
Capítulo 9

Estudio Cinético

Efecto del pH, del ácido oxálico y del pretratamiento enzimático en la etapa Z de pasta de eucalipto.

Efecto del pretratamiento enzimático en la etapa Z de pasta de paja.

RESUMEN

Se ha estudiado por primera vez la cinética de reacción del blanqueo con ozono con una pasta kraft de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) y una pasta de paja de trigo (*Triticum sativum*). Los tratamientos con ozono se han realizado en un reactor especial y a baja consistencia (0,5% s.p.s.). Las principales variables han sido el consumo de ozono por la pasta, el pH, la dosis de oxálico y la realización o no de un tratamiento enzimático antes de la etapa O. Las respuestas medidas han sido: índice kappa, viscosidad y blancura, a partir de las cuales se han obtenido las expresiones cinéticas para la deslignificación, degradación de la celulosa y eliminación de grupos cromóforos, así como el cálculo de la selectividad. La degradación de la celulosa y las eliminaciones de lignina y grupos cromóforos siguen una cinética de primer orden en todos los casos. En el estudio del efecto del pH se observa que la máxima viscosidad se alcanza para pH entre 2 y 3, lo que es bien conocido. Un aumento del pH tiene un efecto desfavorable, siendo la eliminación de la lignina más lenta mientras que la degradación de la celulosa se incrementa. En cuanto al ácido oxálico, se observa que ejerce un efecto positivo, incrementando la velocidad de deslignificación y disminuyendo la de degradación de la celulosa durante el blanqueo con ozono. En el estudio del efecto del pretratamiento enzimático se observan diferencias en las constantes de degradación de la celulosa y de eliminación de cromóforos, que pueden ser debidas al aumento de la accesibilidad de los reactivos de blanqueo cuando se aplica un pretratamiento enzimático. Con un tratamiento X se consigue llegar a un IK_{∞} inferior durante la etapa Z.

INTRODUCCIÓN

Como ya se ha comentado en anteriores capítulos, el ozono ha recibido últimamente una gran atención como una alternativa al blanqueo con derivados halogenados (WELLS *et al.*, 1993; CHIRAT y LACHENAL, 1994). La introducción de una etapa con ozono minimiza la formación de derivados halogenados orgánicos e incluso se puede llegar a eliminar su formación. Una ventaja adicional de la etapa de ozonización es la posibilidad de recuperación de su efluente, reduciéndose así el volumen de aguas residuales de la planta de blanqueo, y la posibilidad de cierre del circuito, por lo que el blanqueo totalmente libre de efluente (TEF: Totally Effluent Free) puede convertirse en una realidad (JOHANSSON *et al.*, 1995; LINDHOLM *et al.*, 1996).

El ozono tiene un gran poder oxidante, reacciona con la lignina y también con los hidratos de carbono dando lugar a una reducción de la viscosidad y por tanto a una disminución de la resistencia de las fibras (LINDHOLM, 1990; PATT *et al.*, 1991; CHIRAT y LACHENAL, 1994; FUHRMANN *et al.*, 1997). Como ya se ha analizado en el Capítulo 5, una posibilidad para la disminución de la degradación de los hidratos de carbono durante el estadio Z es la utilización de aditivos, con los que se obtiene una mejora en la viscosidad de la pasta, sobre todo si son aplicados en medio ácido. De entre todos los aditivos estudiados, el ácido oxálico es uno de los mejores para utilizar en la etapa de ozono, ya que tal como se ha comentado en dicho capítulo, mejora la selectividad del proceso. Pero el mecanismo de actuación de estos aditivos y el efecto real del pH en la etapa Z no está del todo claro. Se ha observado que tienen una influencia en la degradación de la pasta y en la eliminación de la lignina, lo cual significa que muy probablemente afecten en las velocidades de reacción que tienen lugar durante el blanqueo con ozono, por lo que un estudio cinético de esta etapa resulta de gran interés.

Por otro lado, está el efecto del pretratamiento enzimático (X) aplicado antes de la deslignificación con oxígeno en la secuencia TCF finalmente hallada (XOAZRP). Como se ha visto en el Capítulo 8, el tratamiento con xilanas incrementa la facilidad de blanquear y deslignificar, por tanto, ejerce un efecto “estimulador” del blanqueo. Además, permite un ahorro en los posteriores reactivos de blanqueo (que en el caso del ozono puede ser como mínimo del 27%), lo que podría estar parcialmente relacionado con una reducción en el contenido de grupos hexenurónicos (HexA) durante el pretratamiento X, ya que los HexA consumen reactivos como el ozono, por lo que su eliminación reduciría la cantidad de ozono necesaria para blanquear (BUCHERT *et al.*, 1996; VUORINEN *et al.*, 1996; BERGNOR-GIDNERT *et al.*, 1998; DEVENYNS *et al.*, 1998; SJÖBERG y DAHLMAN, 2000). Por tanto, el pretratamiento enzimático también puede tener un efecto en el blanqueo con ozono, por lo que también resulta interesante un estudio cinético del efecto de la etapa X en la etapa Z; e incluso, para diferentes pastas, como la pasta de eucalipto y la pasta de paja.

El objetivo de este capítulo es evaluar la cinética de reacción del blanqueo con ozono a baja consistencia en pasta de eucalipto, estudiándose los efectos del pH (entre 1,5 y 10), de la

adición de ácido oxálico (entre 0 y 200 ppm) y del tratamiento enzimático (xilanasas) en la viscosidad, índice kappa y blancura, así como en la cinética de degradación de celulosa, de deslignificación y de eliminación de grupos cromóforos; evaluándose también la influencia que tiene la aplicación de enzimas en el blanqueo con ozono de pasta de paja.

Existe una amplia información de estudios de cinética del blanqueo con oxígeno, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno (ÅXEGÅRD *et al.*, 1979; BACKLUND y PARMING, 1987; HSU y HSIEH, 1987; WRIGHT *et al.*, 1992; MARCOCCIA *et al.*, 1993; JOHANSSON y LJUNGGREN, 1994; LJUNGGREN y GUNNARSSON, 1995; IRIBARNE y SCHROEDER, 1997; Ni *et al.*, 1997; SAVOIE y TESSIER, 1997; CHANDRANUPAP y NGUYEN, 2000; TESSIER y SAVOIE, 2000; ZOU *et al.*, 2000). Sin embargo, en relación al blanqueo con ozono hay pocas referencias (PAN *et al.*, 1981; PURI y ANAND 1986; MELO *et al.*, 1997; ZHANG *et al.* 2000), y además, estos estudios han sido realizados sobre compuestos modelo de lignina y de celulosa. CHAPMAN *et al.* (1997, 1998 y 1999), GANDEK (1998) y BENNINGTON *et al.* (1999) realizaron estudios en el blanqueo con ozono con pasta pero a alta consistencia. Únicamente se ha hallado un estudio de COGO *et al.* (1999) a baja consistencia y con la adición de diferentes aditivos como por ejemplo el alcohol terc-butílico, en el que estudian la descomposición del ozono, pero no tratan las propiedades de las pastas. No se ha encontrado ninguna información del efecto del pH, del ácido oxálico y de las enzimas en la cinética de degradación de la celulosa, de deslignificación y de eliminación de cromóforos en el blanqueo con ozono. Por tanto, el estudio cinético realizado en el presente capítulo resulta ser de gran interés por la información que puede obtenerse y por no existir antecedentes del mismo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia Prima

Las materias primas empleadas en este capítulo han sido de dos tipos:

- ❖ Pasta kraft de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) de procedencia industrial, cedida por la empresa ENCE (Pontevedra, España), con un índice kappa de 12,5, una blancura de 35,3% ISO y una viscosidad de 1062 mL/g.
- ❖ Pasta a la sosa de paja de trigo (*Triticum sativum*) suministrada por la Universidad de Córdoba, con un índice kappa de 11,3, una blancura de 42% ISO y una viscosidad de 896 mL/g.

Secuencia de blanqueo

Las secuencias de blanqueo TCF realizadas son XOZ y OZ, donde:

- X:** Pretratamiento enzimático con xilanasas.
- O:** Deslignificación con oxígeno.
- Z:** Blanqueo con ozono.

Las condiciones de los estadios de blanqueo X y O se muestran en la Tabla 6-I del Capítulo 6. El equipo y metódica utilizados para la realización de las diferentes etapas de blanqueo se especifica en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

La etapa de blanqueo con ozono se realiza a baja consistencia (0,5% s.p.s.) y a temperatura ambiente. La reacción tiene lugar en un reactor especialmente diseñado para ello que permite conocer, en cada segundo, la cantidad real de ozono que ha sido consumida por la pasta (MARTÍNEZ *et al.*, 1997). En este sistema, el ozono llega a la suspensión fibrosa a través de un difusor, de manera que se mantienen unas buenas condiciones de mezcla asegurándose así la hipótesis de mezcla perfecta y la presencia de un exceso de ozono durante todo el ensayo. El volumen de reacción es 0,5 L (permanece constante durante la reacción), la concentración de ozono a la entrada es 35 mg/L y el caudal de gas es 150 LN/h.

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 los efectos de: pH, ácido oxálico y tratamiento con xilanasas.

En algunos casos, también se ha medido la viscosidad al borohidruro (2% NaBH₄, 30 min, temperatura ambiente, 5% concentración).

Estudios cinéticos

Para el estudio del efecto del pH en la cinética de la etapa Z, la pasta XO se ha acidificado con ácido sulfúrico hasta alcanzar pH entre 1,16 y 7,6; para obtener el pH de 10,5 se ha utilizado hidróxido sódico. El consumo de ozono (cantidad de ozono que reacciona realmente con la pasta) se ha variado del 1 al 10% s.p.s, y en algunos ensayos del 1 al 40% s.p.s.

En el caso del estudio del efecto del ácido oxálico, la pasta XO se ha acidificado previamente con ácido sulfúrico hasta conseguir un pH de 2,5 y posteriormente se han aplicado diferentes dosis de ácido oxálico (entre 0 y 187 ppm). El consumo real de ozono se ha variado entre 1 y 8% s.p.s.

Para el efecto del pretratamiento enzimático en la etapa Z de pasta de eucalipto y de pasta de paja se han realizado ozonizaciones a diferentes consumos (de 1 a 8% s.p.s.) y a pH 2,5 con ácido sulfúrico sobre pasta XO y pasta O.

Con el fin de poder realizar los estudios de cinética, se han determinado las propiedades de viscosidad, índice kappa y blancura, que han servido para determinar las expresiones de degradación de la celulosa, de deslignificación y de eliminación de grupos cromóforos. Cuando se estudian los aspectos cinéticos de un proceso de blanqueo, es importante utilizar unidades químicas relacionadas con las unidades técnicas que se miden (AXEGARD *et al.*,

1979). Así, para la unidad técnica de índice kappa se utiliza como unidad química el contenido en lignina (L), para la blancura se recurre al contenido en cromóforos (k/s) y para la viscosidad el número de enlaces glucosídicos presentes en la pasta (I).

Puesto que se considera el reactor como un tanque perfectamente agitado y con un volumen constante, y que existe un exceso de cantidad de ozono, la ecuación cinética puede simplificarse de manera que las ecuaciones a plantear serán del tipo:

$$\frac{dc_i}{dt} = -k \cdot c_i^n, \text{ donde } c_i \text{ es la concentración del producto que se destruye durante la}$$

reacción. Debe tenerse en cuenta que se ha realizado una importante simplificación puesto que se está considerando un sistema homogéneo.

El desarrollo seguido para la obtención de las diferentes ecuaciones cinéticas se especifica en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

La deslignificación durante el tratamiento con ozono sigue la siguiente ecuación de primer orden:

$$L_t = (L_o - L_\infty) \cdot \exp(-k_L \cdot t) + L_\infty \quad \text{Ec. 9-1}$$

donde k_L es la constante cinética de deslignificación, t es el tiempo de reacción, L_o es el contenido de lignina a $t=0$, L_∞ es el contenido de lignina inaccesible y L_t es el contenido total de lignina calculado a tiempo t según los valores experimentales. El contenido en lignina se calcula a partir del índice kappa según la siguiente expresión empírica (MARCOCCIA *et al.*, 1993):

$$L = (0,147) * (\text{Índice kappa}) \quad \text{Ec. 9-2}$$

La cinética de despolimerización es de primer orden y está controlada por la siguiente expresión:

$$\ln\left(1 - \frac{1}{DP}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{DP_o}\right) = -k_{DP} \cdot t \quad \text{Ec. 9-3}$$

Donde k_{DP} es la constante cinética de degradación de la celulosa, t es el tiempo de reacción y DP_o y DP son los grados de polimerización de la celulosa para $t=0$ y para un tiempo t , calculados a partir de los valores experimentales de viscosidad (Vis) según la siguiente ecuación:

$$DP^{0,905} = 0,75 \cdot Vis \quad \text{Ec. 9-4}$$

La cinética de eliminación de grupos cromóforos sigue la siguiente ecuación de primer orden:

$$\left(\frac{k}{s}\right)_t = \left[\left(\frac{k}{s}\right)_0 - \left(\frac{k}{s}\right)_\infty\right] \cdot \exp(-k_{(k/s)} \cdot t) + \left(\frac{k}{s}\right)_\infty \quad \text{Ec. 9-5}$$

donde $k_{(k/s)}$ es la constante cinética de eliminación de grupos cromóforos, t es el tiempo de reacción, $(k/s)_0$ y $(k/s)_t$ son los contenidos en grupos cromóforos a tiempo $t=0$ y a tiempo t , y $(k/s)_\infty$ es la cantidad de grupos cromóforos inaccesible. El contenido en grupos cromóforos se determina a partir de los valores experimentales de blancura (BI) siguiendo la ecuación siguiente (DENCE y REEVE, 1996):

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Ec. 9-6}$$

donde $R_\infty = BI/100$.

A partir de las constantes cinéticas de deslignificación y de degradación de la celulosa se obtiene la selectividad del proceso según la siguiente expresión:

$$Slc = \frac{k_L}{k_{DP}} \quad \text{Ec. 9-7}$$

En la Figura 9-1 se muestra el esquema de trabajo seguido en este Capítulo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sobre pasta de eucalipto se han realizado tres estudios cinéticos del blanqueo con ozono. El primero ha consistido en el efecto de la variación del pH (en pasta XO), el segundo en el efecto de la adición de ácido oxálico (en pasta XO) y el tercero en el efecto del pretratamiento enzimático antes de la deslignificación con oxígeno (pasta XO y O). Sobre la pasta de paja se ha realizado el estudio cinético del efecto del pretratamiento enzimático (pasta XO y O), y los resultados se han comparado con los obtenidos en la pasta de eucalipto.

A continuación se muestran por separado los diferentes estudios cinéticos llevados a cabo.

Efecto de la variación del pH en la cinética del blanqueo con ozono sobre pasta de eucalipto

Los resultados de los ensayos y determinaciones realizados sobre el efecto del pH en la cinética de la etapa Z se presentan en la Tabla 9-1.

Efecto del pH en el índice kappa

En la Figura 9-2 se puede observar la influencia del pH durante los blanqueos con ozono sobre la eliminación de la lignina medida como índice kappa. Para los diferentes pH (excepto pH 10), el índice kappa tiene su máxima reducción a bajos consumos de ozono (

5% s.p.s.), siendo ésta más pronunciada para pH 4,7. Por consiguiente, la eliminación de la lignina es más lenta a pH alcalinos, puesto que para una misma dosis de ozono consumido, la reducción del índice kappa a pH alcalinos es menor, necesiándose mayor dosis de ozono para conseguir la misma eliminación de lignina que se produce a pH ácidos.

