación y reduciendo la pérdida de viscosidad pero sin llegar a prevenirla totalmente. Esto podría ser debido a una elevada alcalinidad proporcionada por la sosa utilizada en la extracción alcalina. El NaBH_4 se hidroliza rápidamente a bajos pH y es más estable cuanto mayor es el pH, pero a pH muy alcalinos su reactividad disminuye. Se necesitan unas condiciones de pH entre 9-10 para que el NaBH_4 no se hidrolice, se mantenga estable y posea la máxima reactividad hacia los grupos carbonilo presentes en las cadenas celulósicas. Si se utilizan elevadas dosis de NaOH puede sobrepasarse este rango de pH, entrando a competir la reacción de β -eliminación de la celulosa que tiene lugar en condiciones muy alcalinas. En este estudio se ha utilizado el carbonato sódico (Na_2CO_3) que

es un buen reactivo para mantener el pH entre 9-10, suficientemente alto para que el borohidruro sódico actúe eficientemente y suficientemente bajo para que no se produzca la despolimerización de la celulosa (CHIRAT y LACHENAL, 1994).



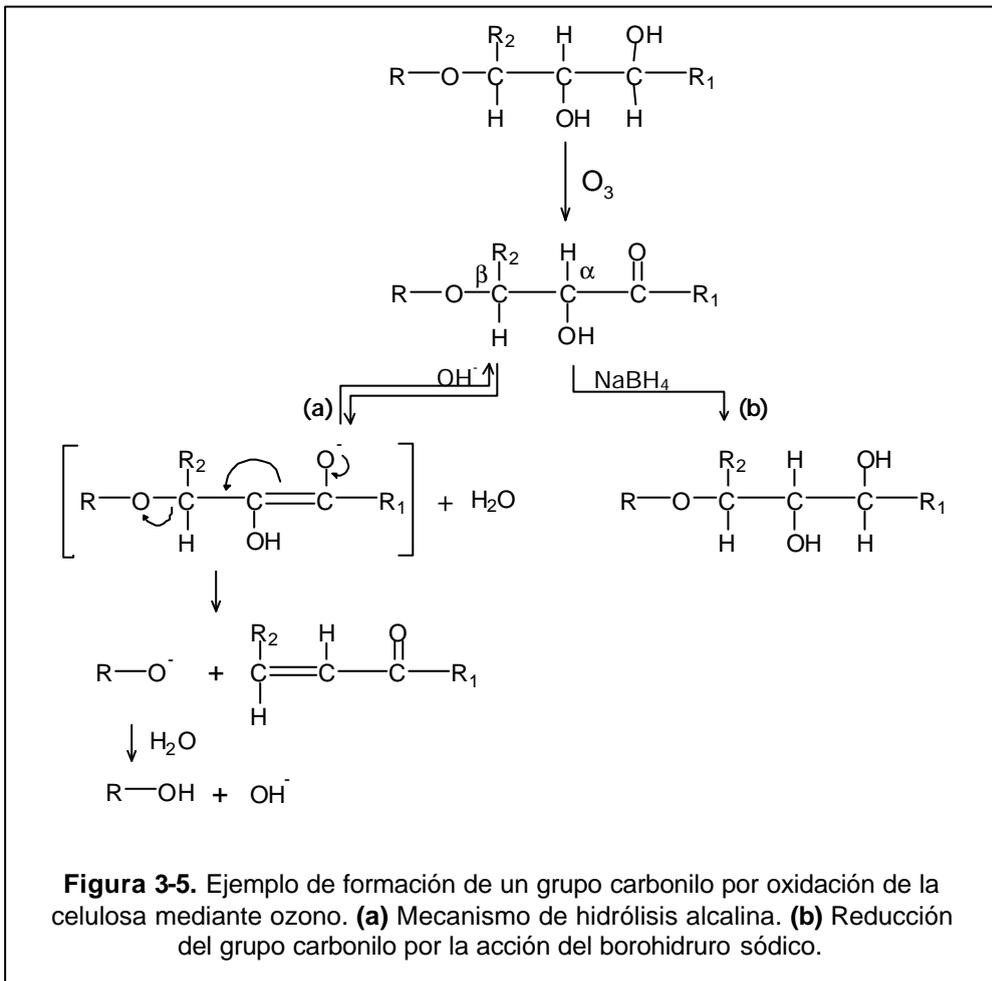
El inconveniente de la utilización del borohidruro sódico como postratamiento está en su elevado precio y la necesidad de dosis altas (VAN LIEROP *et al.*, 1996). En este estudio se observa que los dos postratamientos con borohidruro sódico dan lugar a unos resultados finales muy similares. La diferencia entre ellos se halla en la dosis aplicada. En B₁ se ha aplicado una dosis de 0,5% s.p.s. mientras que en B₂ la dosis fue reducida a 0,1% s.p.s. Por consiguiente, se observa que puede obtenerse una importante mejora de las propiedades de la pasta con la aplicación de una dosis baja de borohidruro sódico como postratamiento al blanqueo con ozono, lo cual está de acuerdo con los resultados recientemente obtenidos por ODERMATT *et al.* (1998).

