
Capítulo 5

Incremento de la Selectividad en el Blanqueo con Ozono de una Secuencia TCF del tipo XOZP.

Parte II. Aplicación de Aditivos

RESUMEN

El ozono parece ser una buena opción para el desarrollo de nuevas secuencias de blanqueo TCF. Uno de los objetivos de investigación en la aplicación del ozono como agente blanqueante de pastas, es conseguir incrementar la selectividad del proceso. En el presente capítulo se han utilizado diversos reactivos aplicados como aditivos a la etapa de blanqueo con ozono (Z), con el fin de incrementar la selectividad de dicha etapa. Se han aplicado 16 reactivos diferentes en diversas condiciones, y se han medido las propiedades de la pasta (índice kappa, viscosidad y blancura), la selectividad en la etapa Z y la efectividad en el estadio P. Comparando los resultados obtenidos se observa que, en general, se produce un efecto beneficioso de los aditivos siendo más significativo en el caso del ácido oxálico.

INTRODUCCIÓN

La nueva concienciación ecológica y medioambiental de la sociedad ha potenciado que la producción mundial de pasta TCF (Totally Chlorine Free) vaya en un progresivo aumento. La novedad de las secuencias TCF ha obligado a los científicos a resolver nuevos problemas, como puede ser la investigación de nuevos agentes de blanqueo. Como ya se ha comentado en los capítulos anteriores, el ozono parece ser una buena opción para conseguir una elevada blancura final en el blanqueo de pastas TCF, siempre y cuando se resuelva el problema de la disminución de viscosidad provocada por la elevada reactividad del ozono con cualquier compuesto orgánico.

En el capítulo anterior se realizó un estudio aplicando diferentes reactivos en forma de pretratamiento antes de la etapa Z, lográndose un incremento de la blancura mientras se

mantenía una viscosidad de la pasta similar a la secuencia sin pretratamiento. Asimismo, se realizaron dos tratamientos (Pret+Adit) que consistían en la aplicación de un pretratamiento y posteriormente de un aditivo en el estadio Z, obteniéndose una mayor blancura y viscosidad. Este efecto adicional podría ser atribuido a la aplicación de un aditivo durante la etapa de blanqueo con ozono. Esta es la razón por la que en el presente capítulo se ha realizado un estudio basado en el efecto obtenido en las propiedades de la pasta al aplicar diferentes reactivos a modo de **Aditivo** (o **A**) antes de la etapa Z.

Como en el estudio de los Pretratamientos, los Aditivos consisten en la aplicación de diferentes reactivos antes del blanqueo con ozono, pero con la diferencia que no se realiza un lavado de la pasta hasta después del estadio Z, lo que comporta que el reactivo utilizado como aditivo esté presente durante el blanqueo con ozono. El objetivo de la aplicación de Aditivos sigue siendo el mismo que el de los Pretratamientos: deslignificar lo máximo posible preservando los hidratos de carbono, consiguiendo que el ozono sea más selectivo frente a la celulosa.

Existe también una extensa bibliografía (MBACHU y MANLEY, 1981; KAMISHIMA *et al.*, 1984; ALLISON, 1985; LINDHOLM, 1989; JACOBSON *et al.*, 1991; BROLIN *et al.*, 1993; CHIRAT *et al.*, 1993; COLODETTE *et al.*, 1993; GIERER y ZHANG, 1993; Ni *et al.*, 1996; RUIZ *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 1997; BOUCHARD *et al.*; 2000) en la que se han realizado estudios de aplicación de aditivos en la etapa Z, pero no existe un consenso general sobre cual es el mejor tratamiento que debe aplicarse para mejorar la selectividad de este estadio. En el presente estudio se pretende hallar finalmente un tratamiento que incremente la efectividad del ozono aplicado en una secuencia TCF en pasta kraft de eucalipto.

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 XOZRP. Las etapas que forman dicha secuencia son:

X: Pretratamiento enzimático con xilanasas.

O: Deslignificación con oxígeno.

Z: Blanqueo con ozono.

R: Tratamiento reductor con borohidruro sódico.

P: Blanqueo con peróxido de hidrógeno.

Las condiciones de los diferentes estadios de blanqueo son los mismos que los mostrados en la Tabla 4-I del capítulo anterior salvo la dosis de ozono que es del 0,8% s.p.s. El equipo y metódica utilizados para la realización de las diferentes etapas de blanqueo se especifican en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

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 han sido medidas después de cada etapa de blanqueo, con objeto de estudiar la evolución del proceso y poder interpretar el efecto de cada Aditivo aplicado.

Se han introducido dos conceptos que son la selectividad respecto al índice kappa (IK) definida según la siguiente expresión:

$$\text{Selectividad}_{IK} (\text{Slc}_{IK}) = \frac{IK_o - IK_f}{\text{Vis}_o - \text{Vis}_f} \times 100 \quad \text{Ec. 5-1}$$

y la efectividad respecto a la blancura (BI) de la etapa P, definida según la siguiente expresión:

$$\text{Efectividad}_{BI} (\text{Efc}_{BI}) = \frac{BI_p - BI_R}{\text{Consumoperóxido}} \quad \text{Ec. 5-2}$$

Donde "Vis" es el valor de viscosidad, el subíndice "O" indica que se toma el valor después de la etapa de deslignificación con oxígeno y "f" hace referencia a la etapa sobre la que se expresa el valor de selectividad.

Aditivo (A)

El **Aditivo** consiste en la aplicación de un reactivo en un tratamiento a baja consistencia antes de la etapa Z, sin la realización de un lavado de la pasta entre ambas etapas, de manera que el aditivo aplicado está presente durante el blanqueo con ozono. Por tanto, las secuencias problema son del tipo XOAZRP. Como reactivos se han aplicado diferentes productos químicos de tipo orgánico e inorgánico (LIEBERGOTT *et al.*, 1992; COLODETTE *et al.*, 1993):

Orgánicos: Ácido acético; Acetona; Ácido oxálico; Metanol; Formaldehído; Ácido sulfámico; Ácido cítrico; Dimetil sulfóxido (DMSO); Ácido fórmico; EDTA; Ácido salicílico; Ácido benzoico; Dióxido de carbono.

Inorgánicos: Carbonato sódico; Ácido bórico; Ácido sulfúrico.

Todos los tratamientos con aditivos se realizaron a temperatura ambiente durante un tiempo de reacción de 10 minutos y a una consistencia de 3,5% s.p.s., excepto en el caso del

dióxido de carbono que fue de 0,5% s.p.s. Posteriormente, la pasta se espesó a la consistencia de realización del blanqueo con ozono (40%), lo cual supuso que, durante el espesado de la pasta, se perdiera una cierta cantidad de reactivo no estando presente durante la ozonización. Por consiguiente, resulta de gran interés la realización de un cálculo aproximado de la cantidad de aditivo que realmente está en la pasta durante el estadio de blanqueo con ozono. La cantidad de aditivo presente en la pasta junto con el resto de condiciones de aplicación de los aditivos se muestran en la Tabla 5-I.

Tabla 5-I

Reactivos utilizados como aditivos. Condiciones de aplicación.