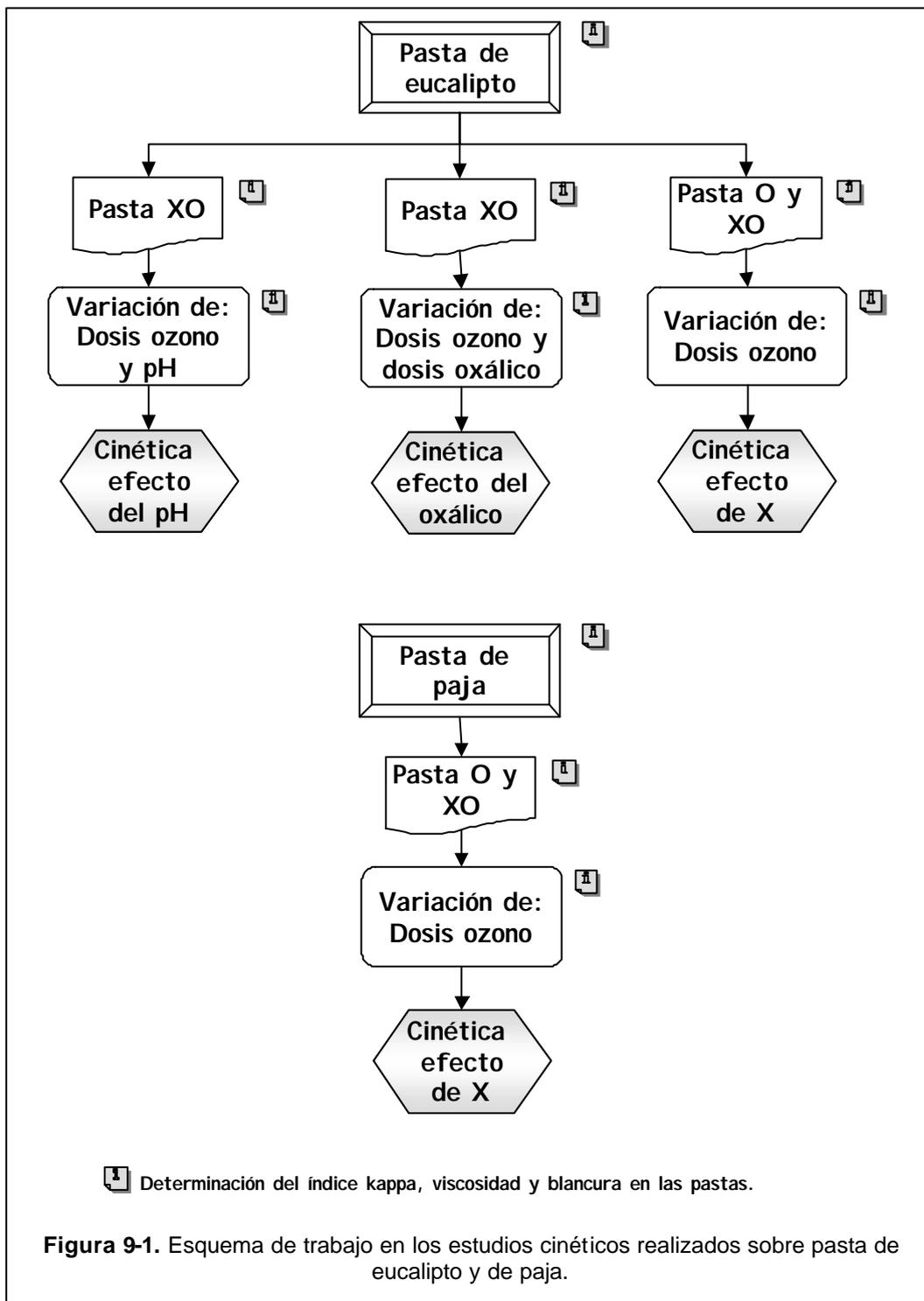
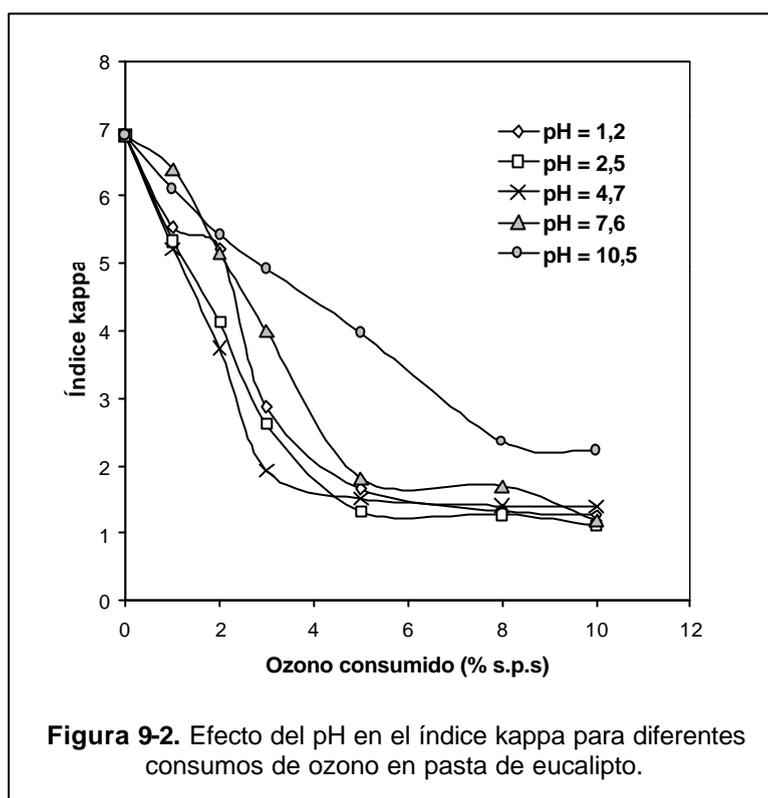


Tabla 9-I

Experimentos realizados para el estudio del efecto del pH en la cinética del blanqueo con ozono de pasta de eucalipto

Exp.	pH	Consumo ozono (% s.p.s.)	Tiempo (s)	Índice kappa	Vis (mL/g)	VisR (mL/g)	DP	Blancura (% ISO)
0	1,2	0	0	6,90	956	960	1430	54,5
1		1	21	5,53	-	-	-	56,2
2		2	49	5,22	-	-	-	57,9
3		3	98	2,88	740	808	1077	67,8
4		5	202	1,66	-	-	-	68,5
5		8	378	1,33	-	-	-	70,7
6		10	452	1,26	-	-	-	72,7
0	2,5	0	0	6,90	956	960	1430	54,5
7		1	19	5,32	872	933	1292	58,9
8		2	42	4,13	813	882	1195	61,3
9		3	88	2,62	809	841	1189	70,1
10		5	195	1,32	734	782	1068	75,9
11		8	339	1,28	726	756	1055	76,2
12		10	440	1,11	662	681	953	76,4
13		15	523	1,31	633	-	906	78,5
14	20	750	1,34	606	-	863	79,7	
0	4,7	0	0	6,90	956	960	1430	54,5
15		1	19	5,21	-	-	-	58,0
16		2	50	3,74	-	-	-	60,5
17		3	94	1,93	789	838	1157	69,1
18		5	205	1,51	-	-	-	73,3
19		8	370	1,40	-	-	-	74,4
20		10	456	1,39	-	-	-	74,5
0	7,6	0	0	6,90	956	960	1430	54,5
21		1	19	6,40	-	-	-	56,0
22		2	50	5,15	-	-	-	57,4
23		3	90	4,00	714	775	1036	65,2
24		5	178	1,81	-	-	-	70,2
25		8	312	1,69	-	-	-	74,7
26		10	425	1,17	-	-	-	74,0
0	10,5	0	0	6,90	956	960	1430	54,5
27		1	16	6,09	847	-	1251	56,6
28		2	39	5,42	802	-	1178	56,9
29		3	78	4,92	708	728	1026	59,2
30		5	163	3,96	690	-	997	64,6
31		8	287	2,36	667	-	961	70,5
32		10	362	2,22	659	-	948	72,1
33		20	682	0,86	415	-	569	84,7
34		30	1061	0,76	381	-	517	85,7
35		40	1518	0,86	358	-	483	86,6

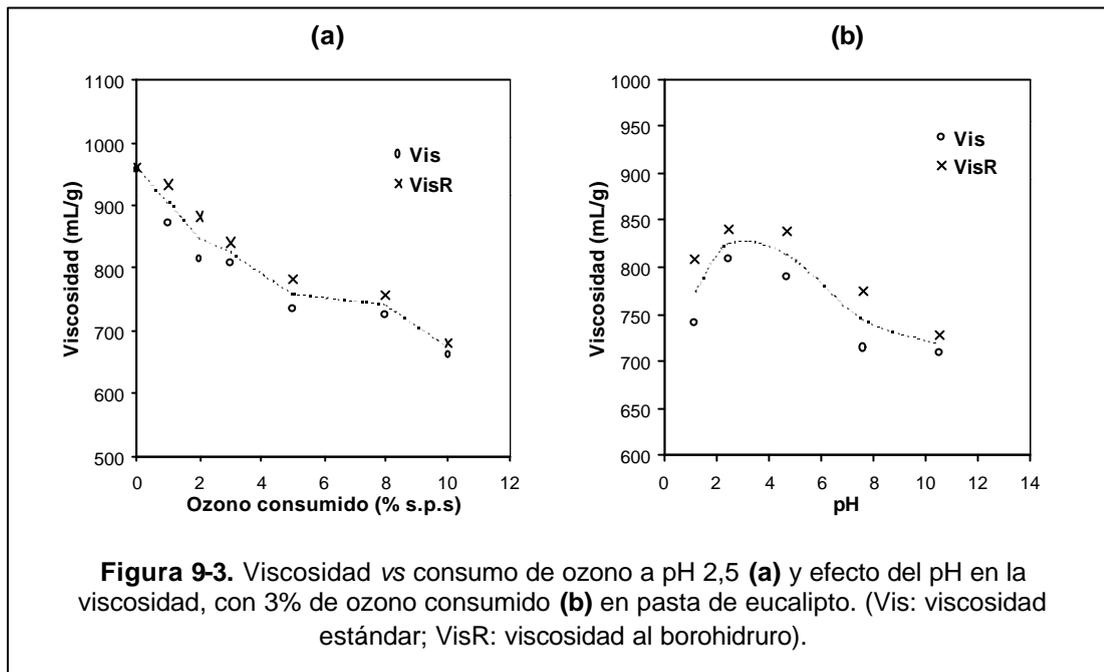


A partir del 5% de ozono consumido, el índice kappa permanece constante a un valor de alrededor de 1 (IK_{∞}), indicando que ya no se puede eliminar más lignina en las condiciones aplicadas del blanqueo con ozono aun aumentando la dosis de ozono. Las muestras a pH 10 llegan a un valor constante de lignina a partir de una dosis de ozono del 8%, indicando la necesidad de un mayor consumo de ozono para llegar al mismo IK_{∞} . La estabilización del índice kappa puede explicarse por: 1) la existencia de reacciones competitivas con otros componentes de la pasta tales como los hidratos de carbono; 2) el ozono participa en otras posibles reacciones de degradación de productos intermedios de la lignina; 3) la presencia de subproductos de ozonización de la reacción del ozono con grupos hexenurónicos (HexA) podrían permanecer en la pasta (VUORINEN *et al.*, 1997; RÄSÄNEN y VUORINEN, 1998) contribuyendo erróneamente a aumentar el contenido de lignina; 4) la existencia de una lignina no reactiva en las condiciones estudiadas; o 5) la fracción de lignina que queda puede estar localizada en la fibra en posiciones que no son accesibles o son de difícil acceso para el ozono o radicales que intervienen en las reacciones de deslignificación.

Efecto del pH en la viscosidad

En la Figura 93(a) se puede apreciar la variación de la viscosidad estándar (Vis) y la viscosidad al borohidruro (VisR) con el consumo de ozono a pH 2,5 (exp. 7 a 12, Tabla 9-I). A medida que aumenta la dosis de ozono, disminuyen ambas viscosidades sin que se

observe una tendencia a la estabilización, por lo que se deduce que la degradación de la celulosa puede continuar si se sigue incrementando la dosis de ozono. La viscosidad al borohidruro es siempre superior a la viscosidad estándar, indicando que durante el blanqueo con ozono se forman grupos carbonilo que facilitan la degradación de la celulosa en un medio alcalino, como el utilizado para la medición de la viscosidad. Esto concuerda con los resultados obtenidos por otros autores (CHIRAT y LACHENAL, 1995; WONG *et al.*, 1997; FUHRMANN *et al.*, 1998; ODERMATT *et al.*, 1998; BOUCHARD *et al.*, 2000).



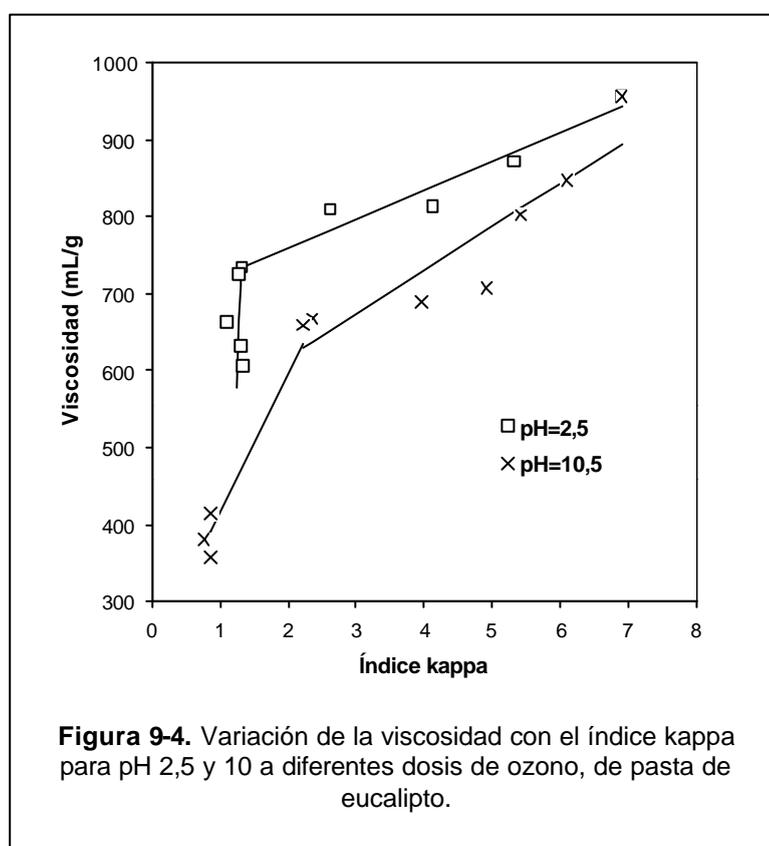
El efecto del pH en la viscosidad estándar y al borohidruro para un consumo de ozono del 3% s.p.s.(exp. 3, 9, 17, 23 y 29, Tabla 9-I), se muestra en la Figura 9-3(b). Se observa un máximo para pH entre 2 y 4, a partir del cual la viscosidad disminuye a medida que aumenta el pH. Este incremento de la degradación a partir de un pH 4 puede estar relacionado con el efecto de los radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$). Algunos autores coinciden en revelar que el radical $^{\circ}\text{OH}$ 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; KANG *et al.*, 1995; ZHANG *et al.*, 1997). Este radical es un oxidante energético que reacciona con la mayoría de compuestos, incluso con los hidratos de carbono. Una vía de formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ es mediante la descomposición del ozono en medio acuoso, la cual se incrementa a altas concentraciones de iones hidroxilo (GIERER, 1995; ERIKSSON y REITBERGER, 1995; Ni *et al.*, 1996). Por consiguiente, un aumento del pH produce un aumento en la formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$, por lo que es de esperar una mayor degradación de la celulosa y por tanto, una disminución de la viscosidad, tal como realmente ocurre.

A pH inferiores a 2, la viscosidad también disminuye. Esto puede ser debido al efecto de una hidrólisis adicional de los hidratos de carbono como consecuencia del bajo pH.

Selectividad: índice kappa vs viscosidad

Resulta interesante hallar los valores óptimos de las variables del proceso, que garanticen una mejor deslignificación (índice kappa bajo), reduciendo la degradación de los hidratos de carbono (viscosidad alta) con un mínimo consumo de ozono.

La relación entre la degradación de los hidratos de carbono y de la lignina determina la selectividad del proceso (Figura 9-4). Como puede observarse, tanto a pH 2,5 como pH 10, la viscosidad disminuye al disminuir el índice kappa. Para índices kappa cercanos a 1, se produce una rápida disminución de la viscosidad. Con el fin de preservar las propiedades de resistencia del papel, la viscosidad de la pasta debe mantenerse por encima de un determinado valor (que algunos autores establecen en 700 mL/g) (LINDHOLM, 1990; PATT *et al.*, 1991; CHIRAT y LACHENAL, 1993; FUHRMANN *et al.*, 1995). Por tanto, no es posible eliminar completamente la lignina de las fibras manteniendo un grado de polimerización alto. Esto confirma que hay una cierta fracción de lignina que es muy difícil de eliminar en las condiciones estudiadas como ya indicaron otros autores (KANEKO *et al.*, 1983; KAMISHIMA *et al.*, 1984; ERIKSSON y GIERER 1985; GERMGÅRD y SJÖGREN, 1985; SIMÕES, 1997; BENNINGTON *et al.*, 1999; TESSIER y SAVOIE, 2000).



Las razones por las que se produce una elevada degradación a partir de un determinado índice kappa pueden ser: 1) Aunque generalmente el ozono reacciona más rápidamente con la lignina que con los hidratos de carbono, puede ocurrir que cuando el contenido en lignina en la pasta es bajo, la reacción del ozono con los hidratos de carbono pasa a ser más importante y rápida, que la reacción de deslignificación. 2) Esta fracción de lignina que parece no poderse eliminar, puede ser que esté localizada en posiciones menos accesibles a los agentes de blanqueo. En todo caso, lo que sí puede concluirse es que con el blanqueo con ozono en las condiciones estudiadas, es imposible reducir el índice kappa a cero si además se quiere mantener la viscosidad a valores aceptables para obtener buenas propiedades físicas en el papel.

En la Tabla 9-II se muestran los valores de los ajustes de las rectas de regresión con un nivel de confianza del 95%, para la relación de viscosidad con índice kappa a pH 2,5 y 10. Cada serie de datos se ha ajustado a dos rectas que poseen diferentes pendientes. El primer tramo, correspondiente a bajas dosis de ozono (de 0-8% a pH 2,5 y de 0-10% a pH 10), tiene siempre una pendiente mucho menor que el segundo tramo de la serie de datos correspondiente a dosis mayores (de 8-20% a pH 2,5 y 10-40% a pH 10). Esto corrobora lo anteriormente indicado que a elevadas dosis de ozono y cuando ya se ha eliminado la primera fracción de lignina, una ligera disminución en el índice kappa va acompañada de una importante degradación de la celulosa, que puede dar lugar a unas viscosidades inferiores a 600 mL/g o incluso a 400 mL/g, dependiendo del pH. Por tanto, para ambos pH, la relación viscosidad vs índice kappa alcanza un punto donde la pendiente cambia considerablemente, mostrando una reducción importante en la viscosidad para pequeñas variaciones en el índice kappa. El cambio de pendiente se produce a índices kappa alrededor de 1 para pH 2,5 y de 2 para pH 10. En ambos casos, queda una pequeña cantidad de lignina resistente a ser eliminada con los tratamientos con ozono. Por consiguiente, para este tipo de pasta XO, no es aconsejable aumentar la dosis de ozono cuando ya se han logrado valores de índice kappa comprendidos entre 1 y 2.