¿A qué se debe el efecto positivo del borohidruro sódico?

Como se ha comentado anteriormente, durante el blanqueo con ozono se producen gran cantidad de grupos carbonilo, que hacen sensible a la celulosa en medio alcalino, produciendo una rápida degradación de la misma y por tanto una disminución de la viscosidad. Esta reducción de la viscosidad puede dar lugar a unas propiedades físico-mecánicas inferiores en el papel. FUHRMANN *et al.* (1998) presentaron unos resultados en los que se observa que puede incrementarse la resistencia al desgarro en una pasta

blanqueada según una secuencia TCF que contiene un estadio Z, si se reduce el contenido de estos grupos carbonilo antes de continuar con el siguiente estadio alcalino de blanqueo.

Un ejemplo de la degradación de la celulosa producida en un medio alcalino se muestra en la Figura 35 (a). El grupo carbonilo formado en el estadio oxidativo es susceptible de provocar la rotura de la cadena de celulosa cuando se encuentra en medio alcalino, dando lugar a la reacción de β-eliminación. Una posible solución a este problema consiste en reducir los grupos carbonilo a grupos alcohol los cuales ya no promoverán la degradación de la celulosa en el posterior estadio alcalino. Este es el efecto que puede atribuirse al borohidruro sódico cuyo mecanismo de reacción puede observarse en la Figura 3-5 (b).



Una forma de evaluar la degradación de la pasta durante la ozonización es mediante el cálculo del número medio de cortes de enlaces glucosídicos en la cadena celulósica. Para ello primero deben convertirse los valores de viscosidad (Vis) a grado de polimerización (DP), mediante la relación siguiente:

$$DP^{0,905} = 0,75 \cdot Vis$$

Ec. 3-1

De los valores de DP puede calcularse el número de cortes en la cadena celulósica (CS) mediante la siguiente expresión (LINDHOLM, 1990; BOUCHARD *et al.*, 2000):

$$CS = \frac{DP_0 - DP}{DP} \quad \text{Ec. 3-2}$$

Donde DP_0 es el grado de polimerización de la muestra después de la deslignificación con oxígeno (pasta XO) y DP es el grado de polimerización de la muestra después de la etapa de peróxido de hidrógeno (pastas XOZP o XOZPostP).

El número de cortes en la celulosa de la secuencia blanco sin postratamientos (Tabla 3-IV) calculado a partir de los valores de viscosidad obtenidos en esta secuencia, representa la suma de cortes en la cadena celulósica producida por el ataque directo del ozono, de los productos secundarios y/o de los radicales durante los estadios Z y P (CS_G) y los cortes producidos por la reacción de β -eliminación en el lugar donde los grupos carbonilo están presentes ($CS_{C=O}$):

$$CS_{XOZP} = CS_G + CS_{C=O} \quad \text{Ec. 3-3}$$

Por otro lado, el número de cortes en la celulosa de las muestras con postratamientos (Tabla 3-IV) calculado a partir de los valores de viscosidad obtenidos para cada secuencia, representa igualmente la suma de cortes en la cadena celulósica producida por el ataque directo del ozono, de los productos secundarios y/o de los radicales durante los estadios Z y P (CS_G) y los cortes producidos por la reacción de β -eliminación en el lugar donde los grupos carbonilo no han sido reducidos por el postratamiento utilizado ($CS_{NoRedC=O}$):

