
Capítulo 13

Determinación de los Grupos Funcionales y Estudio de su Influencia en el Envejecimiento de Pastas Blanqueadas con Ozono

RESUMEN

En este capítulo se realiza el estudio de la determinación de los grupos funcionales en las pastas oxidadas por ozono y por periodato de sodio. El ozono genera básicamente grupos funcionales de tipo cetona y el periodato de tipo aldehído. Se realizan envejecimientos a la luz y al calor de las pastas oxidadas, estudiándose el efecto del envejecimiento y contenido en grupos funcionales en la viscosidad y la blancura de la pasta. Se observa que el envejecimiento produce una pérdida de blancura y de viscosidad, que depende del contenido en grupos funcionales, produciéndose también una variación de los mismos con el envejecimiento.

INTRODUCCIÓN

Durante este trabajo se han hecho algunas alusiones al contenido en grupos funcionales del tipo carbonilo (C=O) y carboxilo (COOH). Según diferentes autores, ambos se pueden formar durante el blanqueo con ozono (GODSAY y PEARCE, 1984; CHIRAT y LACHENAL, 1995; WONG *et al.*, 1997; FUHRMANN *et al.*, 1998; ODERMATT *et al.*, 1998; BOUCHARD *et al.*, 2000).

La presencia de grupos carbonilo (aldehídos y cetonas) hace sensible a la celulosa en medio alcalino, produciendo una rápida degradación de la misma y por tanto una disminución de la viscosidad. Esta reducción de la viscosidad puede dar lugar a unas propiedades físico-mecánicas inferiores en el papel (CHIRAT *et al.*, 1994; ODERMATT *et al.*, 1998). FUHRMANN *et al.* (1998) indicaron que puede incrementarse la resistencia al desgarrado en una pasta blanqueada según una secuencia TCF con ozono, si se reduce el contenido de grupos carbonilo antes del siguiente estadio alcalino de blanqueo.

Los grupos carboxilo presentes en la pasta aumentan el hinchamiento de la fibra, y por tanto pueden facilitar el acceso del ozono a la lignina y a los hidratos de carbono (BUCHERT *et al.*,

1996; PEREIRA *et al.*, 2000). Este tipo de grupo funcional también aumenta la posibilidad de hidrólisis de los enlaces glucosídicos durante un prolongado almacenaje o con un aumento de la temperatura, dando lugar a la degradación de la celulosa (LEWIN y EPSTEIN, 1962).

Además, tanto los grupos carbonilo como carboxilo pueden influir en el envejecimiento de la pasta (RAPSON y HAKIM, 1957; LUETZOW y THEANDER, 1974; RAPSON y SPINNER, 1979; SJÖSTRÖM y ERIKSSON, 1968; BUSCHLE-DILLER y ZERONIAN, 1993; CHIRAT y LACHENAL, 1994; ELDIN y FAHMY, 1994; BUCHERT *et al.*, 1996 y 1997; DE LA CHAPELLE *et al.*, 1998; KOLAR *et al.*, 1998). Hay varias propiedades que son importantes para obtener una cierta calidad en las pastas blanqueadas, como la viscosidad y las características ópticas y físico-mecánicas del papel obtenido a partir de estas pastas, pero también debe tenerse en cuenta la estabilidad de la blancura en estos papeles. La importancia de estas características dependerá de la utilidad del producto final, el papel. La estabilidad de la blancura de pastas blanqueadas es un parámetro muy importante en la calidad final de los papeles, principalmente en el caso de los papeles para impresión y escritura que interesará conservarlos durante largo tiempo, o bien los papeles que deben estar expuestos a una fuerte radiación (SOLER *et al.*, 1999 y 2000). Es importante que la blancura final sea elevada, pero también, que esta blancura no disminuya con el tiempo. Por tanto, el envejecimiento de las pastas debe evitarse lo máximo posible.