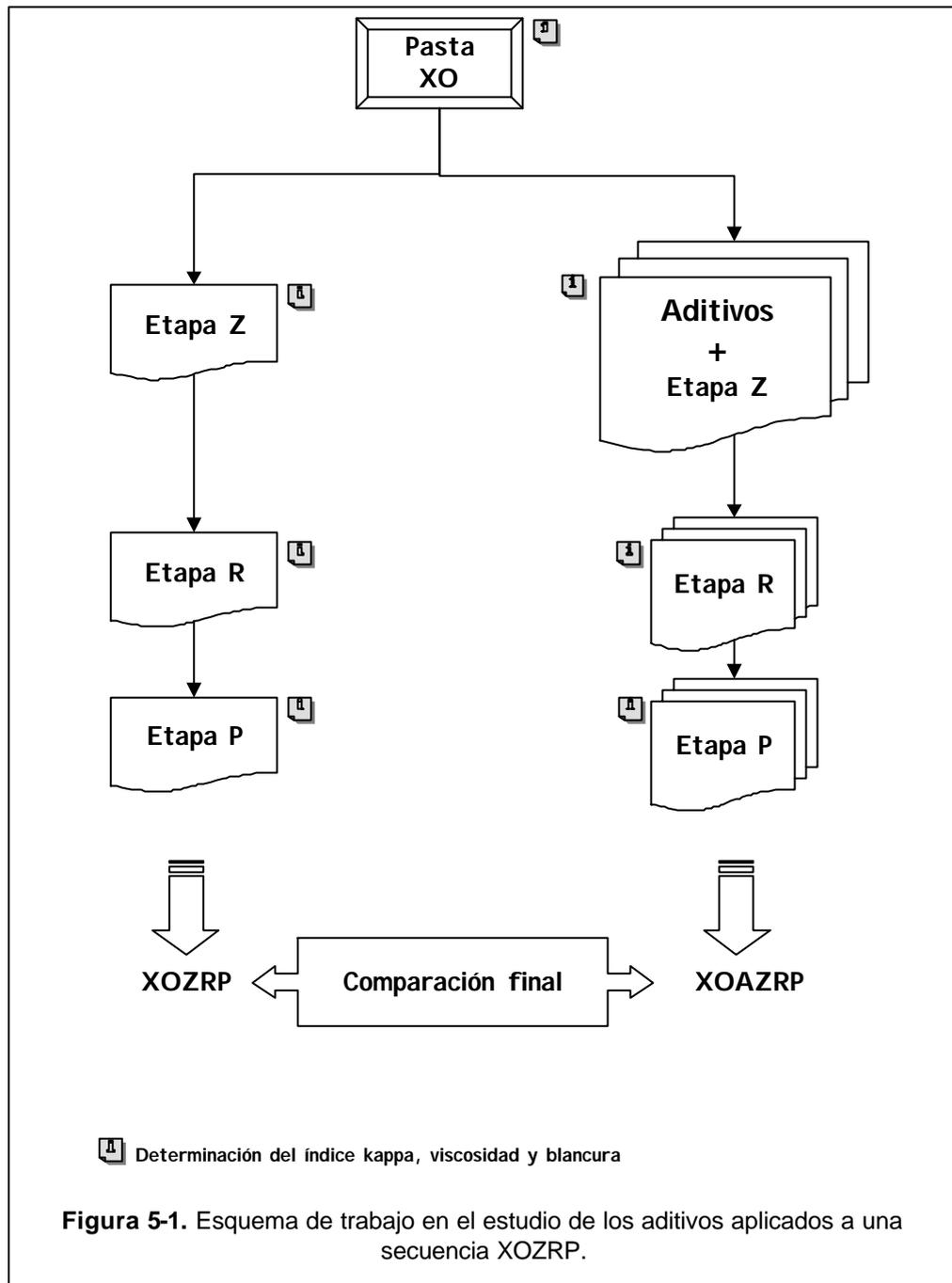
Reactivo	Ref.	Solución (mol/L)	Dosis (% s.p.s.)	pH	Aditivo durante Z (% s.p.s.)
Ácido acético	A1	0,31	-	2	2,8
Acetona	A2	0,31	-	2	2,7
Ácido oxálico	A3	0,31	-	-	4,2
Metanol	A4	0,31	-	2	1,5
Formaldehído	A5	0,31	-	2	1,4
Ácido sulfámico	A6	0,31	-	-	4,5
Ácido cítrico	A7	0,31	-	-	8,9
DMSO	A8	0,31	-	2	3,6
Ácido fórmico	A9	-	2,9	-	0,16
EDTA	A10	-	0,5	2	0,03
Ácido salicílico	A11	-	0,5	2	0,03
Ácido benzoico	A12	-	0,5	2	0,03
Dióxido de carbono	A13	-	-	4,5	
Carbonato sódico	A14	0,31	-	2	4,9
Ácido bórico	A15	-	0,5	2	0,03
Ácido sulfúrico	A16	-	-	2	0,15

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primeramente se realizó el tratamiento enzimático (X) en la pasta cruda, y a continuación, la deslignificación con oxígeno (O), obteniéndose la pasta XO con 7,5 de índice kappa, 51,6% de blancura ISO y 1127 mL/g de viscosidad.

Sobre esta pasta XO se aplicaron los diferentes Aditivos mencionados en el apartado anterior y se efectuó el blanqueo con ozono (dosis del 0,8% s.p.s.) obteniéndose así las secuencias XOAZ. Paralelamente, se realizó la secuencia blanco XOZ (sin aditivo). Se midieron las propiedades de las pastas que se muestran en la Tabla 5-II. Posteriormente se

efectuaron las etapas R y P, y se midieron las propiedades de la pasta (Tabla 5-III). La Figura 5-1 muestra el esquema de trabajo llevado a cabo en este capítulo.



Discusión de los resultados obtenidos después de la etapa Z (XOAZ)

Comparando los valores de la secuencia blanco (XOZ) con el resto de secuencias que contienen un aditivo (Tabla 5-II), se observa que con la aplicación de un aditivo se consigue un incremento de blancura que oscila entre 1 y 7 unidades, al tiempo que las viscosidades

son de 100 hasta casi 400 unidades más. El hecho de pretender incrementar la blancura supone normalmente una disminución de la viscosidad. Por consiguiente, los resultados obtenidos resultan ser muy interesantes, puesto que nos indican que la presencia del aditivo en la pasta ejerce un “efecto protector” de los hidratos de carbono durante el blanqueo con ozono, impidiendo significativamente la degradación de los mismos, mientras que al mismo tiempo se está consiguiendo una mayor blancura.