$$CS_{XOZPostP} = CS_G + CS_{NoRedC=O} \quad \text{Ec. 3-4}$$

De la Ecuación 3-3 puede obtenerse la expresión de $CS_{C=O}$ producida por los grupos carbonilo formados durante el estadio Z:

$$CS_{C=O} = CS_{XOZP} - CS_G \quad \text{Ec. 3-5}$$

Igualmente, de la Ecuación 3-4 se obtiene la expresión de $CS_{NoRedC=O}$ producida por los grupos carbonilo que no han sido reducidos por el postratamiento aplicado:

$$CS_{NoRedC=O} = CS_{XOZPostP} - CS_G \quad \text{Ec. 3-6}$$

La diferencia entre las Ecuaciones 3-5 y 3-6 representa la degradación que producirían los grupos carbonilo que han sido reducidos por el postratamiento aplicado:

$$CS_{C=O} - CS_{NoRedC=O} = CS_{XOZP} - CS_{XOZPostP} \quad \text{Ec. 3-7}$$

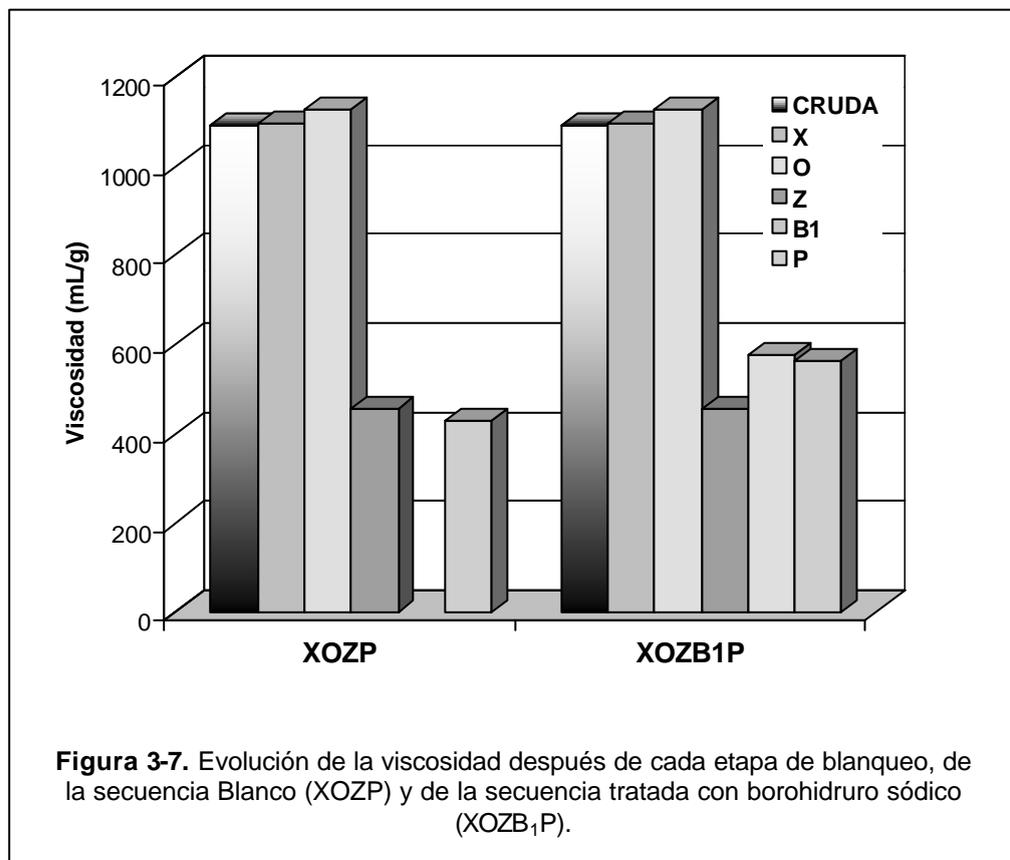
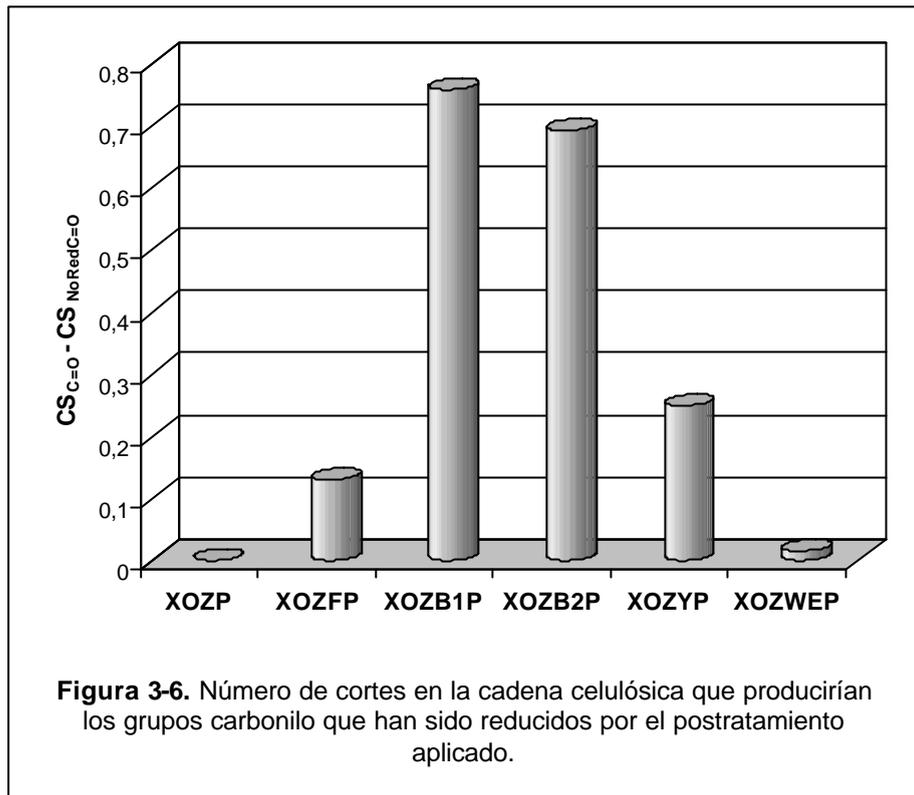
Los resultados de la Ecuación 3-7 se muestran en la Tabla 3-IV y están representados en la Figura 3-6. Valores elevados de esta diferencia significan que más grupos carbonilo han sido reducidos por el postratamiento. Por el contrario, cuanto más baja es esta diferencia, menos grupos carbonilo han sido reducidos y por tanto se tiene un menor efecto del postratamiento. Como puede observarse, el lavado alcalino que no suponía ninguna diferencia en propiedades de la pasta, tampoco produce una reducción significativa de los grupos carbonilo. En cambio, los dos tratamientos con borohidruro sódico sí que muestran un efecto importante en la reducción de los mismos. El resto de postratamientos también reducen una parte de los grupos carbonilo. Puede