Según la bibliografía, existen numerosos factores que influyen en el envejecimiento, ya sea al calor o bien a la luz. Estos factores pueden ser:

- ❖ La presencia de lignina (LORÁS, 1967; RAPSON y SPINNER, 1979; SMIT, 1993).
- ❖ La presencia de grupos carbonilo y carboxilo (RAPSON y HAKIM, 1957; RAPSON y SPINNER, 1979; SJÖSTRÖM y ERIKSSON, 1968).
- ❖ La presencia de iones metálicos (RAPSON y SPINNER, 1979; SMIT, 1993).
- ❖ La presencia de hemicelulosas (GIERTZ y MCPHERSON, 1956; RAPSON y SPINNER, 1979; BUCHERT *et al.*, 1995).
- ❖ La presencia de extractivos (LORÁS, 1967; RAPSON y SPINNER, 1979).
- ❖ La humedad (RAPSON y SPINNER, 1979).
- ❖ El pH de la pasta (RAPSON y SPINNER, 1979; GURNAGUL *et al.*, 1993).
- ❖ La presencia de oxígeno (RAPSON y SPINNER, 1979).
- ❖ El tipo de cocción (LORÁS, 1967; RAPSON y SPINNER, 1979).
- ❖ El tipo de madera (GULLICHSEN y SÖDERHJELM, 1984; RAPSON *et al.*, 1989).

Como se ha comentado, algunos autores consideran que estos grupos funcionales son un factor importante en el envejecimiento de la pasta. La eliminación de los grupos C=O mediante una reducción, mejora la estabilidad de la blancura de forma muy importante. Los grupos COOH contribuyen también en el envejecimiento de la pasta, pero tal vez menos que los grupos aldehídos y cetonas (grupos carbonilo). También, algunos autores hablan de un efecto sinérgico de los grupos carbonilo y carboxilo, de manera que cuando ambos están

presentes se produce una mayor reversión de la blancura (RAPSON y SPINNER, 1979; SJÖSTRÖM y ERIKSSON, 1968).

En el presente estudio se realizan diversas oxidaciones sobre una pasta blanqueada, con el fin de provocar la formación de diferentes grupos funcionales (cetona, aldehído y carboxilo). Posteriormente, estas pastas oxidadas son envejecidas a la luz y al calor para determinar la efecto de estos grupos funcionales y del propio envejecimiento sobre la estabilidad de la blancura y de la viscosidad, así como el estudio del efecto del envejecimiento sobre los grupos funcionales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia Prima

Para el estudio del presente capítulo se utilizó pasta kraft de coníferas blanqueada industrialmente según la secuencia DEoDED, y con una blancura de 89,4% ISO y un grado de polimerización viscosimétrico (DP) de 1234. Como lo que se pretende es estudiar el efecto de los grupos funcionales, la pasta totalmente blanqueada permite eliminar el efecto de otros factores que pueden influir en la reversión de la blancura, como por ejemplo el contenido de lignina.

Etapas oxidativas

Con el fin de obtener pastas con diferentes contenidos en grupos funcionales, se realizaron oxidaciones con dos reactivos, ozono y periodato de sodio (NaIO_4). El ozono generalmente forma grupos carbonilo del tipo cetona, mientras que el periodato los forma del tipo aldehído (LEWIN y EPSTEIN, 1962; BUSCHLE-DILLER y ZERONIAN, 1993; CHIRAT y LACHENAL, 1995).