Tabla 5-II

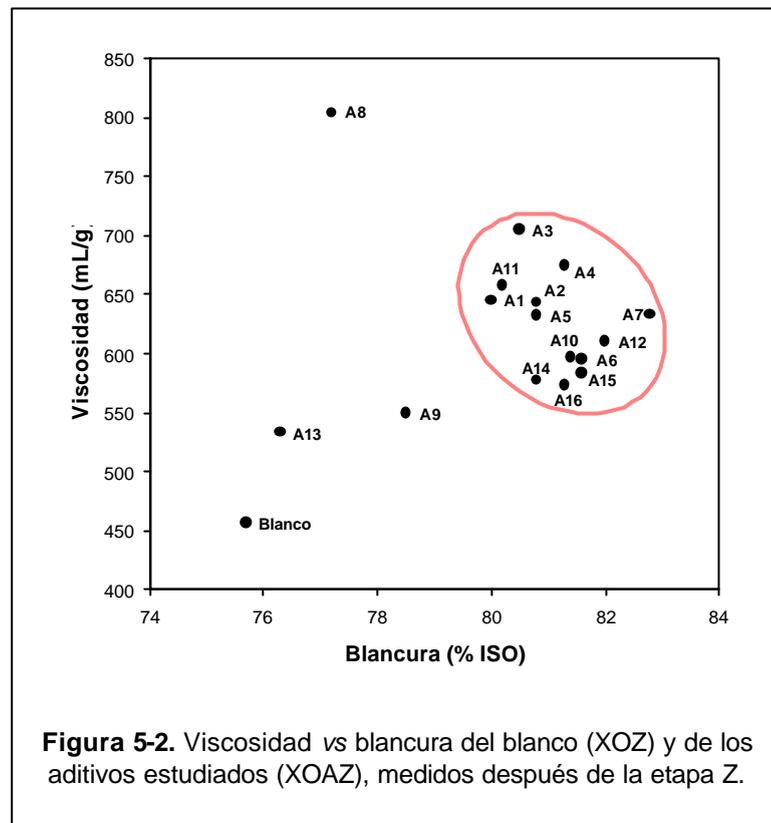
Resultados de la aplicación de los Aditivos (XOAZ) y del blanco (XOZ), después del blanqueo con ozono, y valores de viscosidad y selectividad después de la etapa R (XOZR y XOAZR)

	pH	Indice kappa	Blancura (% ISO)	Viscosidad (mL/g)	Slc. Z •	Viscosidad R (mL/g)	Slc. ZR ••
Blanco	-	1,8	75,7	456	0,85	577	1,20
Aditivos							
A1	2	3,1	80	645	0,91	730	1,66
A2	2,1	2,6	80,8	643	1,01	752	1,82
A3	1,4	2,4	80,5	705	1,21	810	2,18
A4	2,1	2,7	81,3	674	1,06	776	1,96
A5	2,1	2,9	80,8	632	0,93	750	1,76
A6	1,3	2,3	81,6	595	0,97	721	1,71
A7	2,1	2,4	82,8	633	1,03	763	1,90
A8	2,	2,8	77,2	804	1,44	892	2,80
A9	3,2	2,6	78,5	549	0,84	674	1,48
A10	2	2,7	81,4	597	0,90	721	1,66
A11	2	2,9	80,2	658	0,99	754	1,82
A12	1,9	2,6	82	610	0,94	723	1,68
A13	4,5	2,5	76,3	533	0,83	656	1,33
A14	2,1	2,5	80,8	577	0,91	697	1,61
A15	2	2,8	81,6	583	0,86	705	1,61
A16	2	2,6	81,3	573	0,87	718	1,65

• Slc Z: valores tomados después de la etapa Z respecto a XO; •• Slc. ZR: valores tomados después de la etapa R respecto a XO.

La Figura 52 muestra los valores de viscosidad frente a los de blancura de todos los aditivos y del blanco, después del estadio Z. Como puede observarse, existe una nube de puntos para valores elevados de viscosidad y blancura, que corresponden a los tratamientos con aditivo. Claramente las secuencias con aditivos presentan mejores resultados que el

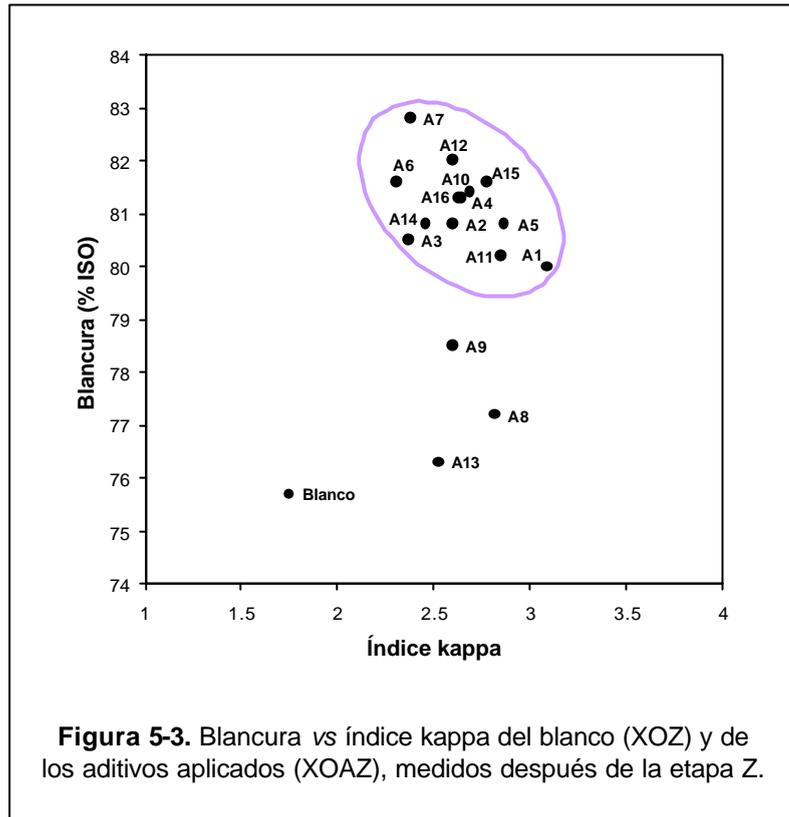
blanco, siendo menos efectivo en los casos de los tratamientos A8 (DMSO), A9 (ácido fórmico) y A13 (dióxido de carbono).



Cabe destacar el efecto sobre el índice kappa cuando se aplica un aditivo. Se observa que los valores de índice kappa son como mínimo un punto más altos que en el blanco, lo cual significa que se elimina menor cantidad de lignina. Sin embargo, los valores de blancura son mayores para los casos donde se ha aplicado un aditivo (Figura 5-3).

Se considera que los agentes de blanqueo pueden actuar de dos maneras diferentes si se tiene en cuenta su efecto sobre la lignina. Existen tratamientos de blanqueo que oxidan la lignina, degradándola y por tanto, disminuyendo su peso molecular. Durante este proceso de oxidación se forman grupos carboxílicos que hacen los fragmentos de lignina más solubles en agua y en álcali, siendo así fácilmente eliminados en las lejías del proceso. El otro grupo de tratamientos no actúa fragmentando y disolviendo la lignina, sino que la decoloran, es decir, modifican estructuras que son responsables del color que se denominan grupos cromóforos. Estos grupos cromóforos, que suelen ser dobles enlaces conjugados con anillos aromáticos, pueden estar presentes en la lignina (DENCE y REEVE, 1996). Ambos tipos de agentes de blanqueo causan un incremento en la blancura de la pasta, ya sea por eliminación de la lignina o bien por modificación de la estructura de la misma.