Tabla 9-II

Relación viscosidad e índice kappa del estudio cinético del efecto del pH en la etapa Z de pasta de eucalipto

pH	Consumo de ozono (% s.p.s.)	Viscosidad (mL/g) = a · (I. kappa) + b		
		a	b	r
2,5	0-8	37,4 ± 4,10	684,0 ± 17,01	0,9768
	8-20	361,2 ± 13,39	253,0 ± 15,34	0,9534
10	0-10	56,4 ± 11,40	504,46 ± 55,26	0,9113
	10-40	196,2 ± 24,52	222,7 ± 32,40	0,9847

La evolución de la relación índice kappa vs viscosidad es similar para ambos pH, sin embargo, la degradación de la celulosa es mayor a pH 10, como indica la mayor pendiente obtenida en el primer tramo (56,4) con respecto a la obtenida a pH 2,5 (37,4).

Esto confirma que la viscosidad a pH alcalinos (pH = 10) es siempre inferior que la viscosidad para pH ácidos (pH = 2,5), por lo que la selectividad del blanqueo con ozono es mejor a pH ácidos. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el Capítulo 5 del estudio de la aplicación de aditivos en la etapa Z, donde ya se confirmaba que los aditivos más eficientes eran los de tipo ácido.

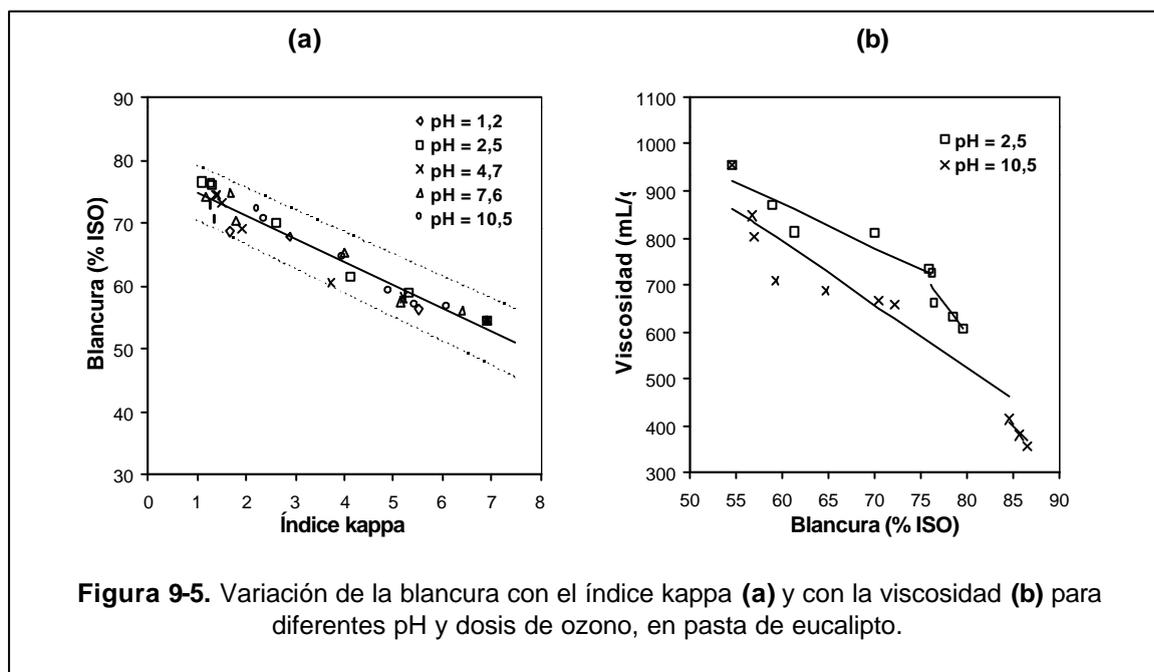
Efecto del pH en la blancura

La Figura 9-5(a) muestra la variación de la blancura con el índice kappa para todos los pH estudiados. La blancura aumenta a medida que el índice kappa disminuye, lo que es lógico puesto que una reducción del índice kappa que significa menor cantidad de lignina presente en la pasta, se traduce en una pasta más blanca. Lo interesante a destacar es que la relación entre la blancura y el índice kappa es lineal y no depende ni del pH ni de la dosis de ozono consumida. La relación lineal entre estas dos propiedades también fue corroborada por JACOBSON *et al.* (1991) y TESSIER y SAVOIE (2000). La recta del ajuste con un nivel de confianza del 95% es la siguiente:

$$\text{Blancura (\% ISO)} = (-3,7 \pm 0,16) \text{ índice kappa} + (78,5 \pm 4,20)$$

Ec. 9-8

$$r = 0,9737$$



En la Figura 9-5(b), aparece la relación entre la blancura y la viscosidad para pH 2,5 y 10. A medida que aumenta la blancura, disminuye la viscosidad para ambos pH. El comportamiento es similar al estudio de la relación entre la viscosidad y el índice kappa, de manera que cuando se supera un determinado valor de blancura, al ir aumentando la dosis de ozono se produce una brusca caída de la viscosidad. De nuevo se han realizado ajustes mediante rectas de regresión con un nivel de confianza del 95%, cuyos valores se muestran en la Tabla 9-III. Ambas series de datos se dividen en dos tramos, la pendiente de las cuales es menor en el primer tramo que en el segundo, corroborando la precipitada disminución de la viscosidad a partir de una dosis de ozono consumida o bien de una blancura alcanzada. De manera que, en este segundo tramo, ligeros incrementos en la blancura suponen una elevada degradación de la celulosa.

Con la relación entre la blancura y la viscosidad nuevamente se confirma que el proceso de blanqueo con ozono es más selectivo para el caso del pH ácido, puesto que la pendiente del primer tramo de ajuste es menor que la correspondiente al pH alcalino.

Tabla 9-III

Relación viscosidad y blancura del estudio cinético del efecto del pH en la etapa Z de pasta de eucalipto

pH	Consumo de ozono (% s.p.s.)	Viscosidad (mL/g) = a · Blancura (%ISO)+b		
		a	b	r
2,5	0-8	-8,9 ± 1,59	1404,8 ± 106,31	0,9410
	8-20	-27,2 ± 10,11	2772,4 ± 786,30	0,8852
10	0-10	-13,3 ± 3,73	1588,3 ± 232,63	0,8478
	10-40	-20,3 ± 0,81	2127,4 ± 66,86	0,9984

Si se comparan los valores de viscosidad, índice kappa y blancura correspondientes al pH = 2,5 (exp. 7-14) de la Tabla 9-I, se observa que ni el índice kappa ni la blancura varían significativamente para consumos de ozono por encima del 8%, sin embargo la viscosidad sigue disminuyendo. Para consumos de ozono del 3% s.p.s. ya se obtiene un índice kappa bastante bajo y una blancura muy superior a la pasta inicial y a consumos de ozono inferiores al 3%, y las variaciones de viscosidad son aceptables. Se puede sugerir que para la obtención de buenos resultados de las propiedades de la pasta, el consumo óptimo de ozono a baja consistencia (0,5% s.p.s.) se sitúa entre el 3 y 8% s.p.s., siempre y cuando se realice a pH 2,5.

Estudio cinético

Mediante los datos de la Tabla 9-I y resolviendo las ecuaciones 9-1, 9-3 y 9-5 (indicadas en la sección de Materiales y Métodos) se obtienen las constantes cinéticas de deslignificación (k_L), de degradación de la celulosa (k_{DP}) y de eliminación de cromóforos ($k_{(k/s)}$), que se

muestran en la Tabla 9-IV, junto con los valores de selectividad calculada a partir de la ecuación 9-7. Dichos resultados aparecen representados en función del pH en la Figura 9-6.

Tabla 9-IV

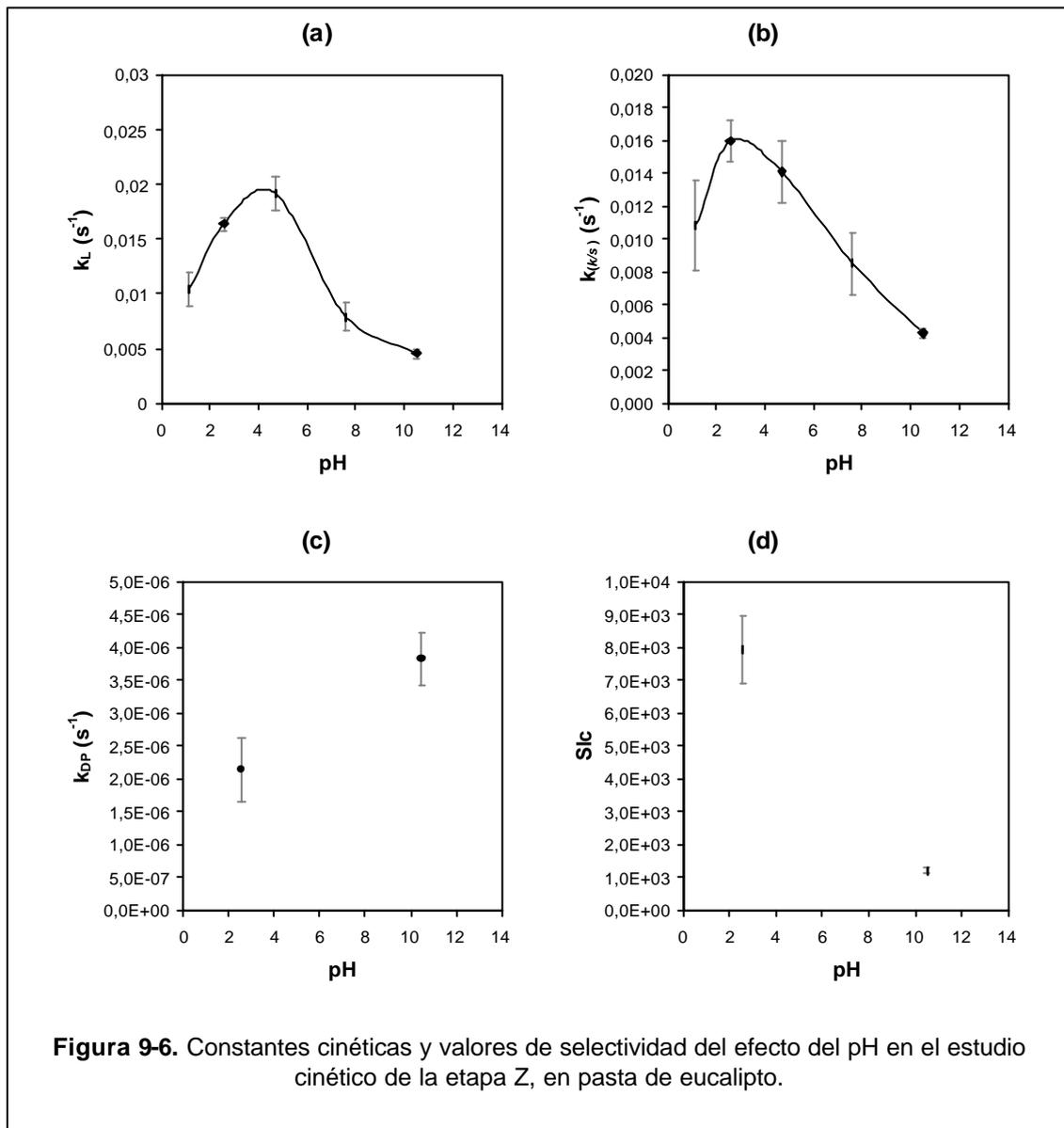
Constantes cinéticas de deslignificación, de degradación de la celulosa y de eliminación de cromóforos, y valores de selectividad del estudio del efecto del pH en la cinética de la etapa Z, en pasta de eucalipto

pH	1,2	2,5	4,7	7,6	10,5
(IK) _z	1,14 ±0,26	1,23 ±0,05	1,36 ±0,12	0,94 ±0,36	0,78 ±0,76
k _L (s ⁻¹)	0,0105 ±0,0015	0,0164 ±0,0006	0,0192 ±0,0015	0,0079 ±0,0013	0,0046 ±0,0004
r	0,9907	0,9991	0,9968	0,9913	0,9939
k _{DP} (s ⁻¹)	-	2,1373 E-06 ±0,4801 E-06	-	-	3,8237 E-06 ±0,3979 E-06
r	-	0,9283	-	-	0,9720
k _(k/s) (s ⁻¹)	0,0108 ±0,0028	0,0160 ±0,0012	0,0141 ±0,0019	0,0085 ±0,0019	0,0043 ±0,0003
r	0,9734	0,9958	0,9914	0,9831	0,9976
Slc	-	7,9305 E+03 ±1,0458 E+03	-	-	1,2039 E+03 ±0,0940 E+03

La constante de deslignificación (k_L) (Figura 9-6(a)) aumenta hasta un pH, a partir del cual disminuye considerablemente. Esto significa que a $\text{pH} > 4$, la deslignificación es más lenta, indicando que el ozono es menos efectivo. Por tanto, si se quiere tener una rápida y efectiva deslignificación es conveniente trabajar a pH entre 2 y 4. MELO *et al.* (1997) trataron lignina klason con ozono y observaron que las constantes cinéticas obtenidas a pH 2 y 4 eran similares, manifestándose una tendencia a ser ligeramente superior a pH 4 a temperaturas entre 20 y 30°C. En el caso de la constante cinética de eliminación de cromóforos ($k_{(k/s)}$) (Figura 9-6(b)) se observa una tendencia similar a la k_L : aumenta con el pH, pero disminuye considerablemente a partir de un pH de 4 aproximadamente. Sin embargo, el máximo se halla a pH 2,5, lo cual significa que la máxima velocidad de eliminación de cromóforos, y por tanto de incremento de blancura, se produce a 2,5. Por consiguiente, para obtener una óptima deslignificación y eliminación de cromóforos, el pH idóneo parece ser el de 2,5.

La constante cinética de degradación de la celulosa (k_{DP}) (Figura 9-6(c)) para un pH del 2,5 es casi dos veces menor que la correspondiente a pH 10. Esto significa que durante el blanqueo con ozono a pH alcalinos, la celulosa es degradada más rápidamente,

confirmando que el ozono, en condiciones alcalinas, es menos selectivo que en condiciones ácidas. Y esto también se corrobora con el valor de selectividad, que a pH 2,5 es 6 veces superior al obtenido a pH 10 (Figura 9-6(d)).



Así pues, puede considerarse que las mejores condiciones para el blanqueo con ozono se dan a pH ácidos, y en concreto a pH 2,5, puesto que a pH alcalinos se produce un incremento importante de la degradación de la celulosa y una menor deslignificación y eliminación de cromóforos. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores

en sus investigaciones del blanqueo con ozono (LINDHOLM 1990; JACOBSON *et al.* 1991; LIEBERGOTT *et al.* 1992).

Como ya se ha comentado, algunos autores atribuyen la elevada degradación de la celulosa durante el blanqueo con ozono, a los radicales $^{\circ}\text{OH}$ cuya formación incrementa a medida que aumenta el pH. Si se asume el efecto perjudicial de los radicales $^{\circ}\text{OH}$, se observa que los resultados obtenidos hasta ahora concuerdan con lo expuesto por ERIKSSON *et al.* (1998), los cuales demostraron que la formación de estos radicales $^{\circ}\text{OH}$ incrementa de forma significativa a partir de un pH 3.

Efecto de la adición de ácido oxálico en la cinética del blanqueo con ozono sobre pasta de eucalipto

Todos los ensayos realizados en este apartado, se llevan a cabo a pH 2,5, por lo que la diferencia entre ellos radica en la cantidad de ácido oxálico que se aplica en cada blanqueo con ozono. Los resultados de los ensayos y determinaciones realizados sobre el efecto del ácido oxálico en la cinética de la etapa Z se presentan en la Tabla 9-V.

Efecto del ácido oxálico en el índice kappa

En la Figura 97 se muestra la variación del índice kappa con la dosis de ozono, para diferentes adiciones de ácido oxálico en la etapa Z. El índice kappa disminuye a medida que aumenta la dosis de ozono, mientras que a partir de dosis de ozono del 5% s.p.s., se estabiliza tal y como ocurría en el estudio del efecto del pH en la cinética del blanqueo con ozono, por lo que la posible explicación de esta estabilización ya ha sido dada en el apartado anterior. Incluso añadiendo ácido oxálico a la etapa Z, no se consigue eliminar del todo el contenido en lignina, corroborándose la existencia de una cierta cantidad de lignina no reactiva o inaccesible (L_{∞}) en las condiciones del blanqueo con ozono aplicadas.