hacerse una clasificación según el poder reductor, de manera que se obtiene el siguiente orden de menor a mayor poder reductor: $F < Y < B_2 < B_1$. Estos resultados confirman el hecho de que una parte de la degradación de la celulosa que tiene lugar en una secuencia que contiene un estadio Z, puede ser eliminada reduciendo los grupos carbonilo que se forman durante esta etapa, resultando así en una mejor selectividad del proceso de blanqueo. El borohidruro sódico es un eficaz agente reductor de estos grupos.

Tabla 3-IV

Número de cortes en la cadena celulósica (CS) del blanco y de las muestras con postratamientos y resultados de la Ecuación 3-7

	CS	$CS_{C=O} - CS_{NoRedC=O}$
XOZP	1,91	0
XOZFP	1,79	0,13
XOZB₁P	1,16	0,76
XOZB₂P	1,22	0,69
XOZYP	1,67	0,25
XOZW_EP	1,90	0,01

A modo indicativo, se muestran en la Figura 3-7 los valores de viscosidad después de cada etapa de blanqueo, de la secuencia Blanco (XOZP) y de la secuencia con borohidruro sódico como postratamiento (XOZB₁P). Como puede observarse, en el caso de la secuencia XOZP, la mayor degradación de la celulosa (pérdida de viscosidad) tiene lugar durante el blanqueo con ozono, prosiguiendo esta disminución de la viscosidad en la etapa P. En la secuencia con postratamiento también existe una pérdida importante de viscosidad durante la etapa Z, pero ésta incrementa durante la etapa B₁, lo cual puede sorprender ya que esto significaría que durante esta etapa B₁ se están, por así decirlo, uniendo cadenas de celulosa, lo cual no puede ocurrir en la realidad.