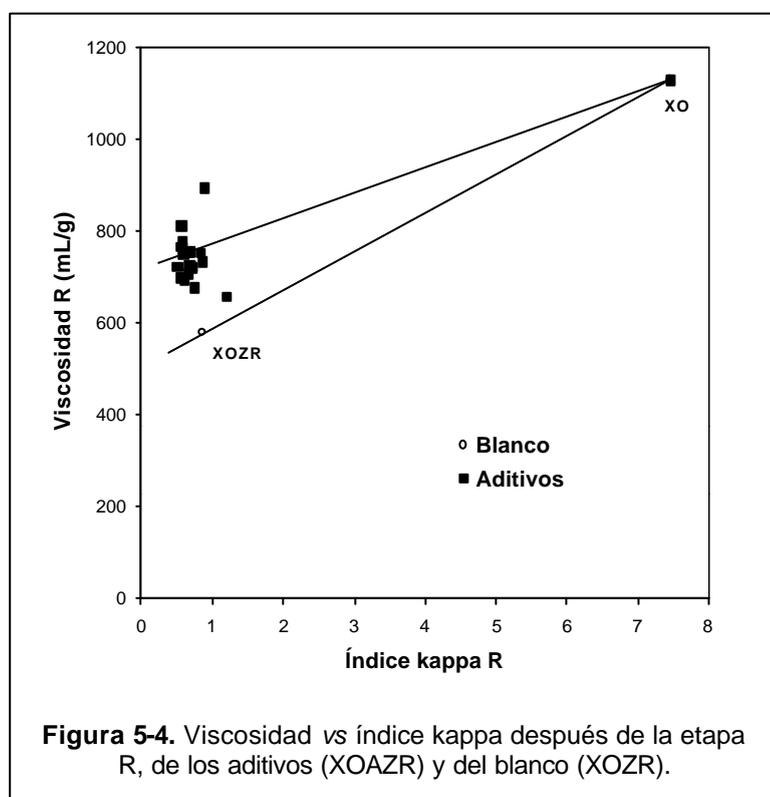
Así pues, el hecho de que cuando se aplican los aditivos, los valores de índice kappa sean mayores al mismo tiempo que se consigue un notable incremento en la blancura, puede ser debido a que se produce un cambio en orden de preferencia de las reacciones con la lignina que tienen lugar durante el blanqueo con ozono. Probablemente, el ozono y/o radicales que se forman, siguen reaccionando con la lignina mediante reacciones donde se modifican sus grupos cromóforos aunque sin degradación de su propia estructura. De esta manera se incrementa la blancura aun estando presente una cierta cantidad de lignina.

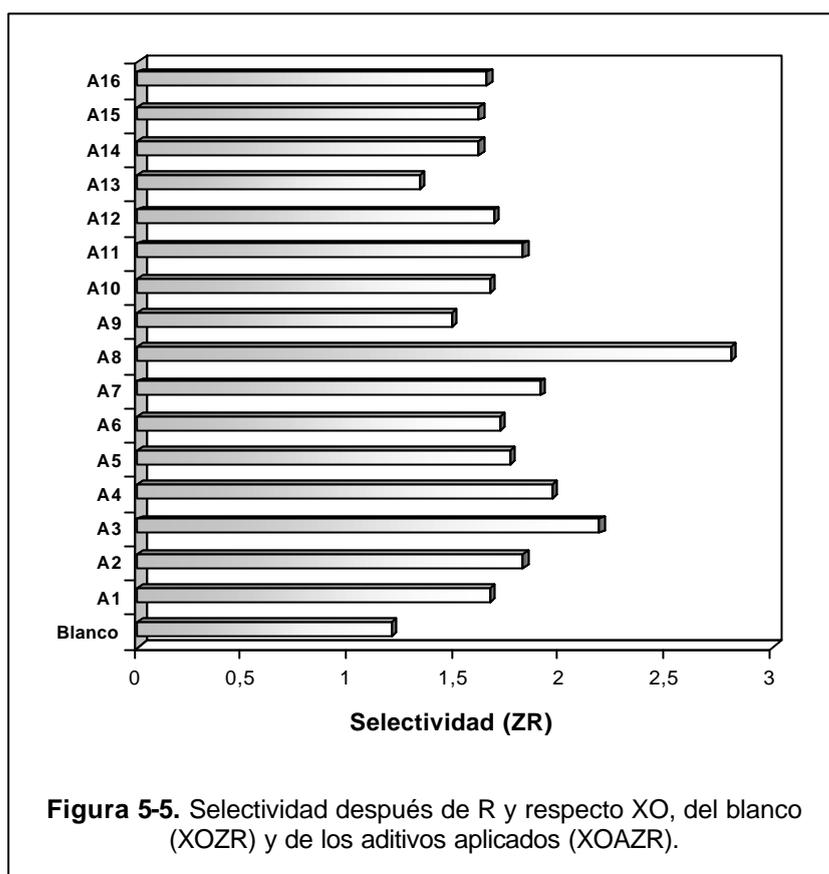


Otra posible explicación de este mayor contenido en lignina y mayor blancura puede estar relacionado con los ácidos hexenurónicos presentes en la pasta. Durante la cocción kraft, una gran cantidad de grupos ácido 4-O-metilglucurónico unidos a los xilanos de la madera nativa, son convertidos a grupos ácido hexenurónico (HexA) (VUORINEN *et al.*, 1996; PRESLEY *et al.*, 1997; ELSANDER *et al.*, 2000). Estas estructuras HexA pueden interferir en el método de medida del índice kappa, puesto que son sensibles a la oxidación por el permanganato, dando lugar a un valor mayor y erróneo de contenido en lignina (LI y GELLERSTEDT, 1997). El ozono puede reaccionar con los HexA, oxidando su doble enlace y dando lugar a ácido oxálico; aunque los HexA también pueden ser eliminados mediante una hidrólisis ácida (ver Capítulo 8) (PRESLEY *et al.*, 1997; DEVENYNS *et al.*, 1998; FUHRMANN *et al.*, 1998; DA COSTA *et al.*, 2000). Según VUORINEN *et al.* (1997) y RÄSÄNEN y VUORINEN

(1998), existen dos mecanismos de reacción del ozono con el HexA que dependen del pH. Estos autores afirman que los subproductos de ozonización de la reacción con los HexA podrían permanecer en la pasta, sin ser eliminados durante el lavado, consumiendo reactivo. Esto explicaría el porqué de un índice kappa elevado después de Z. Estos subproductos serían eliminados en el siguiente estadio R, hecho que confirma el bajo índice kappa obtenido en esta etapa R, el cual incluso es similar al índice kappa de la secuencia blanco.