Las ozonizaciones se realizaron a baja consistencia (3,5%) con diferentes cargas de ozono (0,5; 2 y 5 %) y a pH 2,5 conseguido con ácido sulfúrico. También se valoró el peróxido de hidrógeno que se forma durante la ozonización mediante un método colorimétrico. Este método está basado en la formación de un complejo amarillo resultante de la reacción del peróxido de hidrógeno con los iones Ti (IV) del cloruro de titanio (TiCl_4) en medio ácido. El presente estudio se llevó a cabo en el “*Centre Technique du Papier (CTP)*” de Grenoble (Francia), por lo que el equipo de ozonización no ha sido el mismo que el que se ha utilizado en el resto del trabajo expuesto. Los métodos utilizados para la realización de estas ozonizaciones y para la valoración del peróxido de hidrógeno se detallan en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

Las oxidaciones con periodato sódico se realizaron a diferentes tiempos de reacción (30 min, 1 y 2 horas). Después de la oxidación, el NaIO_4 sobrante se valoró para conocer el consumo de reactivo. El método utilizado para realizar esta oxidación se detalla en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

Las condiciones operatorias de las etapas de oxidación se muestran en la Tabla 13-I.

Tabla 13-I

Condiciones operatorias de las pastas oxidadas con ozono (O₃) y con periodato sódico (NaIO₄)

| Pasta | 0,5% O ₃ | 2% O ₃ | 5% O ₃ | 0,5h NaIO ₄ | 1h NaIO ₄ | 2h NaIO ₄ |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Dosis ozono, % | 0,5 | 2 | 5 | - | - | - |
| Concentración inicial, mg O ₃ / L (O ₃ /O ₂) | 73,6 | 68,4 | 65,1 | - | - | - |
| Rendimiento ozonización, % | 8,3 | 14,3 | 23 | - | - | - |
| Caudal, L/min | n.d. | 1,02 | 0,72 | - | - | - |
| H ₂ O ₂ formado, mg/L | 3,1·10 ⁻³ | 8,3·10 ⁻⁴ | 4,2·10 ⁻⁵ | - | - | - |
| Tiempo reacción, h | - | - | - | 0,5 | 1 | 2 |
| Concentración NaIO ₄ , M | - | - | - | 0,051 | 0,051 | 0,051 |

Caracterización de las pastas

Se determinó la blancura y el grado de polimerización viscosimétrico (DP) según las normas ISO 2470 y T230 om-82, respectivamente, y el DPR que es el grado de polimerización viscosimétrico después de una reducción con borohidruro sódico (2% de NaBH₄, 30 min, temperatura ambiente, 5% de consistencia).

Determinación de los grupos funcionales

Grupos carbonilo: Existen diferentes métodos para la determinación de grupos carbonilo. El más utilizado en pastas de madera ha sido la determinación del índice de cobre, pero no permite obtener valores estequiométricos, por lo que es conveniente recurrir a otras técnicas. La espectroscopía IR es un método poco sensible para detectar cantidades pequeñas como las que se pueden obtener en un blanqueo con ozono. Otro método consiste en utilizar hidroxilamina que reacciona con los grupos carbonilo para dar la oxima correspondiente, de manera que la valoración del nitrógeno permite obtener el contenido de carbonilo. Sin embargo, resulta ser un procedimiento muy laborioso, además de presentar el mismo problema que el anterior método de poca sensibilidad para pequeñas cantidades (NORSTEDT y SAMUELSON, 1966; CHIRAT, 1994).

Por ello, se ha optado por el método de LEWIN (LEWIN y EPSTEIN, 1962) que se basa en hacer reaccionar los grupos carbonilo presentes en la celulosa con un exceso de cianuro de sodio y la cantidad de cianuro que no reacciona es valorado con nitrato de plata (ver Capítulo 2: Materiales y Métodos). Este método proporciona el total de grupos carbonilo, es decir, la suma de grupos aldehído y cetona.

Grupos carboxilo: Para la determinación de los grupos carboxilo se ha utilizado el método de azul de metileno descrito por DAVIDSON (1948), que consiste en la absorción de azul de metileno por parte de los grupos carboxilo, determinándose la variación de concentración de azul de metileno espectrofotométricamente a 640 nm (ver Capítulo 2: Materiales y Métodos). Este procedimiento es sensible a los cationes metálicos por lo que inicialmente se realiza un lavado ácido con HCl. Existen otros métodos para la determinación de grupos carboxilo, pero presentan el inconveniente de la interferencia producida por los grupos carbonilo, lo cual no ocurre con el método de azul de metileno (SAMUELSON y TÖRNELL, 1961).