Realmente, la viscosidad que se mide después de la etapa Z no es una viscosidad “real”. Las condiciones altamente alcalinas que se utilizan en la determinación de la viscosidad estándar (medición realizada con cuprietilendiamina), pueden causar cortes de las cadenas celulósicas debido a la presencia de los grupos carbonilo formados durante el estadio Z, dando lugar a valores de viscosidad inferiores al real. De hecho, en la bibliografía se habla de viscosidad “aparente” de la etapa Z cuando se mide según este método estándar, y se introduce un nuevo concepto que es la “viscosidad al borohidruro”. Esta última es la viscosidad medida por el mismo procedimiento estándar pero después de haber realizado un tratamiento reductor con borohidruro sódico, mediante el cual se reducen los grupos carbonilo disminuyéndose la sensibilidad de la celulosa a la alcalinidad (GODSAY y PEARCE, 1984; HARTLER *et al.*, 1991; JACOBSON *et al.*, 1992; LINDHOLM, 1992; FUHRMANN *et al.*, 1997 y 1998).

Estos grupos carbonilo que afectan la medida de la viscosidad, son los que contribuyen a la degradación de la pasta en el siguiente estadio P de blanqueo. Y esto queda claramente reflejado en los valores que se obtienen después del blanqueo con peróxido en ambas secuencias (Figura 3-7). El postratamiento con borohidruro sódico permite obtener un proceso final más selectivo, debido a su elevado poder reductor.

Cabe destacar que posible y teóricamente, este tratamiento reductor no sería necesario si en lugar de realizar un posterior blanqueo con peróxido de hidrógeno, se realizara un blanqueo con dióxido de cloro (estadio ácido) (COLODETTE *et al.*, 1993). Pero nuestro trabajo se basa en la realización de una secuencia TCF, es decir, totalmente libre de cloro.

CONCLUSIÓN

Han sido aplicados diferentes postratamientos al blanqueo con ozono, antes de la realización de la etapa de peróxido de hidrógeno, con el fin de incrementar la selectividad del proceso.

Contrariamente a lo que exponen diferentes investigadores, el lavado alcalino no incrementa la deslignificación ni la blancura de la pasta, por lo que no supone una mejora de la selectividad.

Los postratamientos con ácido formamidín sulfínico y con hidrosulfito sódico, dan lugar a pastas con propiedades similares o ligeramente superiores a las obtenidas con el blanco, de manera que puede considerarse que su efecto es prácticamente nulo desde un punto de vista de propiedades, e insuficiente para su aplicación en el proceso desde un punto de vista económico.

Los mejores resultados se obtienen con el borohidruro sódico. Este reactivo da lugar a un incremento de blancura (1,5 puntos) y principalmente una mayor viscosidad, de hasta casi 150 unidades. Esta mejora de la selectividad se atribuye a una reducción de los grupos carbonilo formados durante el blanqueo con ozono que son susceptibles de producir una

degradación de la celulosa durante un estadio alcalino, como puede ser el de peróxido de hidrógeno. Mediante los cálculos del número de cortes en la cadena celulósica (CS) se observa el eficaz poder reductor del borohidruro sódico. Así pues, el NaBH_4 disminuye la sensibilidad de la celulosa frente al ataque alcalino.

El inconveniente de la aplicación de este reactivo es su elevado precio. Pero los resultados obtenidos muestran que sólo es necesaria una dosis del 0,1% s.p.s. para obtener su efecto beneficioso.

Para que el borohidruro sódico actúe correctamente es necesario realizar el tratamiento a un cierto pH alcalino entre 9-10. Es conveniente que este pH se alcance con carbonato sódico en lugar de con sosa, puesto que ésta última podría dar lugar a la reacción de β -eliminación de la celulosa.