El otro parámetro interesante es la selectividad que puede ser expresada según la Ecuación 5-1, pero que también puede ser representada como los valores de viscosidad frente a los de índice kappa (Figura 5-4). En esta gráfica se muestran los valores de viscosidad después de la etapa R puesto que son valores que se aproximan más a la realidad teniendo en cuenta lo que se ha comentado en el Capítulo 3. Como puede observarse, todos los aditivos están por encima del blanco en valor de viscosidad, lo que equivale a una mayor selectividad, siendo más pronunciada dependiendo del aditivo aplicado. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Xu *et al.* (1995) que aplicaron diferentes alcoholes y ácidos, entre ellos el ácido oxálico. La Figura 55 muestra los valores de selectividad medidos según la Ecuación 5-1 de todos los aditivos y del blanco, observándose que la mayor selectividad corresponde al DMSO (A8) seguida del ácido oxálico (A3). El DMSO destaca por su elevada selectividad pero debe tenerse en cuenta que su blancura ha sido de las menores.





Discusión de los resultados obtenidos en la secuencia final (XOAZRP) y elección del aditivo más efectivo

Los resultados después de la etapa P, del blanco y de las secuencias con aditivos se muestran en la Tabla 5-III. No se presentan los valores de índice kappa puesto que en todos los casos fueron inferiores a la unidad.

Comparando los resultados con el blanco, los valores finales de viscosidad obtenidos con los aditivos, fueron superiores en una media de 150 unidades. El A8 (DMSO), A3 (ácido oxálico) y A4 (metanol) son los que presentan mayores viscosidades, mientras que las menores se tienen con el A9 (ácido fórmico) y A13 (CO₂).

Todos los aditivos incrementan la blancura respecto al blanco en más de un punto, a excepción del A8 (DMSO), el A1 (ácido acético) y el A13 (CO₂). Este incremento de blancura probablemente no sería suficiente como para poder defender económicamente la utilización de un aditivo. Sin embargo, la notable mejora de la viscosidad hace del todo interesante y beneficioso la aplicación del aditivo adecuado.

Si se relacionan las dos propiedades de viscosidad y blancura (Figura 5-6) se observa que los resultados óptimos, que corresponderían a elevadas blancuras y elevadas viscosidades,

serían los que se engloban en la elipse dibujada, en la cual se hallan los siguientes aditivos: A3 (ácido oxálico), A7 (ácido cítrico), A12 (ácido benzoico), A4 (metanol), A5 (formaldehído), A10 (EDTA), A6 (ácido sulfámico) y A16 (ácido sulfúrico). El resto (DMSO, acetona, ácido salicílico, ácido acético, carbonato sódico, ácido bórico, dióxido de carbono y ácido fórmico) podrían ser descartados junto con el blanco.

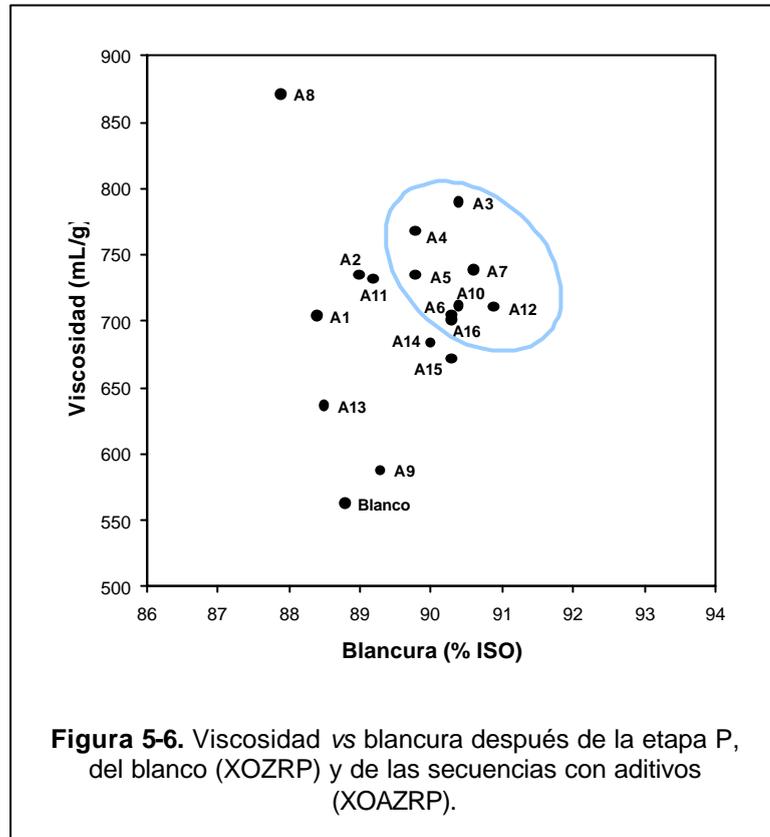
Tabla 5-III
Resultados de las secuencias finales tratadas con Aditivos (XOAZRP) y del blanco (XOZRP)

	Peróxido residual (%)	Blancura (%ISO)	Viscosidad (mL/g)	Efc _{BI}
Blanco (XOZRP)	1,35	88,8	562	12,3
Aditivos				
A1	0,86	88,4	703	6,2
A2	1,04	89	734	5,8
A3	1,51	90,4	789	13,9
A4	1,46	89,8	767	11,9
A5	0,76	89,8	734	5,2
A6	1,51	90,3	704	12,9
A7	1,52	90,6	738	12,1
A8	1,36	87,9	870	10,2
A9	0,91	89,3	587	7,2
A10	1,11	90,4	711	5,7
A11	1,43	89,2	731	9,6
A12	1,44	90,9	710	8,8
A13	1,21	88,5	636	11,0
A14	1,52	90	683	11,7
A15	1,37	90,3	671	8,9
A16	1,27	90,3	700	7,7

Otra manera de evaluar la degradación de la celulosa es mediante el concepto del número medio de cortes de enlaces glucosídicos en la cadena celulósica (CS), del que ya se ha hablado en el Capítulo 3 y que se define según la siguiente expresión (LINDHOLM, 1990; BOUCHARD *et al.*, 2000):