Grupos aldehído: Mediante una solución de clorito sódico, los grupos aldehído se oxidan a grupos carboxilo (LEWIN y EPSTEIN, 1962; CHIRAT, 1994). Por tanto, el contenido en grupos aldehído se ha calculado por la diferencia del contenido de grupos carboxilo antes y después de la oxidación con clorito sódico (ver Capítulo 2: Materiales y Métodos).

Grupos cetona: Se ha calculado el contenido en grupos cetona mediante la diferencia entre el contenido en grupos carbonilo y en grupos aldehído (ver Capítulo 2: Materiales y Métodos).

Envejecimiento al calor y a la luz

Con las pastas a envejecer, se realizaron hojas de laboratorio según la norma ISO 5269-2, obteniendo hojas de 50 g/m² aproximadamente.

El envejecimiento al calor se realizó en estufa a 105°C en atmósfera seca durante 24 h (norma ISO 5630/1).

El envejecimiento a la luz se llevó a cabo durante 30 min en un aparato Suntest, equipado de una fuente de Xenón y un filtro UV que permite simular la luz del día.

Es conocido que la temperatura, la humedad y el tiempo tienen un efecto importante en los resultados finales del envejecimiento (FORSSKÅHL, 1995). Es por esta razón que se realizaron las mismas condiciones de envejecimiento para cada pasta, para así poder comparar los resultados.

La reversión de la blancura puede expresarse de dos maneras diferentes:

1. Porcentaje de pérdida de blancura (PBI):

$$PBI(\%) = \frac{BI_{\text{antes}} - BI_{\text{después}}}{BI_{\text{antes}}} \times 100 \quad \text{Ec. 13-1}$$

2. Índice Post Color (IPC):

$$IPC = \left[\left(\frac{k}{s} \right)_{\text{después}} - \left(\frac{k}{s} \right)_{\text{antes}} \right] \times 100 \quad \text{Ec. 13-2}$$

donde: $k/s = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}$

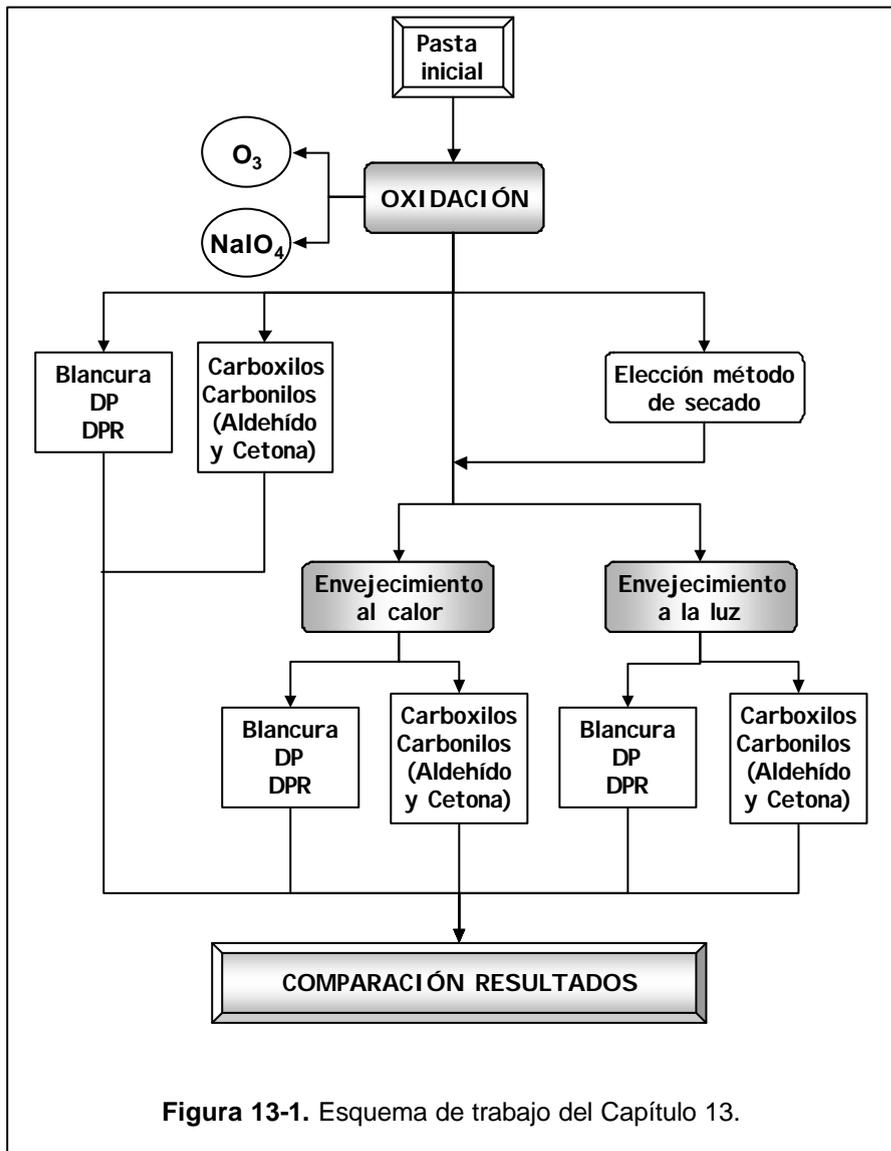
En este trabajo se ha utilizado la primera expresión.