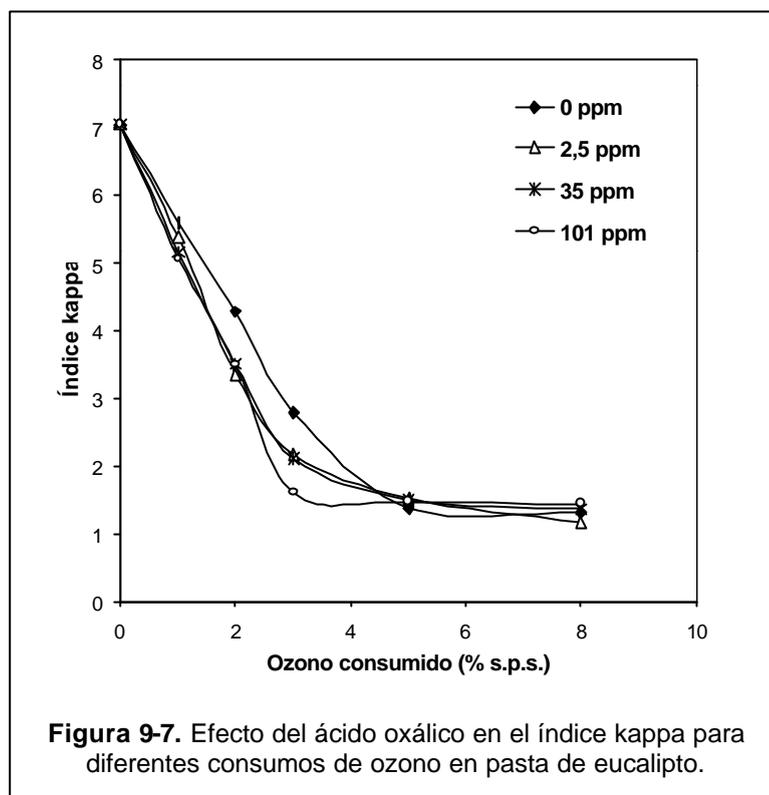
Se observa además, que al ir adicionando ácido oxálico se consigue eliminar lignina más rápidamente, llegando a este IK_{∞} con una menor dosis de ozono. Por ejemplo, para una dosis de ácido oxálico de 101 ppm y un consumo de ozono del 2%, la reducción del IK es alrededor del 50% respecto a la pasta inicial (0% dosis ozono), mientras que sin ácido oxálico es un 39% aproximadamente, y a dosis de ozono del 3% con ácido oxálico la reducción es del 77% y sin ácido oxálico es del 60%. Por tanto, para consumos de ozono inferiores al 5%, la adición de ácido oxálico facilita la deslignificación, mientras que a dosis superiores al 5%, el ácido oxálico no influye en la reducción del índice kappa, puesto que ya se ha llegado al IK_{∞} . Esta mayor reducción del índice kappa con la adición de ácido oxálico en la etapa Z coincide con los resultados obtenidos por KAMISHIMA *et al.* (1984).

Tabla 9-V

Experimentos realizados para el estudio del efecto de la adición de ácido oxálico en la cinética del blanqueo con ozono de pasta de eucalipto

Exp.	[Oxal] ^(*) (ppm)	Consumo ozono (%s.p.s.)	Tiempo (s)	Índice kappa	Blancura (% ISO)	Vis (mL/g)	DP
0	0	0	0	7,05	54,2	992	1489
1		1	20	5,60	58,7	881	1306
2		2	41	4,28	61,0	818	1204
3		3	68	2,80	69,5	755	1102
4		5	192	1,38	75,2	657	945
5		8	340	1,31	75,9	620	886
0	0,5	0	0	7,05	54,2	992	1489
6		1	16	5,76	59,3	-	-
7		2	38	3,85	64,6	-	-
8		3	63	2,39	70,6	766	1119
9		5	141	1,53	75,5	-	-
10		8	264	1,50	78,5	-	-
0	2,5	0	0	7,05	54,2	992	1489
11		1	16	5,38	59,0	953	1425
12		2	35	3,35	64,1	885	1313
13		3	67	2,18	72,2	778	1139
14		5	135	1,52	77,4	679	980
15		8	269	1,17	79,3	675	973
0	5,4	0	0	7,05	54,2	992	1489
16		1	17	4,93	60,4	-	-
17		2	37	3,49	64,6	-	-
18		3	60	2,15	72,0	780	1142
19		5	137	1,51	77,7	-	-
20		8	274	1,33	78,7	-	-
0	35	0	0	7,05	54,2	992	1489
21		1	16	5,17	58,7	974	1460
22		2	35	3,51	63,9	895	1329
23		3	61	2,11	73,0	831	1225
24		5	141	1,50	77,1	725	1053
25		8	266	1,36	78,6	689	996
0	101	0	0	7,05	54,2	992	1489
26		1	17	5,07	60,8	979	1468
27		2	35	3,50	65,9	905	1346
28		3	62	1,61	73,0	857	1267
29		5	142	1,47	77,3	759	1108
30		8	273	1,45	79,1	698	1010
0	187	0	0	7,05	54,2	992	1489
31		1	16	5,81	59,6	989	1484
32		2	35	3,73	64,4	937	1398
33		3	61	1,93	73,2	873	1293
34		5	129	1,08	78,4	756	1103
35		8	257	1,32	79,7	699	1012

(*) Dosis de ácido oxálico añadido.



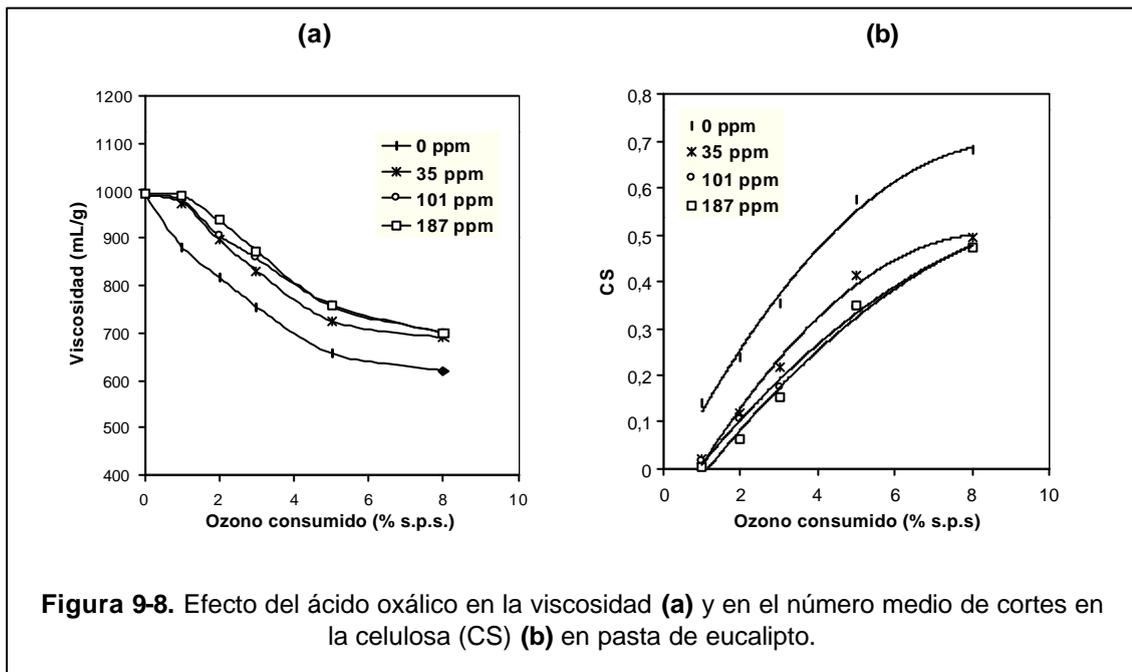
Efecto del ácido oxálico en la viscosidad

La influencia de la adición de ácido oxálico en la viscosidad para diferentes consumos de ozono se muestra en la Figura 9-8(a). La viscosidad disminuye a medida que aumenta la dosis de ozono, independientemente de que se adicione o no ácido oxálico. Sin embargo, se observa que para una determinada dosis de ozono, el porcentaje de disminución de la viscosidad se reduce a medida que se aplica ácido oxálico. Por ejemplo, para un consumo de ozono del 5% s.p.s., la viscosidad es un 10% mayor con la adición de 35 ppm y un 15% mayor con 101 ppm, comparada con la viscosidad a 0 ppm. Esto significa que sin ácido oxálico se produce una porcentaje de degradación de celulosa del 44% mayor que con 101 ppm de ácido oxálico. Se puede pues corroborar un efecto positivo en la viscosidad cuando se adiciona ácido oxálico durante el blanqueo con ozono, y este efecto parece ser más significativo que el propio obtenido en el índice kappa.

Como ya se ha comentado en el Capítulo 5, otra manera de evaluar la degradación de la celulosa es mediante el número medio de cortes que se producen en la cadena celulósica cuyo valor puede calcularse a partir de la siguiente expresión (LINDHOLM *et al.* 1990; BOUCHARD *et al.*, 2000):

$$CS = \frac{DP_0 - DP}{DP} \tag{Ec. 9-9}$$

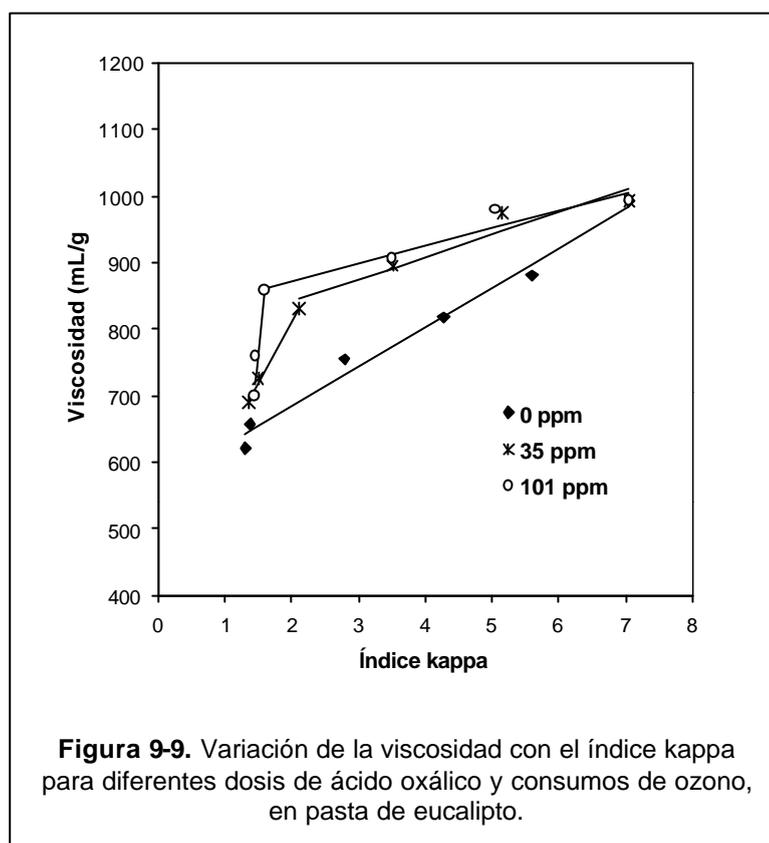
Donde DP_0 y DP son los grados de polimerización calculados a partir de los valores de la viscosidad (Ec. 9-4) antes y después de la etapa de ozono, respectivamente. La aplicación de esta fórmula a un polímero altamente disperso como es el agregado de celulosa y hemicelulosas es un procedimiento aproximado, pero puede utilizarse para calcular el número total de cortes que ha sufrido la celulosa durante el blanqueo. Los resultados se muestran en la Figura 9-8(b), y como puede observarse, el incremento del consumo de ozono da lugar a un mayor número de cortes en la cadena de celulosa y por consiguiente, a una mayor despolimerización de la misma. Sin embargo, hay una clara diferencia cuando se aplica el ácido oxálico, que da lugar a un menor número de cortes en la cadena de celulosa para una misma dosis de ozono. Por tanto, la utilización de ácido oxálico permite una menor degradación de la pasta, puesto que produce un menor número de cortes en las cadenas celulósicas.



Selectividad: índice kappa vs viscosidad

En la Figura 9-9 se muestra la variación de la viscosidad frente al índice kappa, lo que representa la selectividad del proceso. Para los casos en que se adiciona ácido oxálico, esta variación resulta ser lineal hasta una determinada dosis de ozono (3% s.p.s.), a partir de la cual, la viscosidad disminuye rápidamente mientras que el índice kappa permanece prácticamente invariable (IK_{∞}). Por tanto, a partir de una dosis de ozono, parece existir una

lignina de difícil acceso, de manera que el ozono o los radicales formados de su descomposición, degradan más la celulosa al no reaccionar con la lignina, disminuyendo así la viscosidad de la pasta.



Análogamente a lo que ocurría en el estudio del efecto del pH, estas series de datos pueden ajustarse linealmente a dos rectas con nivel de confianza del 95%, cuyos datos se muestran en la Tabla 9-VI, y algunas de ellas están representadas en la Figura 9-9. Las pendientes para los tramos correspondientes a dosis de ozono de 0 a 3% para una misma serie de datos, son inferiores que las correspondientes a dosis superiores al 3%, corroborando la elevada degradación que se produce, y por tanto, la gran pérdida de selectividad, ya que una ligera variación en el índice kappa supone una gran disminución de la viscosidad de la pasta. Por consiguiente, a partir de estas dosis de ozono, o bien cuando se ha llegado al IK_{∞} , no es conveniente seguir blanqueando con ozono puesto que lo único que se consigue es degradar la celulosa.

Lo más interesante es que cuanto mayor es la dosis de oxálico aplicada en la etapa Z, menor es la pendiente obtenida en los primeros tramos del ajuste (dosis de ozono entre 0 y 3%). Así, la pendiente para concentraciones de ácido oxálico de 187 ppm (24,0) es casi un 60% menor que la correspondiente a 0 ppm (59,6). De manera que, para una misma dosis

de ozono consumida, al añadir ácido oxálico puede obtenerse un índice kappa ligeramente inferior y una viscosidad mayor, por lo que el proceso se hace más selectivo cuando el ácido oxálico está presente.

Tabla 9-VI

Relación viscosidad e índice kappa del estudio cinético del efecto de la adición de ácido oxálico en la etapa Z de pasta de eucalipto

[Oxal] ^(*) (ppm)	Consumo ozono (% s.p.s.)	Viscosidad (mL/g) = a · (I. kappa) + b		
		a	b	r
0	0-8	59,6 ±3,76	564,5 ±16,14	0,9922
2,5	0-3	41,6 ±8,81	715,2 ±42,86	0,9579
	3-8	108,2 ±35,13	535,0 ±58,90	0,9511
35	0-3	33,6 ±6,80	773,3 ±32,81	0,9614
	3-8	183,8 ±12,50	443,6 ±21,13	0,9977
101	0-3	26,5 ±5,35	819,3 ±25,39	0,9616
	3-8	913,6 ±248,71	-607,6 ±375,78	0,9649
187	0-3	24,0 ±4,34	836,8 ±21,84	0,9687
	3-8	164,6 ±114,58	538,6 ±170,40	0,8207

(*) Concentración de oxálico adicionado.

Efecto del ácido oxálico en la blancura

La Figura 9-10(a) muestra la variación de la blancura respecto al índice kappa, para diferentes dosis de ozono y de ácido oxálico. La blancura aumenta a medida que el índice kappa disminuye, y de nuevo existe una relación lineal entre ambas propiedades, independientemente de la dosis de ozono consumida y de la concentración de ácido oxálico aplicada. La recta de ajuste con un nivel de confianza del 95% es:

$$\text{Blancura (\% ISO)} = (-4,1 \pm 0,30) \text{ índice kappa} + (81,9 \pm 1,22) \quad \text{Ec. 9-10}$$

$$r = 0,9785$$

En la Figura 9-10(b) se han representado los valores de viscosidad respecto a los de blancura, para diferentes dosis de ozono y concentraciones de ácido oxálico. A medida que aumenta la blancura, la viscosidad disminuye independientemente de que se haya o no aplicado ácido oxálico. De hecho, el comportamiento es similar al observado entre la viscosidad y el índice kappa, de manera que cuando se supera un determinado valor de blancura, al ir aumentando la dosis de ozono se produce una brusca caída de la viscosidad,

lo que se hace más evidente a medida que se aplica ácido oxálico. De nuevo se han realizado ajustes mediante rectas de regresión con un nivel de confianza del 95%, cuyos valores se muestran en la Tabla 9-VII. A partir de una dosis de 35 ppm de ácido oxálico, los ajustes en las series de datos se deben dividir en dos tramos, puesto que se va haciendo más evidente el valor de blancura a partir del cual la viscosidad disminuye drásticamente para obtener ligeros incrementos en la blancura.