$$CS = \frac{DP_o - DP}{DP} \quad \text{Ec. 5-3}$$

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

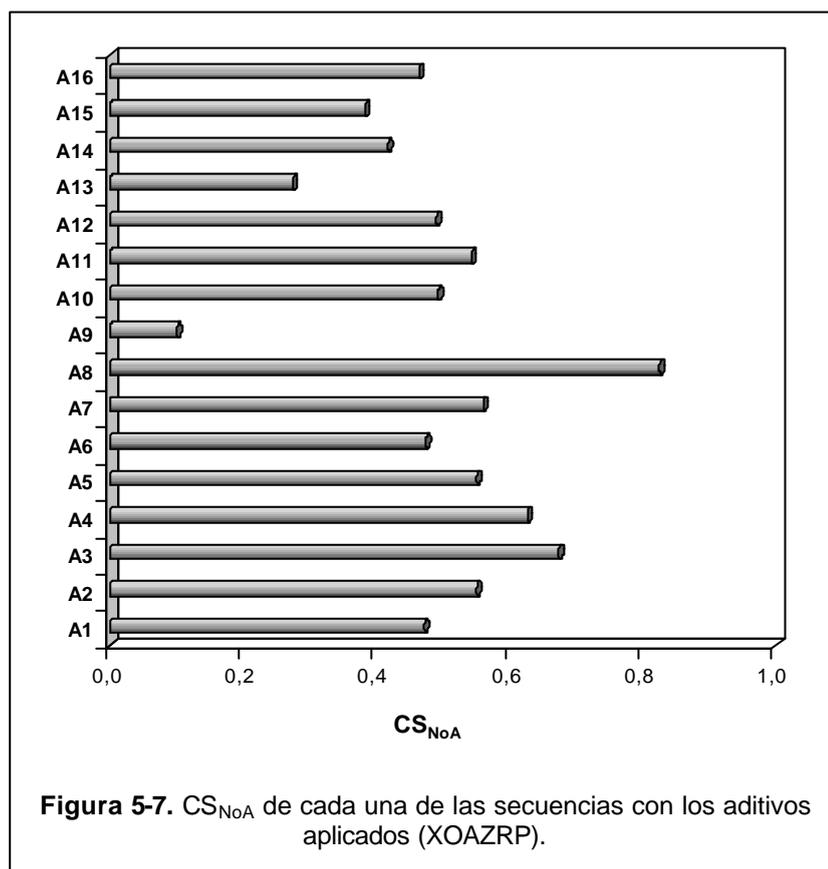


Se ha calculado el número de cortes en la celulosa de la secuencia blanco sin aditivos (CS_{XOZRP}) y de las secuencias con aditivos (CS_{XOAZRP}) a partir de los valores de viscosidad obtenidos y según la Ecuación 5-3. La diferencia entre los diferentes valores de CS_{XOAZRP} para cada aditivo y el valor de CS_{XOZRP} da lugar a CS_{NoA} , que representa el número de cortes en la celulosa que se evitan al ser aplicado el aditivo correspondiente (Ec. 5-4). Estos valores están representados en la Figura 5-7, donde se observa que el DMSO (A8) es el aditivo que más evita la degradación de la celulosa, lo que correspondería a un 72% aproximadamente, y le sigue el ácido oxálico (A3) con un 40%. Mientras que el peor es el ácido fórmico que únicamente permite evitar un 9% de la degradación total de la celulosa producida en una secuencia XOZRP.

$$CS_{NoA} = CS_{XOZRP} - CS_{XOAZRP} \quad \text{Ec. 5-4}$$

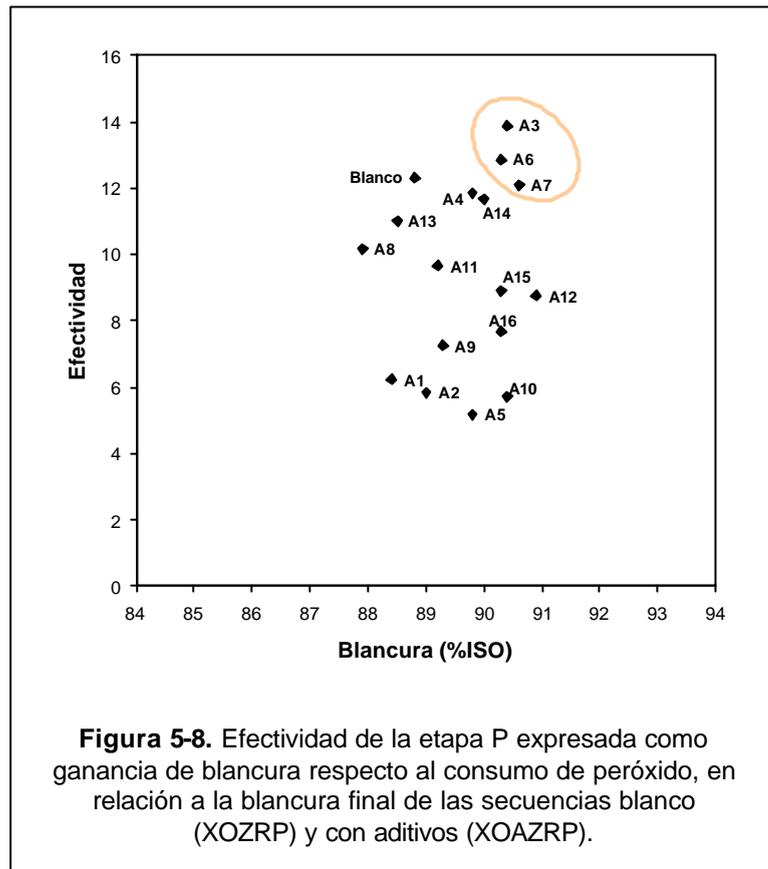
Por consiguiente, cabe destacar pues el comportamiento del DMSO que es realmente curioso, ya que es el que permite disminuir en mayor medida la degradación de la celulosa (lo cual significa que realiza un mayor efecto protector de la celulosa), pero que por el

contrario, la blancura es claramente inferior y el índice kappa es similar, por lo que era uno de los que se descartaba en la Figura 5-6. Por los resultados obtenidos, el DMSO permite la eliminación de la lignina, pero no llega a blanquear suficientemente la lignina residual que permanece en la pasta. Es posible que se formen grupos cromóforos en los hidratos de carbono que no han sido destruidos debido al efecto protector que ejerce este aditivo hacia la celulosa. Pero también es conocido que el DMSO es un secuestrante efectivo de radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) (BYVOET *et al.*, 1995; DAS *et al.*, 1997; GAO *et al.*, 1998; LOMONOSOVA *et al.*, 1998), lo que evitaría de una forma más efectiva, la degradación de la celulosa producida por estos radicales que se forman de la descomposición del ozono durante el estadio de blanqueo. Otra hipótesis podría tener relación al hecho de que el DMSO es un disolvente polar que puede solubilizar la lignina y una gran cantidad de hemicelulosas (LEITE *et al.*, 1995; BYKOVA *et al.*, 1998), siendo éstas últimas componentes de bajo peso molecular, con lo cual afectaría a la medida de la viscosidad dando lugar a un valor superior, puesto que la viscosidad es el resultado de una media ponderada de la longitud de las cadenas de hidratos de carbono.