Después del envejecimiento también se ha medido de nuevo el DP y DPR. El porcentaje de pérdida de grado de polimerización (PDP) ha sido expresado según la siguiente expresión:

$$PDP(\%) = \frac{DP_{antes} - DP_{después}}{DP_{antes}} \times 100 \tag{Ec. 13-3}$$

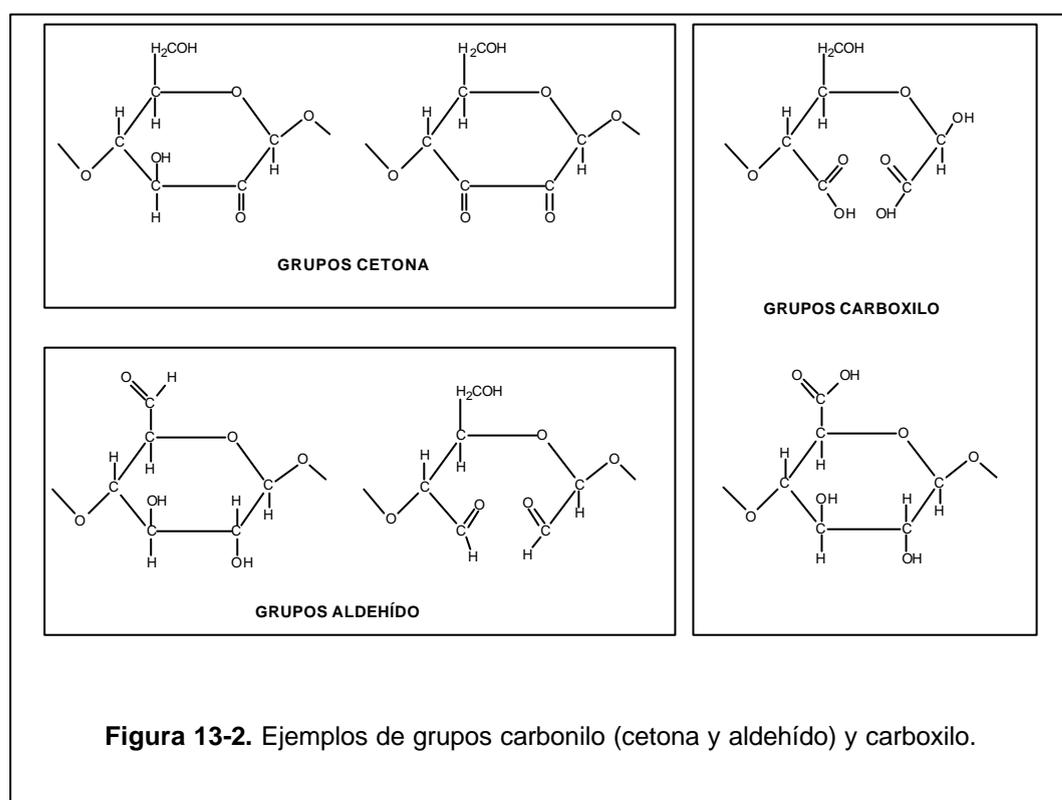
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 13-1 muestra el esquema de trabajo llevado a cabo en este capítulo.