REFERENCIAS

- BOUCHARD, J.; MORELLI, E.; BERRY, R.M. (2000). Gas-phase addition of solvent to ozone bleaching of kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (1): 30-35.
- CHIRAT, C.; VIARDIN, M.-T.; LACHENAL, D. (1994). Use of a reducing stage to avoid degradation of softwood kraft pulp after ozone bleaching. *Paperi Ja Puu*, 76 (6-7): 417-422.
- CHIRAT, C; LACHENAL, D. (1994). Effect of ozone on pulp components. Application to bleaching of kraft pulps. *Holzforschung*, 48 (S): 133-139
- COLODETTE, J.L.; SINGH, U.P.; GHOSH, A.K.; SINGH, R.P. (1993). Proper post-treatment ensures ozone bleaching efficiency, selectivity. *Pulp & Paper*, 67(8): 75-88.
- FUHRMANN, A.; Li, X.-L.; RAUTONEN, R. (1997). Effects of ECF and TCF bleaching sequences on the properties of softwood kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23 (10): J487-J492.
- FUHRMANN, A.; RASIMUS, R.; RAUTONEN, R. (1998). Ozone bleaching – New encouraging perspectives. *Paperi Ja Puu*, 80(4): 243-248.
- GODSAY, M.P.; PEARCE, E.M. (1984). Physico-chemical properties of ozone oxidized kraft pulps. *Oxygen Delignification Tappi Symposium*. San Francisco: p. 55-70.
- HARTLER, N.; GRANLUND, V.; SUNDIN, J.; TUBEK-LINDBLOM, A. (1991). Ozone bleaching of chemical pulps. *International Pulp Bleaching Conference*. Stockholm, Sweden: Vol. 2, p. 75-91.
- JACOBSON, B.; LINDBLAD, P.-O.; NILVEBRANT, N.-O. (1992). Lignin reactions affect the attack

of ozone on carbohydrates. *International Pulp Bleaching Conference*. Stockholm, Sweden: Vol. 2, p. 45-58.

KORDSACHIA, O.; OLTMANN, E.; PATT, R. (1995). Determination of optimum links between the process stages in production of totally chlorine-free bleached Asam pulps. 2. Investigations on the determination of the transition points within the OZ(E)P bleaching sequence. *Papier*, 49 (6): 308-315.

LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. (1992). A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 1. *Tappi Journal*, 75 (1): 145-152.

LINDHOLM, C.-A. (1990). Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching. Part 6. Strength properties. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1: 22-27.

LINDHOLM, C.-A. (1992). Alkaline extraction of ozone-bleached pulp. Part 1. General aspects and outlines for further research. *Paperi Ja Puu*, 74 (3): 224-231.

LINDHOLM, C.-A. (1993). Alkaline extraction of ozone-bleached pulps. Part 4: Comparison of E, (EB), (EO), (EP) and (EOP) treatment. *Journal of Pulp and Paper Science*, 19 (3): J108-J113.

LINDHOLM, C.-A. (1994). Alkaline extraction of ozone-bleached pulp. Part 5. Chlorine dioxide bleaching after various extraction treatments. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1: 31-36.

MUGUET, M.; LACHENAL, D. (1995). Le blanchiment: approche économique et technique. *Papier, Carton & Cellulose*: 51-55.

ODERMATT, J.; RIPPIN, H.-J.; KORDSACHIA, O.; PATT, R.; WANG, D.K.L. (1998). The application of NaBH₄ to improve the properties of ozonated softwood kraft pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 32 (3-4): 309-325.

SREERAM, C.; SUNDARAM, V.S.M.; JAMEEL, H.; CHANG, H.M. (1994). Laboratory-scale medium-consistency ozone bleaching system. *Tappi Journal*, 77 (10): 161-168.

VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A.; LIEBERGOTT, N. (1996). The technology of chemical pulp bleaching. Ozone delignification. En: DENCE, C.W.; REEVE, D.W. (ed.). *Pulp Bleaching. Principles and Practice*. Atlanta, U.S.A.: Tappi Press, p. 323-345.