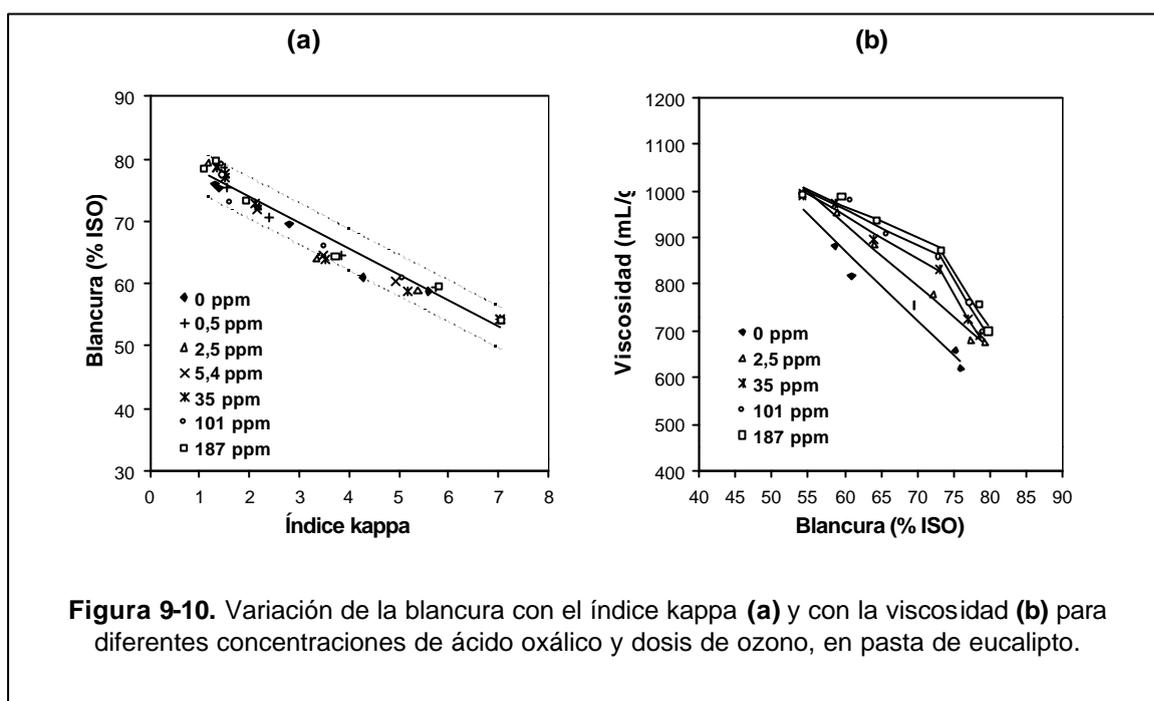


Tabla 9-VII

Relación viscosidad y blancura del estudio cinético del efecto de la adición de ácido oxálico en la etapa Z de pasta de eucalipto

[Oxal] ^(*) (ppm)	Consumo ozono (% s.p.s.)	Viscosidad (mL/g) = a · Blancura (%ISO) + b		
		a	b	r
0	0-8	-15,1 ±1,50	1779,9 ±99,37	0,9808
2,5	0-8	-13,4 ±0,65	1732,9 ±44,71	0,9953
35	0-3	-9,1 ±1,18	1489,9 ±73,81	0,9837
	3-8	-25,5 ±0,39	2688,1 ±29,85	0,9999
101	0-3	-7,7 ±1,52	1422,3 ±97,25	0,9631
	3-8	-25,5 ±2,30	2724,1 ±175,95	0,9960
187	0-3	-6,7 ±1,23	1369,2 ±77,65	0,9681
	3-8	-25,6 ±3,78	2751,5 ±291,72	0,9893

(*) Concentración de oxálico adicionado.

A medida que se aplica ácido oxálico, se disminuye la pendiente de degradación de la celulosa respecto a la blancura, y esto significa que se pueden obtener mayores blancuras para una misma viscosidad, corroborando así el efecto positivo del ácido oxálico en la etapa Z.

Estudio cinético

Mediante los datos de la Tabla 9-V y resolviendo las ecuaciones 9-1, 9-3 y 9-5 se obtienen las constantes cinéticas de deslignificación (k_L), de degradación de la celulosa (k_{DP}) y de eliminación de grupos cromóforos ($k_{(k/s)}$), que se muestran en Tabla 9-VIII, junto con los valores de selectividad calculada a partir de la ecuación 9-7. Estos resultados se representan en la Figura 9-11, en función de la concentración de ácido oxálico aplicada.

Tabla 9-VIII

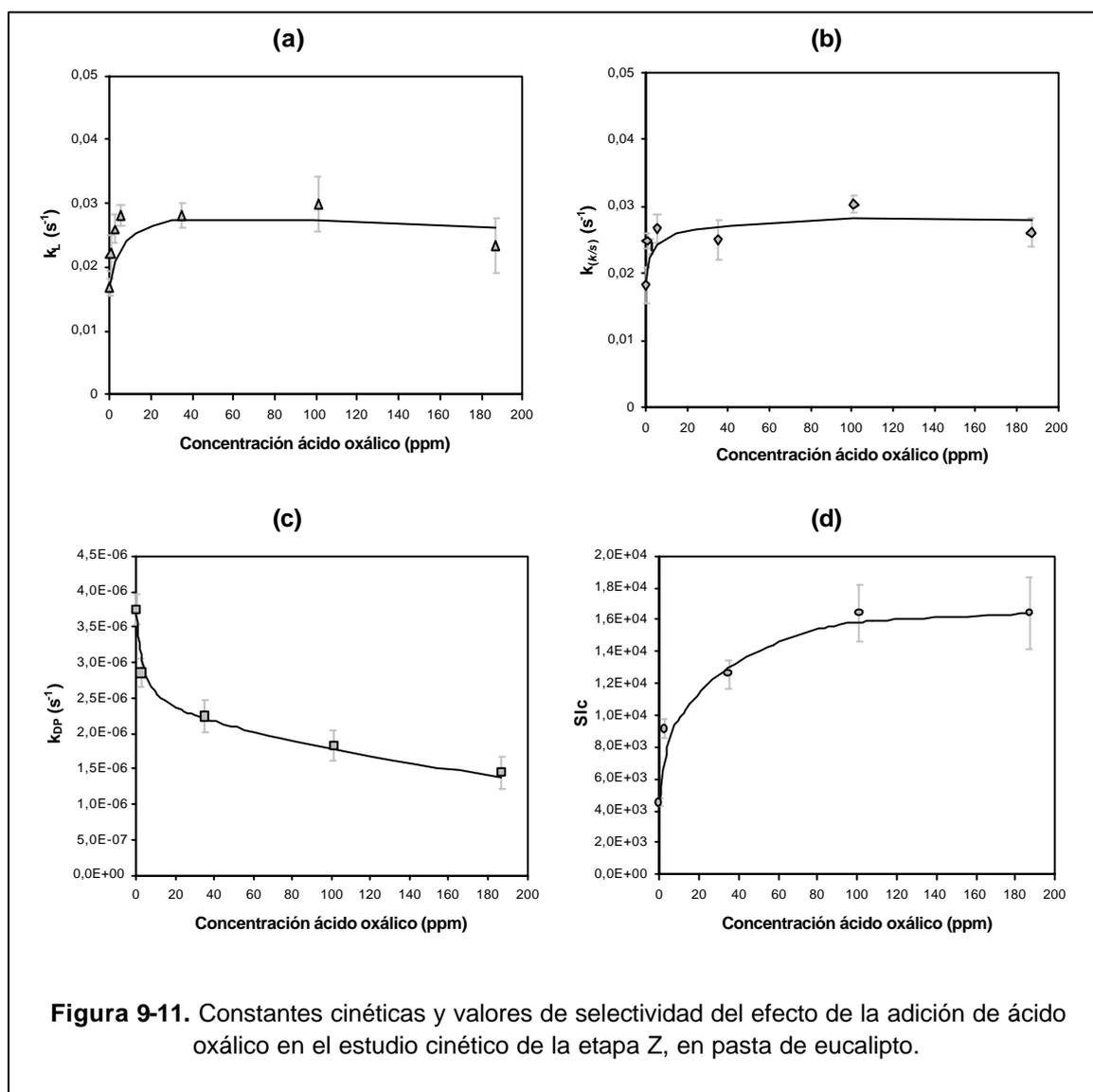
Constantes cinéticas de deslignificación, de degradación de la celulosa y de eliminación de cromóforos, y valores de selectividad del estudio del efecto del ácido oxálico en la cinética de la etapa Z, en pasta de eucalipto

[Oxal][*] (ppm)	0	0,5	2,5	5,4	35	101	187
(IK)_z	1,20 ±0,16	1,33 ±0,05	1,21 ±0,16	1,32 ±0,11	1,32 ±0,12	1,29 ±0,26	0,98 ±0,38
k_L (s⁻¹)	0,0168 ±0,0013	0,0222 ±0,0027	0,0259 ±0,0022	0,0281 ±0,0017	0,0281 ±0,0019	0,0299 ±0,0044	0,0234 ±0,0043
r	0,9972	0,9938	0,9969	0,9984	0,9980	0,9904	0,9866
k_{DP} (s⁻¹)	3,748 E-06 ±0,223 E-06	-	2,852 E-06 ±0,207 E-06	-	2,242 E-06 ±0,236 E-06	1,836 E-06 ±0,219 E-06	1,451 E-06 ±0,232 E-06
r	0,9898	-	0,9266	-	0,9744	0,9658	0,9452
k_(k/s) (s⁻¹)	0,0183 ±0,0027	0,0248 ±0,0012	0,0241 ±0,0012	0,0267 ±0,0021	0,0250 ±0,0029	0,0303 ±0,0012	0,0261 ±0,0022
r	0,9894	0,9990	0,9989	0,9972	0,9941	0,9992	0,9970
Slc	4,487 E+03 ±0,250 E+03	-	9,129 E+03 ±0,583 E+03	-	1,260 E+04 ±0,089 E+04	1,644 E+04 ±0,177 E+04	1,642 E+04 ±0,229 E+04

* concentraciones adicionadas de ácido oxálico

La constante de deslignificación (k_L) aumenta rápidamente con bajas dosis de ácido oxálico, para después estabilizarse a partir de una concentración de 5,4 ppm (Figura 9-11(a)). Lo mismo ocurre con la constante cinética de eliminación de cromóforos ($k_{(k/s)}$) (Figura 9-11(b)). Por tanto, para dosis de ácido oxálico $\leq 5,4$ ppm, la cinética de eliminación de cromóforos

aumenta rápidamente y luego se estabiliza, de manera que aun adicionando 37 veces más de ácido oxálico, no afecta a $k_{k/s}$ ni tampoco a k_L . Por consiguiente, aplicando pequeñas dosis de ácido oxálico ($\leq 5,4$ ppm) en el blanqueo con ozono, se incrementan las cinéticas de deslignificación y de eliminación de cromóforos, con lo que se consigue eliminar lignina e incrementar la blancura más rápidamente. Además, no es necesario añadir más de 5,4 ppm de ácido oxálico ya que no se consigue un beneficio adicional.



En cuanto a la constante cinética k_{OP} se observa como, a diferencia de las anteriores, disminuye a medida que aumenta la dosis de ácido oxálico, lo cual significa que la degradación de la celulosa se hace más lenta (Figura 9-11(c)). También se produce una rápida disminución para concentraciones bajas de ácido oxálico, para luego seguir

disminuyendo pero de una forma más suave, no pareciendo tener tendencia a estabilizarse. Por tanto, se confirma el efecto protector del ácido oxálico puesto que a medida que se añade a la etapa Z, se consigue reducir la velocidad de degradación de la celulosa.

La selectividad del proceso para diferentes dosis de ácido oxálico se muestra en la Figura 9-11(d), y como puede observarse, ésta aumenta a medida que se adiciona ácido oxálico, aunque a partir de dosis de 100 ppm se estabiliza.

Mediante este estudio cinético se corrobora el efecto positivo del ácido oxálico en el blanqueo con ozono, puesto que incrementa la velocidad de deslignificación y de eliminación de cromóforos, al mismo tiempo que reduce la de degradación de celulosa. Por alguna razón, el ácido oxálico parece ejercer un efecto catalizador de las reacciones de deslignificación y un efecto retardador de las reacciones que participan en la degradación de la celulosa. Con este estudio de cinética, y con los posteriores estudios presentados en los siguientes capítulos, se pretende averiguar cual es el comportamiento del ácido oxálico en el blanqueo con ozono y el porqué de su efecto beneficioso.

Efecto del pretratamiento enzimático con xilanasa en la cinética del blanqueo con ozono sobre pasta de eucalipto

En la Tabla 9-IX se muestran los valores de índice kappa, viscosidad y blancura para las pastas cruda, O y XO. Con la pasta XO se obtiene mayor viscosidad y deslignificación que con la pasta O, de manera que cuando se aplica un pretratamiento enzimático, además de obtener una mayor viscosidad, la deslignificación es alrededor del 10% superior, lo que da lugar a la posibilidad de reducir reactivos en las posteriores etapas de blanqueo, como ya ha sido comentado en el Capítulo 8.

Tabla 9-IX

Propiedades de la pasta cruda y las pastas O y XO del estudio del efecto de la etapa X en la cinética del estadio Z, en pasta de eucalipto

Pasta	Pasta cruda	O	XO
Indice kappa	12,5	7,1	6,5
Viscosidad (mL/g)	1062	880	952
Blancura (% ISO)	35,3	55	55,6

Además de producir una mayor deslignificación, parece ser que el pretratamiento enzimático origina cambios en la morfología de las fibras. Pero, ¿cómo afecta el pretratamiento enzimático en el blanqueo con ozono?. Podría ser que estos cambios morfológicos

influyeran en la cinética de la etapa Z, es por ello que se realiza este estudio cinético. Los resultados de los ensayos y determinaciones realizados sobre el efecto del tratamiento X en la cinética de la etapa Z se presentan en Tabla 9-X.

Tabla 9-X

Experimentos realizados para el estudio del efecto del pretratamiento enzimático en la cinética del blanqueo con ozono de pasta de eucalipto

Pasta	Exp.	Consumo ozono (% s.p.s.)	Tiempo (s)	Índice kappa	Deslignificación (%)	Viscosidad (mL/g)	Blancura (% ISO)
O	0	0	0	7,05	-	880	55
	1	1	16	5,41	23,3	875	60,2
	2	2	35	4,17	40,9	845	64,4
	3	3	58	3,01	57,3	807	69,9
	4	5	133	2,19	68,9	772	76,5
	5	8	245	2,15	69,5	712	78,3
XO	6	0	0	6,47	-	952	55,6
	7	1	16	4,93	23,8	924	63,4
	8	2	34	3,50	45,9	901	66,7
	9	3	60	2,32	64,1	851	71,9
	10	5	132	1,45	77,6	794	79,6
	11	8	246	1,50	76,8	727	81

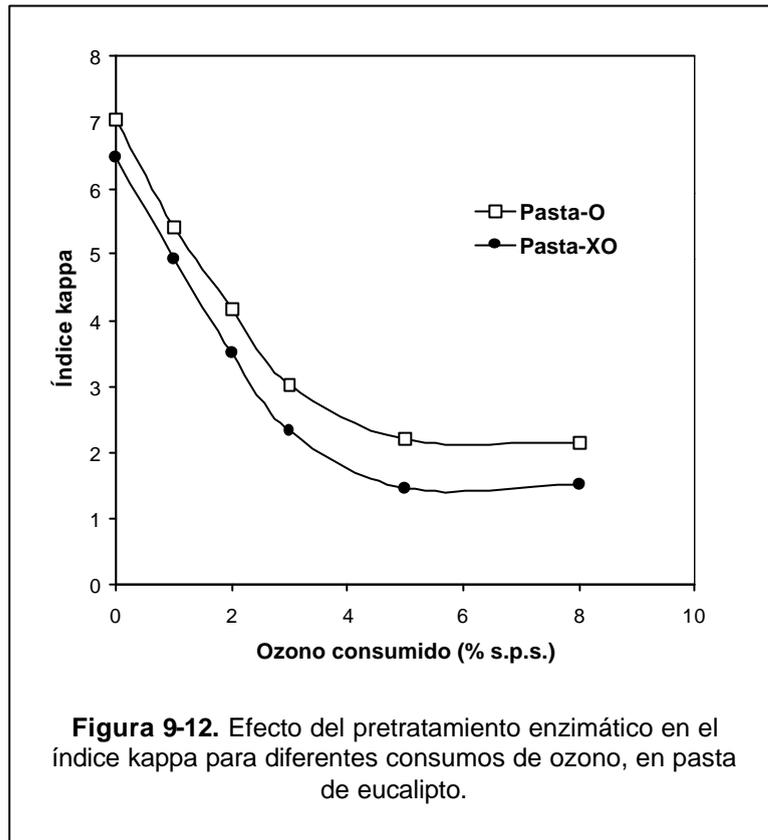
Efecto del tratamiento X en el índice kappa

La tendencia del índice kappa durante el blanqueo con ozono de la pasta O es similar a la de la pasta XO (Figura 9-12), de manera que disminuye cuando se incrementa la dosis de ozono y permanece constante por encima de un determinado valor de consumo de ozono (5% s.p.s.), a partir del cual ya no se produce prácticamente eliminación de lignina. En la pasta XO, el índice kappa mínimo que se obtiene es de 1,5 mientras que para la pasta O es de 2,2, por lo que se mantiene la diferencia que existe entre los índices kappa de las pastas iniciales antes del blanqueo con ozono (7,05 para pasta O y 6,47 para pasta XO), lo que significa que la aplicación de un tratamiento enzimático no supone una eliminación adicional de lignina durante el blanqueo con ozono.