Otro parámetro interesante es la efectividad de la etapa P definida como la ganancia de blancura en relación al consumo de peróxido (Ecuación 5-2). Este concepto permite ver si la

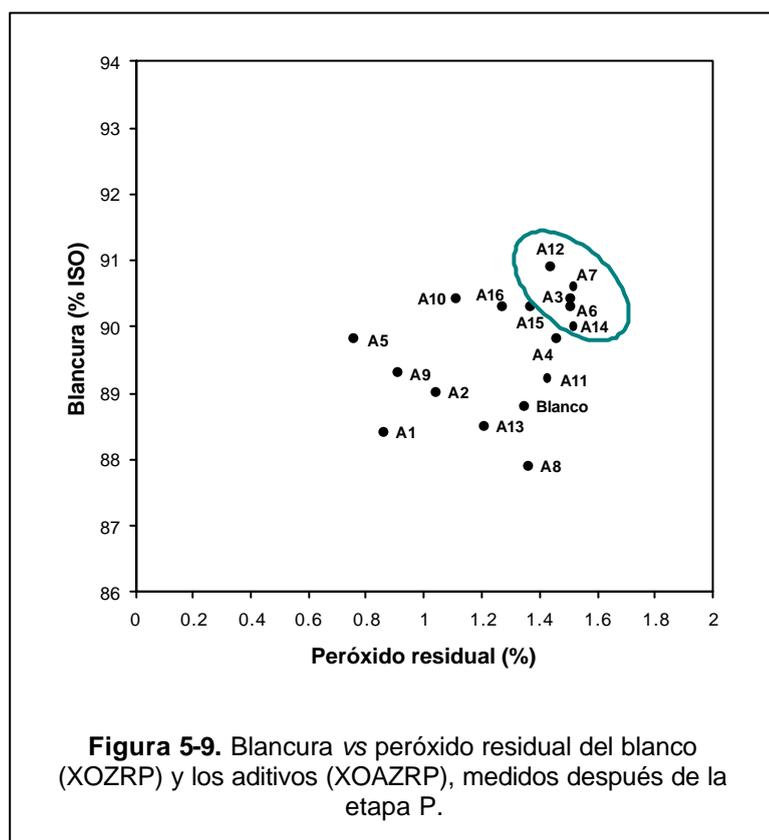
aplicación de aditivos en la etapa Z afecta en la posterior etapa P. En la Figura 5-8 se puede observar los valores de la efectividad de la etapa P en función de la blancura final obtenida con los diferentes aditivos estudiados. Realmente algunos aditivos tienen una mayor efectividad que el blanco además de una mayor blancura final. Estos aditivos más efectivos se encuentran incluidos en la elipse dibujada y son los ácidos oxálico, sulfámico y cítrico. Por alguna razón, estos aditivos dejan una pasta en unas condiciones más fáciles de blanquear por el posterior estadio de blanqueo con peróxido de hidrógeno.



En definitiva, como se ha podido observar, la mayoría de los aditivos estudiados han resultado en una mejora de la selectividad del proceso, mayor viscosidad y mayor blancura. En parte es debido a que se han llevado a cabo en condiciones ácidas que son más efectivas para la etapa de blanqueo con ozono. ERIKSSON *et al.* (1998), en sus investigaciones, demuestran que la formación de radicales hidroxilo incrementa de forma significativa a partir de un pH de 3. En general, se considera que el radical hidroxilo es uno de los principales causantes de la degradación de la celulosa durante el blanqueo con ozono (EK *et al.*, 1989; GIERER y ZHANG, 1993; ZHANG *et al.*, 1997). Por tanto, según estos autores, es de esperar obtener unos resultados inferiores cuando el pH sea superior a 3, que es lo ocurrido con el ácido fórmico y el dióxido de carbono.

Todos los aditivos incluidos en la elipse de la Figura 5-6 precisaron de la adición de ácido sulfúrico para lograr el pH deseado (entre 2-2,5), a excepción del ácido oxálico (A3), el ácido sulfámico (A6) y el ácido cítrico (A7), que al mismo tiempo son los tres que presentan mayor efectividad en la etapa P. Este es un parámetro a tener en cuenta puesto que la adición de ácido sulfúrico supone un coste adicional además de un problema medioambiental, debido al incremento de emisiones de SO₂ cuando las lejías pasan a recuperación. Por consiguiente, los aditivos que necesiten de ácido sulfúrico deberán conseguir mejores resultados que el propio ácido sulfúrico, para que sean rentables económicamente.

Si se tiene en cuenta el porcentaje de peróxido residual, se observa que en la mayoría de aditivos los valores están por encima del 1%, que significa que ha habido un consumo de peróxido inferior al 50%. Esto da lugar a la posibilidad de una reducción de la dosis de peróxido de hidrógeno adicionado en la etapa de blanqueo. Cuanto mayor es el porcentaje de peróxido residual mayor cantidad de reactivo puede ahorrarse en el blanqueo P. En la Figura 5-9 se muestran los valores de peróxido residual frente a los de blancura de los aditivos estudiados, y se observa que los tres aditivos antes mencionados (A3, A6 y A7) se hallan entre los que presentan mayores blancuras y porcentajes de peróxido residual.



Llegado a este punto y de entre los aditivos ácido oxálico, cítrico y sulfámico, se elige el oxálico como mejor aditivo puesto que asimismo presenta una mayor viscosidad a igualdad de blancura. Esta conclusión ya se evidenciaba en los resultados obtenidos después del blanqueo con ozono, donde el ácido oxálico mostraba mayor selectividad que los otros. Además, presenta una fórmula molecular sencilla, una buena solubilidad en el agua, no necesita de especiales medidas de seguridad para su aplicación y su precio es relativamente bajo.

Cabe destacar, que si se comparan los resultados obtenidos del ácido sulfúrico y del ácido oxálico, se observa que éste último tiene un efecto “adicional” al efecto positivo propio de ser un ácido. Por lo tanto, de ahora en adelante se utilizará el ácido oxálico como aditivo de nuestra secuencia TCF, y se pretenderá hallar las razones o formas de actuar que lo diferencian del resto de aditivos. Posiblemente el efecto de este ácido esté relacionado con la eliminación de cationes metálicos durante el blanqueo con ozono, o bien con un control de la formación de radicales hidroxilo o incluso una disminución de la accesibilidad de la celulosa por parte del ozono.

CONCLUSIÓN

En este estudio se han aplicado 16 reactivos diferentes como aditivos a la etapa de blanqueo con ozono. Todos los aditivos en general muestran un efecto beneficioso, puesto que dan lugar a pastas con una mayor blancura y con viscosidades superiores en una media de 150 unidades respecto al blanco. Calculando el número de cortes en la cadena de celulosa (CS) se observa que todos los aditivos evitan en mayor o menor medida la degradación de la celulosa, siendo los más eficientes el DMSO y el ácido oxálico.

El DMSO ha sido el que ha dado lugar a una mayor selectividad, pero la blancura fue inferior incluso a la del blanco. Esto podría estar relacionado con el hecho de que es un secuestrante efectivo de °OH o bien a que es un disolvente polar que podría solubilizar las hemicelulosas dando lugar a una mayor viscosidad final.

Los resultados obtenidos después del blanqueo con ozono muestran valores de índice kappa ligeramente superiores al blanco, que puede ser debido a un cambio en el orden de preferencia de las reacciones con la lignina que tienen lugar durante el blanqueo con ozono, o bien a que el subproducto de reacción del ozono con HexA permanece en la pasta.

En general, los aditivos menos efectivos son los que se realizaron a pH superiores a 3, ya que a partir de este pH se produce un incremento importante de la formación de radicales hidroxilo. Para lograr el pH adecuado, todos los aditivos precisaron de la adición de ácido sulfúrico, a excepción de los ácidos oxálico, sulfámico y cítrico, que al mismo tiempo son los que presentan una mayor efectividad en la etapa P, expresada como ganancia de blancura por reactivo consumido.