Los resultados permiten deducir que el tratamiento con xilanasas consigue eliminar una porción de lignina que no se puede eliminar durante el blanqueo con ozono, ya que aun

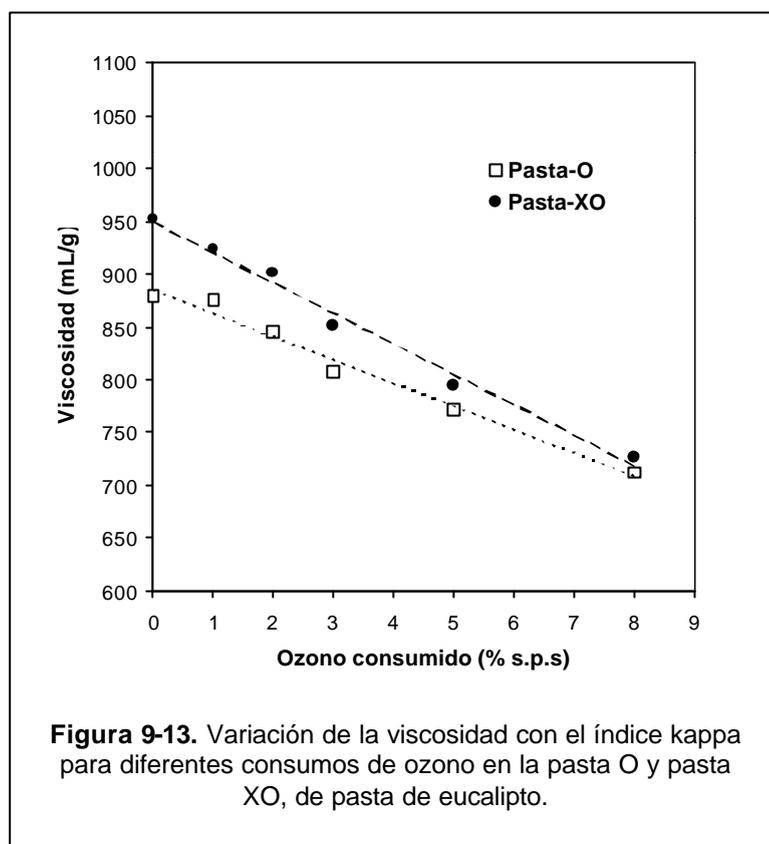
incrementando la dosis de ozono en la pasta O, no se llega al mismo IK_{∞} que se obtiene con la pasta XO (1,5).

Si el objetivo es obtener un cierto índice kappa, el tratamiento enzimático permitirá un ahorro en ozono como reactivo, ya que por ejemplo, para obtener un índice kappa de alrededor de 2, en la pasta O es necesario consumir 5% de ozono mientras que para la pasta XO sólo se necesita un 3% de ozono, suponiendo una ahorro del 40% de ozono consumido.



Efecto del tratamiento X en la viscosidad

La viscosidad inicial de la pasta XO (952 mL/g) es superior que la correspondiente a la pasta O (880 mL/g), y a medida que se aplica el ozono ambas viscosidades disminuyen (Figura 9-13), pero no lo hacen paralelamente, ya que finalmente, para una dosis de ozono del 8% s.p.s., las viscosidades de las dos pastas son similares (712 mL/g para pasta O y 727 mL/g para pasta XO) por lo que la pendiente de la recta de ajuste de la pasta XO es mayor que la correspondiente a la pasta O. Por consiguiente, la pérdida de viscosidad durante la etapa Z en la pasta XO es alrededor de un 20% mayor que en la pasta O.

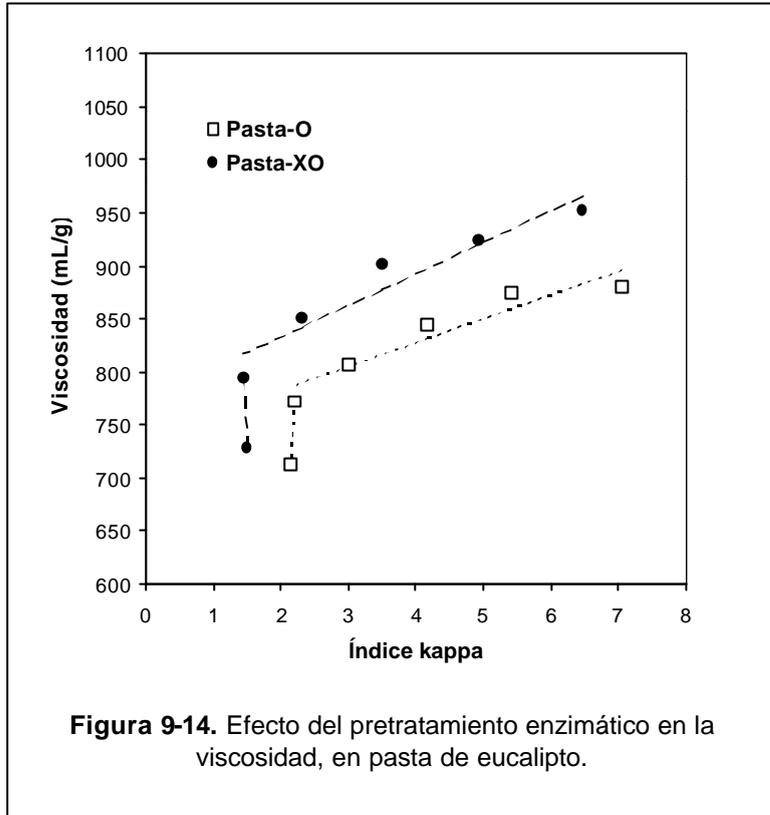


Esta despolimerización adicional puede ser debida al efecto de la propia enzima. Como se ha visto en el Capítulo 8 la xilanasas hidroliza las hemicelulosas, lo que da lugar a una viscosidad mayor. Para una mejor comprensión, se hace referencia al Capítulo 10 en el que se determina la composición de glucosa y xilosa después de los tratamientos enzimático (X), oxígeno (O) y ozono (Z). En este capítulo, se observa que la xilanasas altera la composición de hidratos de carbono después de la etapa de oxígeno de la pasta de eucalipto, incrementando la composición relativa de celulosa a expensas de la reducción del contenido en hemicelulosas. Sin embargo, después de la etapa de ozono, los porcentajes de glucosa y xilosa son similares para las pastas tratada y sin tratar enzimáticamente, siendo también similares los valores de viscosidad.

Selectividad: índice kappa vs viscosidad

La Figura 9-14 muestra la variación de la viscosidad con el índice kappa para ambas pastas (O y XO). A medida que disminuye el índice kappa, también lo hace la viscosidad. Sin embargo, para índices kappa superiores al IK_{∞} , como por ejemplo 3, se obtiene aproximadamente una viscosidad de 800 mL/g y 850 mL/g para la pasta O y pasta XO,

respectivamente. Se observa pues que para un mismo índice kappa, se puede obtener una mayor viscosidad cuando se aplica el tratamiento enzimático.



La variación de la viscosidad con el índice kappa es lineal, pero con dos pendientes diferenciadas en cada serie de datos. En ambos casos, se produce una fuerte disminución de la viscosidad para índices kappa alrededor de 2 en la pasta O y de 1,5 en la pasta XO. A fin de preservar las propiedades de resistencia de las fibras, la viscosidad se debe mantener por encima de un determinado valor como ya se ha comentado anteriormente. Por ello, no es conveniente intentar reducir el índice kappa mediante el blanqueo con ozono por debajo de los valores antes indicados para cada pasta, puesto que lo único que se consigue es disminuir la viscosidad de la pasta. Pero el pretratamiento enzimático antes de la etapa O sí que permite llegar a un IK_{∞} más bajo durante el blanqueo con ozono.

Para el primer tramo, la recta de ajuste con un nivel de confianza del 95%, para la pasta O es:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (22,5 \pm 4,53) \text{ índice kappa} + (737,5 \pm 21,26) \quad \text{Ec. 9-11}$$

$$r = 0,9443$$

Y para la pasta XO es:

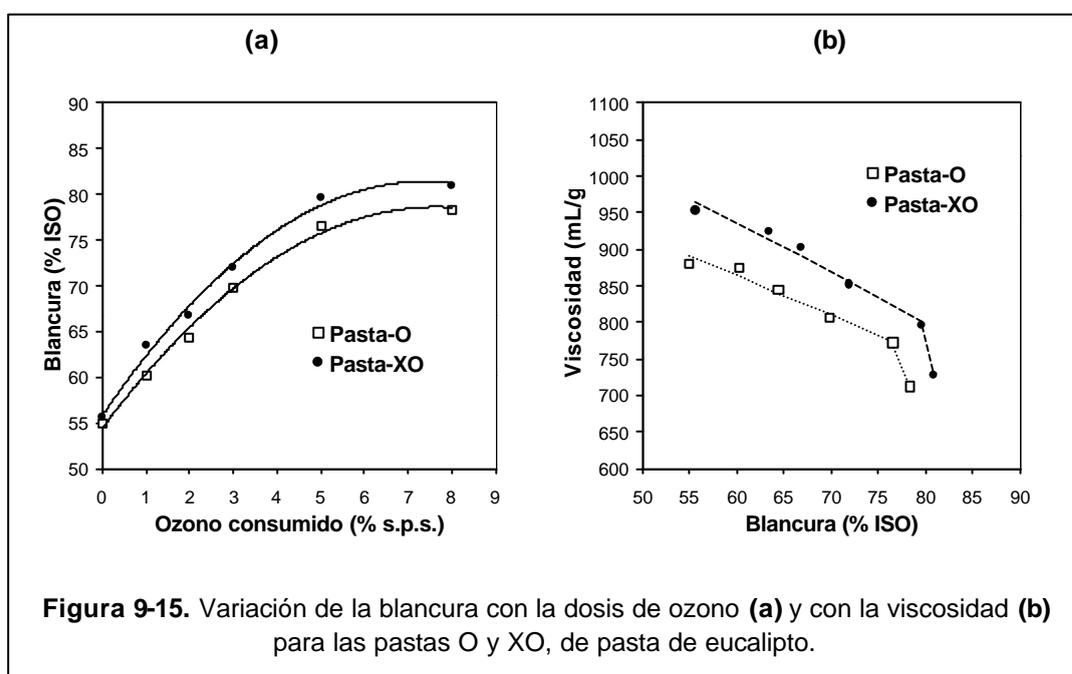
$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (29,8 \pm 5,25) \text{ índice kappa} + (773,2 \pm 21,78) \quad \text{Ec. 9-12}$$

$$r = 0,9564$$

Como puede observarse, la pendiente en la pasta XO es mayor que en la pasta O, lo que indicaría un proceso ligeramente selectivo. Sin embargo, no puede realizarse una afirmación segura si se tienen en cuenta los intervalos de confianza.

Efecto del tratamiento X en la blancura

La variación de la blancura con el consumo de ozono para las pastas XO y O se muestra en la Figura 9-15(a). La blancura inicial (antes del blanqueo con ozono) es similar en ambas pastas. Sin embargo, a medida que se aplica ozono, el incremento de blancura es mayor para la pasta XO que para la pasta O, de manera que cuando se aplica el tratamiento enzimático, para un mismo consumo de ozono, se obtienen alrededor de 3 unidades más de blancura, siendo la blancura final de 78,3% ISO y 81,0% ISO para la pasta O y pasta XO, respectivamente. Con esto se corrobora el efecto “potenciador” del blanqueo que ejerce el pretratamiento enzimático, el cual ha sido comentado en el Capítulo 8.



En la Figura 9-15(b) se muestra la relación entre la blancura y la viscosidad cuando se aumenta el consumo de ozono, para la pasta O y pasta XO. Ambas series tienen un comportamiento similar, de manera que a medida que aumenta la blancura, disminuye la viscosidad, y a partir de una cierta dosis de ozono (5% s.p.s.) se produce una fuerte reducción de la viscosidad para un ligero aumento de la blancura. Por ello se realiza un ajuste en dos tramos, siendo la ecuación de la recta con un nivel de confianza del 95%, para el primer tramo de la pasta O:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (-5,4 \pm 0,62) \text{ Blancura (\%ISO)} + (1187,8 \pm 40,40) \quad \text{Ec. 9-13}$$

$$r = 0,9811$$

Y para la pasta XO:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (-6,8 \pm 0,72) \text{ Blancura (\%ISO)} + (1345,2 \pm 49,01) \quad \text{Ec. 9-14}$$

$$r = 0,9837$$

Como puede observarse, la pendiente para la pasta XO es ligeramente mayor, lo que significa que para obtener un determinado incremento de blancura se produce una degradación ligeramente superior. Aun así, para una determinada viscosidad, como por ejemplo 850 mL/g, con la pasta XO se obtiene aproximadamente una blancura de 73% ISO (consumo de ozono del 3%) y con la pasta O de 63% ISO (consumo de ozono del 2%).

Estudio cinético

Mediante los datos de la Tabla 9-X y resolviendo las ecuaciones 9-1, 9-3 y 9-5 se obtienen las constantes cinéticas de deslignificación (k_L), de degradación de la celulosa (k_{DP}) y de eliminación de grupos cromóforos ($k_{(k/s)}$), que se muestran en Tabla 9-XI, junto con los valores de selectividad calculada a partir de la ecuación 9-7. Estos resultados se representan en la Figura 9-16.

Las constantes de deslignificación de ambas pastas XO y O son similares, por lo que realizar un tratamiento enzimático antes de la deslignificación con oxígeno no supone una mayor facilidad en la eliminación de lignina durante el blanqueo con ozono. Sin embargo, la constante de eliminación de cromóforos es superior en la pasta XO que en la pasta O, lo que indica que la fibra se blanquea más fácil y rápidamente cuando ha sido tratada enzimáticamente.

Tabla 9-XI

Constantes cinéticas de deslignificación, de degradación de la celulosa y de eliminación de cromóforos, y valores de selectividad del estudio del efecto del tratamiento enzimático en la cinética de la etapa Z, en pasta de eucalipto

Pasta	O	XO
$(IK)_{\infty}$	$2,07 \pm 0,08$	$1,37 \pm 0,11$
$k_L (s^{-1})$	$0,0261 \pm 0,0013$	$0,0258 \pm 0,0017$
r	0,9988	0,9982
$k_{DP} (s^{-1})$	$1,1711 E-06 \pm 0,1568 E-06$	$1,4754 E-06 \pm 0,0627 E-06$
r	0,9561	0,9945
$k_{(K/S)} (s^{-1})$	$0,0247 \pm 0,0009$	$0,0310 \pm 0,0035$
r	0,9994	0,9939
Slc	$2,2567 E+04 \pm 0,1845 E+04$	$1,7481 E+04 \pm 0,0764 E+04$

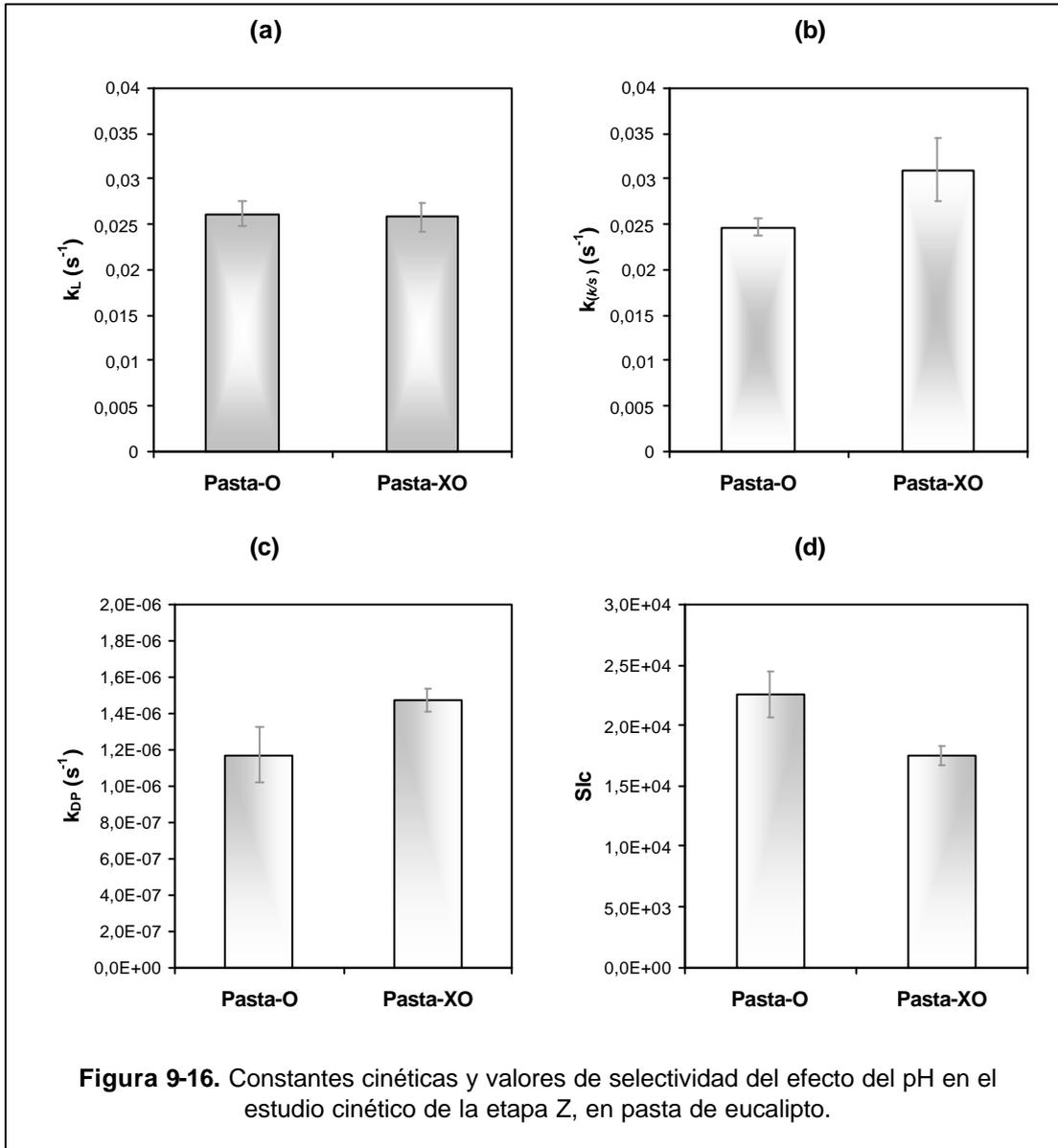
La constante cinética de despolimerización es mayor y la selectividad menor en el caso de la pasta XO, lo que significa una mayor rapidez de degradación de la celulosa. La xilanasa hidroliza las hemicelulosas, dando lugar a un contenido menor de xilosa y a una viscosidad mayor. Como se ha comentado anteriormente, ambas pastas poseen viscosidades iniciales diferentes siendo mayor la de la pasta XO, pero a medida que se blanquea con ozono, sus valores de viscosidad se aproximan, llegando a tener la misma viscosidad para valores elevados de consumos de ozono, y, como se detalla en el Capítulo 10, ambas poseen similares porcentajes de glucosa y xilosa.

En todo caso, este estudio cinético permite corroborar que el tratamiento enzimático tiene un efecto “potenciador” del blanqueo en posteriores estadios, puesto que permite obtener pastas con similares índices kappa y viscosidad, pero con mayor blancura. Además, se consigue eliminar una porción de lignina que no se puede eliminar durante el blanqueo con ozono, alcanzando un IK_{∞} más bajo.

Pasta de paja: Efecto del pretratamiento enzimático con xilanasa en la cinética del blanqueo con ozono. Comparación con pasta de eucalipto.

Con el fin de poder hacer una comparación entre pastas de naturaleza distinta, se ha realizado el mismo estudio cinético anterior (del efecto del pretratamiento enzimático) en

pasta de paja de trigo. Los resultados de los ensayos y determinaciones realizados sobre pasta de paja se presentan en la Tabla 9-XII.



Efecto del tratamiento X en las propiedades de la pasta de paja

Ambas pastas XO y O poseen prácticamente el mismo índice kappa, diferenciándose pues en la viscosidad y la blancura, que son superiores en la pasta XO.

La evolución del índice kappa respecto al consumo de ozono de las dos pastas de paja O y XO (Figura 917(a)) sigue un comportamiento similar e incluso ambas curvas llegan a solaparse, por lo que se intuye que el pretratamiento enzimático no tiene un efecto

significativo en la eliminación de la lignina durante el estadio Z en pasta de paja. En pasta de eucalipto (Figura 9-12) la disminución de lignina en ambas pastas es paralela, pero siempre se mantiene la diferencia de índice kappa, de manera que el IK_{∞} para la pasta XO es 1,5 y para la pasta O es 2, lo que indica que el tratamiento X ha eliminado una cierta cantidad de lignina que no es posible eliminar en la etapa Z. Esto no ocurre en la paja, ya que de hecho, la diferencia de índice kappa entre las pastas iniciales ya no es del todo significativa, probablemente porque el tratamiento X ha sido menos efectivo en esta pasta de paja.

Tabla 9-XII

Experimentos realizados para el estudio del efecto del pretratamiento enzimático en la cinética del blanqueo con ozono de pasta de paja

Pasta	Exp.	Consumo ozono (% s.p.s.)	Tiempo (s)	Índice kappa	Viscosidad (mL/g)	Blancura (% ISO)
O	0	0	0	5,35	891	54,1
	1	1	17	3,45	868	64,2
	2	2	34	1,96	832	68,6
	3	3	60	1,23	794	72,3
	4	5	130	1,00	761	75,1
	5	8	247	1,01	714	78,5
XO	6	0	0	5,06	962	56,0
	7	1	17	3,31	945	66,2
	8	2	34	2,01	918	72,0
	9	3	60	1,13	814	76,3
	10	5	133	1,10	774	77,8
	11	8	244	1,10	740	79,7

La viscosidad respecto al índice kappa se muestra en la Figura 9-17(b). En ambas pastas, a partir de una dosis de ozono del 2% s.p.s., se produce una degradación importante con una ligera variación en el índice kappa. Esto mismo ocurre en pasta de eucalipto, pero a partir de una dosis del 5%. Por lo que se puede observar, el valor de índice kappa es el que marca el momento de esta notable variación de la viscosidad. Así, cuando el IK está próximo al IK_{∞} , se hacen más rápidas las reacciones de degradación de la celulosa o bien, más lentas las de deslignificación. Para llegar a este IK_{∞} , es suficiente una dosis de ozono del 2-3% en paja, mientras que en eucalipto la dosis es del 5%, aunque también debe tenerse en cuenta que ambas pastas parten de diferentes índices kappa siendo mayor en la pasta de eucalipto. No obstante, para una dosis de ozono del 3%, el porcentaje de deslignificación en la pasta

XO de paja es de casi el 78% mientras que para pasta de eucalipto es del 64%, siendo del 78% para una dosis del 5% de ozono. Por tanto, el ozono parece ser más efectivo en la deslignificación de pasta de paja en comparación con pasta de eucalipto.

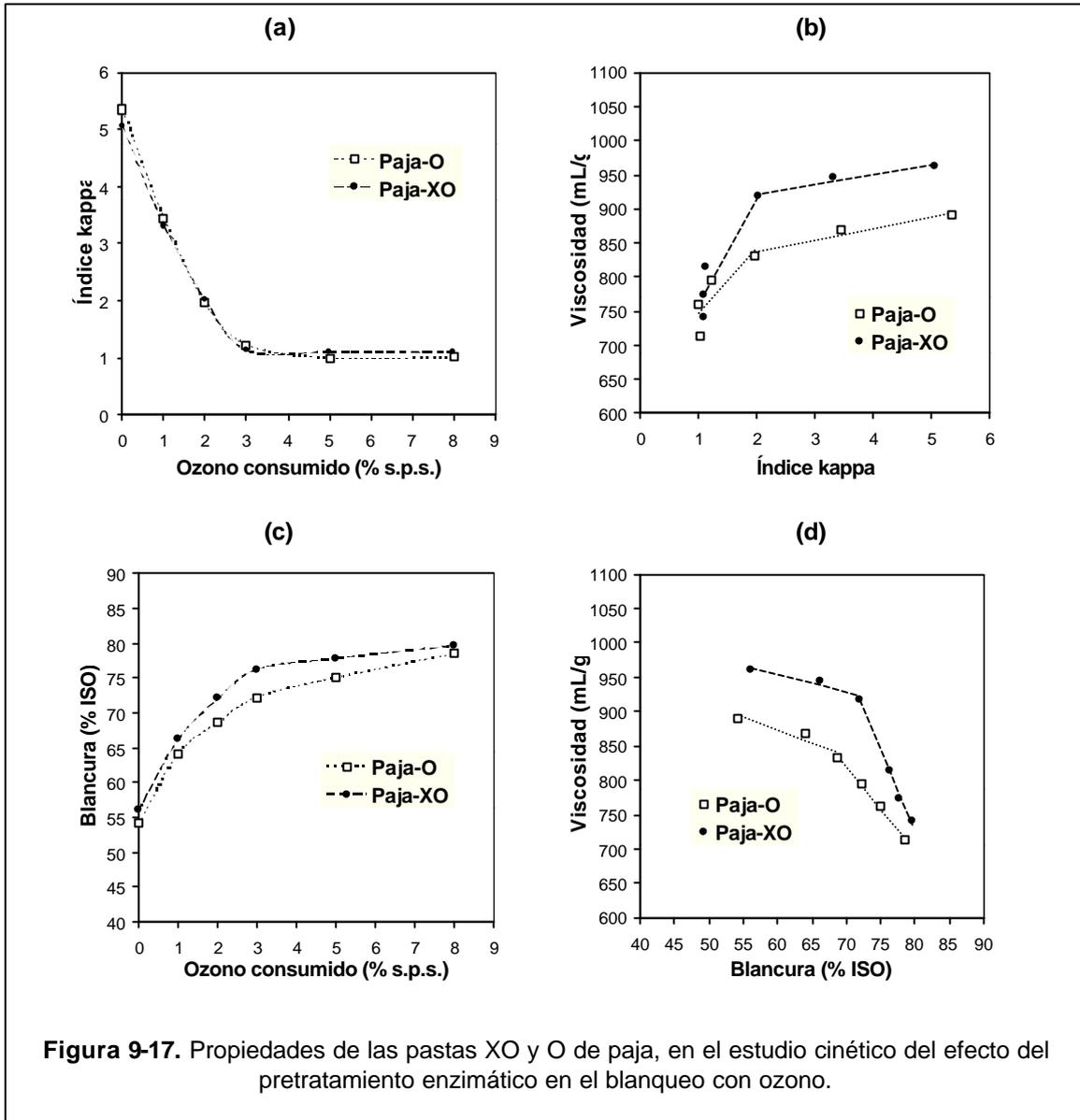


Figura 9-17. Propiedades de las pastas XO y O de paja, en el estudio cinético del efecto del pretratamiento enzimático en el blanqueo con ozono.

Las rectas de ajuste para un nivel de confianza del 95% (Figura 9-17(b)) para la pasta O de paja, son las siguientes:

- De 0-2% s.p.s. de ozono consumido:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (17,2 \pm 3,41) \text{ índice kappa} + (802,1 \pm 13,12) \tag{Ec. 9-15}$$

$$r = 0,9808$$

- De 2-8% s.p.s. de ozono consumido:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (94,7 \pm 40,53) \text{ índice kappa} + (652,2 \pm 55,03) \quad \text{Ec. 9-16}$$

$$r = 0,8554$$

Y para la pasta XO:

- De 0-2% s.p.s. de ozono consumido:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (14,2 \pm 3,10) \text{ índice kappa} + (892,7 \pm 11,40) \quad \text{Ec. 9-17}$$

$$r = 0,9769$$

- De 2-8% s.p.s. de ozono consumido:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (159,5 \pm 44,40) \text{ índice kappa} + (598,6 \pm 61,75) \quad \text{Ec. 9-18}$$

$$r = 0,9305$$

Los primeros tramos de ambas series poseen pendientes similares, indicando que el comportamiento en la degradación de la celulosa y en la eliminación de lignina es el mismo para las dos pastas hasta una dosis del 2% de ozono. A partir de esta dosis, la pendiente de la pasta XO es mayor que la de la pasta O, lo que indica una mayor degradación de la celulosa y una menor selectividad. Por consiguiente, en pasta de paja, el pretratamiento enzimático no tiene un efecto diferente en la etapa Z hasta dosis del 2%, pero a partir de esta dosis se produce una mayor degradación. Igualmente a lo que ocurre con la pasta de eucalipto, esto puede ser debido a una eliminación de xilanos durante el pretratamiento enzimático.

En cuanto a la blancura (Figura 9-17(c)) se observa que aumenta con la dosis de ozono, pero este aumento es más importante en la pasta XO para dosis de ozono entre 1 y 5%. En la Figura 9-17(d) se representa la viscosidad frente a la blancura de las dos pastas O y XO, para diferentes dosis de ozono. Cada serie de datos puede ajustarse a dos rectas con diferentes pendientes y con un nivel de confianza del 95%. Las rectas de ajuste para la pasta O son:

- De 0-2% s.p.s. de ozono consumido:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (-3,8 \pm 1,37) \text{ Blancura (\%ISO)} + (1097,2 \pm 85,55) \quad \text{Ec. 9-19}$$

$$r = 0,9395$$

- De 2-8% s.p.s. de ozono consumido:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (-11,9 \pm 0,59) \text{ Blancura (\%ISO)} + (1648,4 \pm 43,71) \quad \text{Ec. 9-20}$$

$$r = 0,9975$$

Y para la pasta XO:

- De 0-2% s.p.s. de ozono consumido:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (-2,6 \pm 0,77) \text{ Blancura (\%ISO)} + (1111,8 \pm 50,18) \quad \text{Ec. 9-21}$$

$$r = 0,9596$$

- De 2-8% s.p.s. de ozono consumido:

$$\text{Viscosidad (mL/g)} = (-23,7 \pm 0,91) \text{ Blancura (\%ISO)} + (2623,4 \pm 69,84) \quad \text{Ec. 9-22}$$

$$r = 0,9985$$

Para dosis de ozono menores al 2%, las pendientes son bastante similares siendo ligeramente inferior en el caso de la pasta XO, indicando que para una misma variación de viscosidad se obtiene un valor de blancura ligeramente superior. De hecho, para una blancura de 72% ISO, la viscosidad en la pasta XO es de 900 mL/g mientras que para la pasta O es de 790 mL/g. Por tanto, el tratamiento enzimático permite obtener blancuras similares con un mayor valor de viscosidad cuando las dosis de ozono son inferiores al 2%. A partir de esta dosis de ozono, la viscosidad en la pasta XO disminuye más rápidamente que en la pasta O para obtener similares incrementos de blancura, tal y como evidencian las pendientes obtenidas en los segundos tramos de ajuste de las series.

Estudio cinético en pasta de paja y comparación con pasta de eucalipto

Mediante los datos de la Tabla 9-XII y resolviendo las ecuaciones 9-1, 9-3 y 9-5 se obtienen las constantes cinéticas de deslignificación (k_L), de degradación de la celulosa (k_{DP}) y de eliminación de grupos cromóforos ($k_{(k/s)}$), que se muestran en Tabla 9-XIII, junto con los valores de selectividad calculada a partir de la ecuación 9-7. Estos resultados se representan en la Figura 9-18 comparados con los resultados obtenidos en el estudio cinético del pretratamiento enzimático en pasta de eucalipto (Tabla 9-XI).

No existen diferencias en la constante cinética de deslignificación (Figura 9-18(a)) entre las pastas O y XO, tanto en la pasta de paja como en la de eucalipto, lo cual significa que el tratamiento enzimático no supone una deslignificación más rápida durante el blanqueo con ozono. Sin embargo, sí que existe diferencia entre la k_L de la pasta de eucalipto y la pasta de paja, siendo superior en esta última, por lo que se deduce que la deslignificación es mayor y más rápida en la pasta de paja. Esto coincide con lo anteriormente comentado sobre que el porcentaje de deslignificación en la pasta de paja es mayor que en la de eucalipto para una dosis del 3% de ozono.

Tabla 9-XIII

Constantes cinéticas de deslignificación, de degradación de la celulosa y de eliminación de cromóforos, y valores de selectividad del estudio del efecto del tratamiento enzimático en la cinética de la etapa Z, en pasta de paja

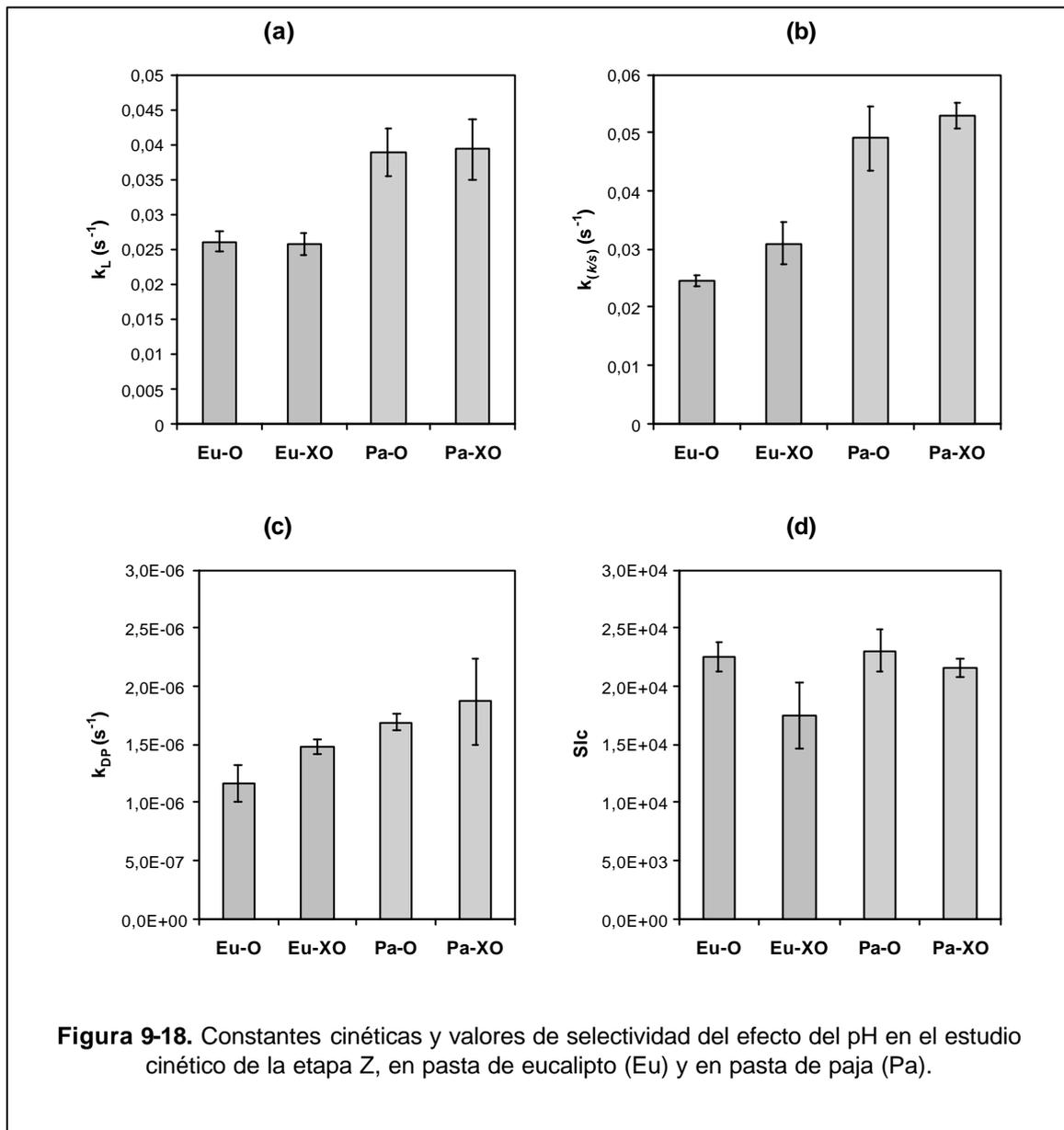
Pasta Paja	O	XO
(IK) _Z	0,93 ± 0,11	1,00 ± 0,13
k _L (s ⁻¹)	0,0389 ± 0,0034	0,0393 ± 0,0043
r	0,9966	0,9947
k _{DP} (s ⁻¹)	1,6913 E-06 ± 0,0651 E-06	1,8667 E-06 ± 0,3699 E-06
r	0,9956	0,9217
k _(k/s) (s ⁻¹)	0,0490 ± 0,0055	0,0528 ± 0,0022
r	0,9949	0,9993
Slc	2,3035 E+04 ± 0,1254 E+04	2,1605 E+04 ± 0,2821 E+04

Aunque las constantes k_L son las mismas entre las pastas XO y O, no ocurre lo mismo con la constante cinética de eliminación de cromóforos (Figura 9-18(b)). En la pasta de eucalipto, la $k_{(k/s)}$ de la pasta XO es claramente superior a la de la pasta O. En la pasta de paja, la diferencia no es tan clara, pero también parece evidenciarse. Esto significa que el tratamiento enzimático influye positivamente en la cinética de eliminación de cromóforos en el blanqueo con ozono, siendo más rápida y por tanto, permitiendo conseguir una mayor blancura para una misma dosis de ozono consumido. En este caso, también las constantes $k_{(k/s)}$ son superiores en la pasta de paja que en la pasta de eucalipto, indicando que este efecto positivo es mayor en la pasta de paja.