Teniendo en cuenta las propiedades de las pastas, el no requerimiento de ácido sulfúrico y el porcentaje elevado de peróxido residual, se llega a la conclusión que el ácido oxálico es el aditivo más efectivo de los estudiados. Los resultados obtenidos muestran claramente un efecto “adicional” positivo por parte del ácido oxálico, que no puede ser atribuido únicamente al hecho de proporcionar unas condiciones ácidas, las cuales podrían ser logradas con el ácido sulfúrico.

REFERENCIAS

- ALLISON, R.W. (1985). Effects of temperature and chemical pretreatment on pulp bleaching with ozone. *International Pulp Bleaching Conference*, Tech. Sect., CPPA, Montreal. 47-53.
- 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.
- BROLIN, A.; GIERER, J.; ZHANG, Y. (1993). On the selectivity of ozone delignification of softwood kraft pulps. *Wood Science and Technology*, 27(2): 115-129.
- BYKOVA, T.; EREMEEVA, T.; KLEVINSKA, V.; TREIMANIS, A. (1998). The effect of kraft delignification of wood on hemicelluloses and lignin DMSO-accessibility. *Holzforschung*, 52 (5): 475-480.
- BYVOET, P.; BALIS, J.U.; SHELLEY, S.A.; MONTGOMERY, M.R.; BARBER, M.J. (1995). Detection of hydroxyl radicals upon interaction of ozone with aqueous-media or extracellular surfactant – The role of trace iron. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 319 (2): 464-469.
- CHIRAT, C.; VIARDIN, M.T.; LACHENAL, D. (1993). Protection of cellulose during ozone bleaching. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber*, 75(5): 338-342.
- COLODETTE, J.L.; SINGH, U.P.; GHOSH, A.K.; SINGH, R.P. (1993). Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. *Pulp & Paper*, 67(6): 139-147.
- DA COSTA, M.M.; CORREIA, F.M.; BISSIATI, J.I.; MOLINAR, P. (2000). Estudos de solubilização química de incrustações no estágio D₂ da seqüência ECF-D₀EoD₁D₂. *O Papel*, 2: 52-59.
- DAS, D.; BANDYOPADHYAY, D.; BHATTACHARJEE, M.; BANERJEE, R.K. (1997). Hydroxyl radical is the major causative factor in stress-induced gastric-ulceration. *Free Radical Biology and Medicine*, 23 (1): 8-18.
- DENCE, C.W.; REEVE, D.W. (1996). Pulp Bleaching. Principles and Practice. *TAPPI PRESS*, Atlanta, U.S.A.
- DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E.; MÄRTENS, H. (1998). Uronic acids and metals control. *International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finland, Book 1: 151-157.

- EK, M.; GIERER, J., JANSBO, K. (1989). Study on the selectivity of bleaching with oxygen-containing species. *Holzforschung*, 43 (6): 391-396.
- ELSANDER, A.; EK, M.; GELLERSTEDT, G. (2000). Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. *Tappi Journal*, 83(2): 73-77.
- ERIKSSON, T.; RAGNAR, M.; REITBERGER, T. (1998). Studies on the radical formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds. *International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finland. Proceedings, Book 1, Oral presentations: 119-126.
- FUHRMANN, A.; RASIMUS, R.; RAUTONEN, R. (1998). Ozone bleaching-new encouraging perspectives. *Paperi ja puu-Paper and timber*, 80(4): 243-248.
- GAO, D.Y.; TAWA, R.; MASAKI, H.; OKANO, Y.; SAKURAI, H. (1998). Protective effects of Baicalein against cell-damage by reactive oxygen species. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 46 (9): 1383-1387.
- GIERER, J.; ZHANG, Y. (1993). The role of hydroxyl radicals in ozone bleaching processes. *7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Beijing, China. Proceedings, Vol. 2: 951-960.
- JACOBSON, B.; LINDBLAD, P-O.; NILVEBRANT, N-O. (1991). Lignin Reactions Affect The Attack Of Ozone On Carbohydrates. *International Pulp Bleaching Conference*, Stockholm, Sweden. Vol.2: 45-58.
- KAMISHIMA, H.; FUJII, T.; AKAMATSU, I. (1984). Mechanism of Carbohydrate Protection with Oxalic Acid and Methanol during Ozone Bleaching of Unbleached Kraft Pulp. *Journal Wood Res. Soc.*, 30(11): 927-935.
- LEITE, M.; EREMEEVA, T.; TREIMANIS, A.; EGLE, V.; BYKOVA, T.; PURINA, L.; VIESTURS, U. (1995). The effects of xylanase type enzymes on the different layers of birch wood organosolv pulp fiber walls. *Acta Biotechnologica*, 15 (2): 199-209.
- LI, J.; GELLERSTEDT, G. (1997). The contribution to kappa number from hexeneuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohydrate Research*, 302: 213-218.
- 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. (1989). Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching. V. Various pretreatments and additives in low and high consistency bleaching. *Cellulose Chem. Technol.*, 23: 307-319.
- 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.
- LOMONOSOVA, E.E.; KIRSCH, M.; DEGROOT, H. (1998). Calcium vs. iron-mediated processes in hydrogen-peroxide toxicity to L929 cells – Effects of glucose. *Free Radical Biology and*

- Medicine*, 25 (4-5): 493-503.
- MBACHU, R.A.D.; MANLEY, R.St.J. (1981). The effect of acetic and formic acid pretreatment on pulp bleaching with ozone. *Tappi Journal*, 64(1): 67-70.
- NI, Y.; KANG, G.J.; VAN HEININGEN, A.R.P. (1996). Are hydroxyl radicals responsible for degradation of carbohydrates during ozone bleaching of chemical pulp?. *Journal of Pulp and Paper Science*, 22(2): J53-J57.
- PRESLEY, J.R.; HILL, R.T.; CHAUVEHEID, E.; DEVENYNS, J. (1997). New metals control technique improves bleaching performance. *Advances in Bleaching Technology*, 91-95. Edited by: Patrick, K.L. San Francisco, California.
- RÄSÄNEN, E.; VUORINEN, T. (1998). Formation mechanisms of oxalate and chemical-consuming species in TCF bleaching. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 2, p. 539-542.
- RUIZ, J.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J. (1997). Ozone organosolv bleaching of radiata pine kraft pulp. *Wood Science and Technology*, 31(3): 217-223.
- VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. (1996). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference*, Washington, USA. Proceedings, 43-51.
- VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; RÄSÄNEN, E.; VIKKULA, A.; HENRICSON, K.; TELEMAN, A. (1997). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. *9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Montréal, Québec, Canada, Oral Presentations, p. M4-1 – M4-4.
- XU, J.; COGO, E.; BRIOIS, L.; DUPRAT, S.; MOLINIER, J.; COSTE, C.; KALCK, P. (1995). Towards a selective ozone bleaching stage by addition of organic oxygenates. *Pulp and Paper Canada*, 96(9): 49-53.
- ZHANG, Y.; KANG, G.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P. (1997). Degradation of wood polysaccharide model compounds during ozone treatment. *J. of Pulp and Paper Science*, 23(1): J23-J39.