La constante de degradación de la celulosa (Figura 9-18(c)) es ligeramente superior en la pasta XO que en la pasta O, tanto en la pasta de eucalipto como en la de paja, siendo esta diferencia más clara en el caso de la pasta de eucalipto. Esto puede ser debido a una eliminación de xilanos durante el estadio X. La constante k_{DP} es ligeramente superior en la pasta de paja, por lo que la degradación de la celulosa es más rápida en dicha pasta.

Esta mayor degradación de celulosa y la no existencia de efecto en la eliminación de lignina, se traduce en una menor selectividad (Figura 9-18(d)) en la pasta XO tanto de eucalipto como de paja, aunque esta diferencia no es tan pronunciada en el caso de la paja. Incluso, las selectividades son del mismo orden entre ambos tipos de pasta.

En todo caso, se observa que el tratamiento enzimático tiene efectos similares durante el blanqueo con ozono, tanto en pasta de eucalipto como en pasta de paja, aunque en la pasta de eucalipto el IK_{∞} es inferior en la pasta XO que en la O, mientras que en la pasta de paja son similares.



CONCLUSIÓN

El objetivo de este capítulo ha sido evaluar la cinética de reacción del blanqueo con ozono a baja consistencia en pasta de eucalipto, estudiándose los efectos del pH, de la adición de ácido oxálico y del tratamiento enzimático (este último realizado también en pasta de paja) en la viscosidad, índice kappa y blancura, así como en la cinética de degradación de celulosa, de deslignificación y de eliminación de cromóforos, analizándose también la selectividad de los diferentes tratamientos.

Una primera conclusión clara es que existe una porción de lignina que es inaccesible o no reactiva en las condiciones estudiadas del blanqueo con ozono. A partir de un valor de índice kappa, que suele estar entre 1 y 2, si se sigue aumentando la dosis de ozono se produce una disminución drástica de la viscosidad mientras que el índice kappa prácticamente no varía. Algo parecido ocurre con la blancura, de manera que a partir de un cierto valor, se obtienen incrementos pequeños de blancura a expensas de reducciones importantes en la viscosidad. Por consiguiente, no es conveniente incrementar la dosis de ozono cuando se ha llegado a este contenido en lignina inaccesible.

Otra conclusión importante es que parece existir una relación lineal entre el índice kappa y la blancura, y que no depende ni de la dosis de ozono, ni del pH ni de la cantidad de ácido oxálico adicionada en la etapa Z.

El estudio cinético del efecto del pH en el blanqueo con ozono ha permitido corroborar que existe una influencia importante del pH. Las mayores reducciones de índice kappa se producen a pH 4,7 y las mayores constantes de deslignificación (k_d) se obtienen a pH entre 2 y 4. A pH ácidos se obtienen las blancuras más altas, siendo mayor la constante de eliminación de cromóforos ($K_{(k/s)}$) a pH entre 2 y 4, con su máximo a pH 2,5. La constante de degradación de la celulosa (k_{DP}) es dos veces menor a pH 2,5 que a pH 10, y la selectividad es 6 veces mayor a pH 2,5. Se puede concluir que el blanqueo con ozono es más selectivo a pH ácidos que a pH alcalinos. Incluso se puede sugerir que para la obtención de buenos resultados de las propiedades de la pasta, el consumo óptimo de ozono a baja consistencia se sitúa entre el 3 y el 8% s.p.s., siempre y cuando se realice a pH 2,5, ya que a pH alcalinos se necesita una mayor dosis de ozono para obtener similares resultados de índice kappa y blancura, pero a expensas de perder viscosidad en la pasta.

Si además de realizar el blanqueo con ozono a pH ácido se aplica ácido oxálico, el proceso se hace aún más selectivo. Para consumos de ozono inferiores al 5%, la adición de ácido oxálico facilita la deslignificación, mientras que a dosis superiores al 5%, el ácido oxálico no influye en la reducción del índice kappa, puesto que ya se ha llegado al IK_{∞} . Además, sin ácido oxálico se produce un porcentaje de degradación de celulosa del 44% mayor que con una adición de 100 ppm. De manera que, para una misma dosis de ozono consumida, al añadir ácido oxálico puede obtenerse un índice kappa ligeramente inferior y una viscosidad y blancura mayores. Incluso con pequeñas dosis de ácido oxálico (5,4 ppm) se

incrementan las cinéticas de deslignificación y de eliminación de grupos cromóforos, mientras que la cinética de degradación de celulosa sigue disminuyendo a medida que aumenta la dosis de oxálico. Por tanto, el ácido oxálico facilita la deslignificación de la pasta, disminuye la degradación de la celulosa y aumenta la eliminación de grupos cromóforos, haciendo más selectivo el proceso de blanqueo con ozono.

El pretratamiento enzimático antes de la deslignificación con oxígeno tiene un ligero efecto en las reacciones que se producen en el blanqueo con ozono. Tanto en pasta de eucalipto como en pasta de paja, el tratamiento X no supone una eliminación adicional de lignina durante el blanqueo con ozono, de hecho, las k_L son similares tanto en la pasta XO como en la pasta O. Sin embargo, sí que se observa que con el tratamiento X se ha conseguido eliminar una porción de lignina que no se conseguiría eliminar sin dicho tratamiento, ya que el IK_{∞} de la pasta XO es inferior al de la pasta O, en el caso de la pasta de eucalipto. La k_{DP} de la pasta XO es algo superior al de la pasta O, lo que puede ser debido a una eliminación de xilanos durante el estadio X. Sin embargo, la $k_{(k/s)}$ es superior para la pasta XO, lo que indica que la fibra se blanquea más fácil y rápidamente cuando ha sido tratada enzimáticamente. El estudio cinético del efecto del tratamiento X permite corroborar que este tratamiento tiene un efecto “potenciador” del blanqueo en posteriores estadios, puesto que permite obtener pastas con similares índices kappa y viscosidad, pero con mayor blancura.

La cinética del efecto del pretratamiento enzimático en el blanqueo con ozono, en pasta de eucalipto y en pasta de paja, sigue comportamientos similares, aunque la k_L y la $k_{(k/s)}$ son superiores en la pasta de paja, indicando que la deslignificación y la eliminación de cromóforos es más rápida y efectiva.

REFERENCIAS

- AXEGÅRD, P.; MOLDENIUS, S.; OLM, L. (1979). Basic chemical kinetic equations are useful for an understanding of pulping processes. *Svenk Papperstidning*, 5: 131-136.
- BACKLUND, B.; PARMING, A.M. (1987). Effects of inhomogeneities in bleaching studied by mathematical simulation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2: 76-82.
- BENNINGTON, C.P.J.; ZHANG, X-Z.; VAN HEININGEN, A.R.P. (1999). Effect of fibre-width distribution on ozone bleaching. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25(4): 124-129.
- BERGNOR-GIDNERT, E.; TOMANI, P.E.; DAHLMAN, O. (1998). Influence on pulp quality during the removal of hexenuronic acids. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 185-193.
- 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.

- BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; EK, M.; TELEMAN, A.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. (1996). Effects of pulping and bleaching on pulp carbohydrates and technical properties. *1996 International Pulp Bleaching Conference*. Washington, USA. Proceedings Book 1, p. 39-42.
- CHANDRANUPAP, P.; NGUYEN, K.L. (2000). Effect of pH on kinetics and bleaching efficiency of chlorine dioxide delignification. *Appita Journal*, 53(2): 108-110.
- CHAPMAN, A.A.; NGUYEN, K.L.; COOK, R.A. (1997). Effect of fibre properties on ozone bleaching of oxygen-delignified eucalypt kraft pulps at high consistency. *Appita Journal*, 50(3): 245-247.
- CHAPMAN, A.A.; NGUYEN, K.L.; COOK, R.A. (1998). Instantaneous effectiveness of ozone bleaching at high consistency. *Appita Journal*, 51(1): 57-61.
- CHAPMAN, A.A.; NGUYEN, K.L.; COOK, R.A. (1999). A model for the kinetics of ozone bleaching at high consistency. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25 (7): 263-267.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (1993). Ozone bleaching is the key to alternative bleaching technology. *International environmental Symposium*, 175-184.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (1994). Effect of ozone on pulp components application to bleaching of kraft pulps. *Holzforschung*, 48: 133-139.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (1995). Effect of hydroxyl radicals on cellulose and pulp and their occurrence during ozone bleaching. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Helsinki, Finland, Vol. I, p. 293-299.
- COGO, E.; ALBET, J.; MALMARY, G.; COSTE, C.; MOLINER, J. (1999). Effect of reaction medium on ozone mass transfer and applications to pulp bleaching. *Chemical Engineering Journal*, 73 (1): 23-28.
- DENCE, C.W.; REEVE, D.W. (1996). Pulp Bleaching. Principles and Practice. *TAPPI PRESS*, Atlanta, U.S.A.
- DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E.; MÅRTENS, H. (1998). Uronic acids and metals control. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 151-157.
- EK, M.; GIERER, J., JANSBO, K. (1989). Study on the selectivity of bleaching with oxygen-containing species. *Holzforschung*, 43 (6): 391-396.
- ERIKSSON, T.; GIERER, J. (1985). Studies on the ozonation of structural elements in residual kraft lignins. *Journal of Wood Chemical Technology*, 5 (1): 53-84.
- ERIKSSON, T.; REITBERGER, T. (1995). Formation of hydroxyl radicals from direct ozone reactions with pulp constituents. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. II, p. 349-354.
- 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, Vol. 1, p. 119-126.
- FUHRMANN, A.; MALINEN, R.; RAUTONEN, R.; ÁHUSALO, T.; SÅGFROS, P-E. (1995). Influence of ozonation parameters on delignification and cellulose degradation. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Helsinki, Finland, Vol I: 337-344.
- 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-Paper and timber*, 80(4): 243-248.
- GANDEK, T.P. (1998). Rate processes and uniformity in commercial high consistency ozone bleaching. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 127-137.
- GERMGÅRD U, SJÖGREN B. (1985). Ozone Prebleaching of a Modified-Cooked and Oxygen-Bleached Softwood Kraft Pulp. *Svenk Papperstidning*, 88 (15): R127-R132.
- 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.
- GIERER, J. (1995). The chemistry of TCF bleaching. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. I, p. 285-291.
- HSU, C.L.; HSIEH, J.S. (1987). Oxygen bleaching kinetics at ultra-low consistency. *Tappi Journal*, 107-111.
- IRIBARNE, J.; SCHROEDER, L.R. (1997). High-pressure oxygen delignification of kraft pulps. Part I: Kinetics. *Tappi Journal*, 80 (10): 241-250.
- JACOBSON, B.; LINDLAD, P-O.; NILVEBRANT, N-O. (1991). Lignin reactions affect the attack of ozone on carbohydrates. *International Pulp Bleaching Conference*. Stockholm, Vol. 2, p. 45-58.
- JOHANSSON, E.; LJUNGGREN, S. (1994). The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching, Part. 4. The reactivities of different lignin model compounds and the influence of metal ions on the rate of degradation. *J. Wood Chemistry and Technology*, 14 (4): 507-525.
- JOHANSSON, N.G.; CLARK, F.M.; FLETCHER, D.E. (1995). Developing technologies open door to future closure of bleach plant. *Pulp & Paper*, 69 (6): 71-75.
- KAMISHIMA, H.; FUJII, T.; AKAMATSU, I. (1984). Mechanism of carbohydrate protection with oxalic acid and methanol during ozone bleaching of unbleached kraft pulp. *Mokuzai*

- Gakkaishi*, 30 (11): 927-935.
- KANEKO, H.; HBSOYA, S.; IYAMA, K.; NAKANO, J. (1983). Degradation of lignin with ozone: reactivity of lignin model compounds toward ozone. *Journal of Wood Chemical Technology*, 3 (4): 399-411.
- KANG, G.; ZHANG, Y.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P. (1995). Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone treatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 15 (4): 413-430.
- LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. (1992). A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 1. *Tappi Journal*, 145-152.
- LINDHOLM, C-A. (1990). Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching.- Part 6. Strength properties. *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 1: 22-27.
- LINDHOLM, C-A.; HALINEN, E.; HENRICSON, K.; TERVOLA, P. (1996). Closing the wash liquor circulations in TCF bleaching - impact on the ozone stage. *International Pulp Bleaching Conference*. Washington, USA, Vol. 1, p. 331-340.
- LJUNGGREN, S.; GUNNARSSON, P-I. (1995). Some kinetic aspects of lignin reactions in chlorine dioxide bleaching. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol II, p. 303-308.
- MARCOCCIA, B.; REEVE, D.W.; GORING, D.A.I. (1993). Photo-enhanced oxygen delignification of softwood kraft pulp. Part II: Reaction kinetics. *Journal of Pulp and Paper Science*, 19 (3): J97-J101.
- MARTÍNEZ, J.A.; VIDAL, T.; COLOM, J.F.; TORRES, A.L. (1997). OZP sequence influence of the ozone bleaching on the hydrogen peroxide stage properties. *Pulping Conference*. San Francisco, Vol. 1, p. 273.
- MELO, R.; MARIANI, S.; ARIAS, A. (1997). Estudio cinético de la reacción de la lignina de Klason con ozono. *Investigación y Técnica del Papel*, 134: 791-800.
- 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.
- NI, Y.; DIXON, C.; OOI, T. (1997). Kinetics of hydrogen peroxide bleaching of ALCELL® derived pulp. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75 (2): 48-52.
- 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.
- PAN, G.; CHEN, C.L.; CHANG, H.M.; GRATZL, J.S. (1981). Model experiments on the splitting of glycosidic bonds by ozone. *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*.

Stockholm, vol. II, p. 132-144.

- PATT, R.; HAMMANN, M.; KORDSACHIA, O. (1991). The role of ozone in chemical pulp bleaching. *Holzforschung*, 45 (Supl.): 87-92.
- PURI, S.C.; ANAND, S.M. (1986). Ozonolytic studies of softwood lignin. *Cellulose Chemistry and Technology*, 20: 535-540.
- 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.
- SAVOIE, M.; TESSIER, P. (1997). A mathematical model for chlorine dioxide delignification. *Tappi Journal*, 80 (6): 145-153.
- SIMÕES, R. (1997). Branqueamento de pastas kraft com ozono: estudos de transferencia de massa e de cinética química. Tesis Doctoral, Universidade da Beira Interior, Covilha, Portugal.
- SJÖBERG, J.; DAHLMAN, O. (2000). Characterization of carbohydrates on kraft fiber surfaces. *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Bordeaux, France, Poster Presentations, p. 583-586.
- TESSIER, P.; SAVOIE, M. (2000). Chlorine dioxide bleaching kinetics of hardwood kraft pulp. *Tappi Journal*, 83 (6) Peer reviewed: 1-13.
- 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.
- WELLS, E.N.; GRIGGS, B.F.; SPENCER, W. (1993). Developing an ozone bleaching process. *Tappi Journal*, 76 (3): 115-123.
- WONG, K.K.Y.; JONG, E.D.; SADDLER, J.N.; ALLISON, R.W. (1997). Mechanisms of xylanase aided bleaching of kraft pulp. Part 1: Process parameters. *Appita Journal*, 50 (5): 415-422.
- WRIGHT, P.J.; GNTING, Y.A.; ABBOT, J. (1992). Kinetic models for peroxide bleaching under alkaline conditions, Part 2. Equilibrium models. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 12 (1): 111-134.
- ZHANG, Y.; KANG, G.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A.R.P. (1997). Degradation of wood polysaccharide model compounds during ozone treatment. *Journal of Pulp and Paper*

Science, 23 (1): J23-J39.

ZHANG Y, KANG G, N Y, VAN HEININGEN A. (2000). Kinetics of cellulose degradation during ozone bleaching. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26(9), 335.

ZOU, H.; LIUKKONEN, A.; COLE, B.; GENCO, J.; MILLER, W. (2000). Influence of kraft pulping on the kinetics of oxygen delignification. *Tappi Journal*, 83(2): 65-71.