Determinación de grupos funcionales de pastas oxidadas con ozono y con periodato sódico

Los grupos carbonilo y carboxilo pueden crearse en diferentes puntos de la cadena de celulosa (RAPSON y HAKIM, 1957; RAPSON y SPINNER, 1979). Durante el blanqueo de la pasta, se pueden oxidar los carbonos C1, C2, C3 y C6 de una unidad de glucosa, de manera que se pueden obtener grupos cetonas sobre los carbono C2 y/o C3, grupos aldehído en el carbono C6 o en los carbonos C2 y C3 (dialdehídos), o grupos carboxilo en los carbonos C1, C2, C3 y C6. A la vez, pueden tener lugar diferentes combinaciones entre estos grupos funcionales. En la Figura 13-2 se muestran algunos ejemplos de grupos funcionales.



El periodato de sodio (NaIO_4) es un oxidante específico. La oxidación con este reactivo a baja temperatura crea principalmente grupos aldehídos sobre los carbonos C2 y C3 (dialdehídos), lo que supone la apertura del anillo (LEWIN y EPSTEIN, 1962; BUSCHLE-DILLER y ZERONIAN, 1993).

Ningún oxidante produce únicamente cetonas, sin embargo en presencia de ozono se suelen formar una mayor cantidad de cetonas, que de aldehídos y carboxilos.

Por tanto el tipo de grupo funcional que se forma durante una oxidación dependerá del reactivo utilizado.

A continuación se muestra la discusión y resultados obtenidos de las determinaciones de los grupos funcionales de las pastas oxidadas.

Determinación de grupos carbonilo (aldehído y cetona) presentes en las pastas

Como ya se ha comentado, los grupos carbonilo se determinan mediante el método de LEWIN (LEWIN y EPSTEIN, 1962) en el que la celulosa se hace reaccionar durante 18 h con una solución de cianuro de sodio tamponada a pH 9,5 y temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), es decir, un pH suficientemente bajo para que no se produzca de forma notable la reacción de α -eliminación. LUETZOW y THEANDER (1974) realizaron oxidaciones de celulosa con grupos aldehído a diferentes pH y temperaturas, y hallaron que a 30°C la reacción de α -eliminación empezaba ocurrir a partir de pH 9, acelerándose a medida que aumentaba el pH, mientras que a 80°C la reacción de α -eliminación tenía lugar incluso a pH de 3,5.

En unos primeros ensayos de determinación de carbonilos en la pasta oxidada con periodato, se observó que se obtenían valores inferiores a los resultados esperados, e incluso a los datos del contenido en aldehídos. Por ejemplo, en la Tabla 13-III se observa que el contenido en aldehídos de la pasta 1h NaIO_4 es alrededor de 48 mmol/100g. Por tanto, la cantidad de $\text{C}=\text{O}$ debe ser superior o igual a 48, y sin embargo se obtenía un valor de alrededor de 32 mmol/100g después de 18 horas de reacción.

Las posibles causas podrían ser:

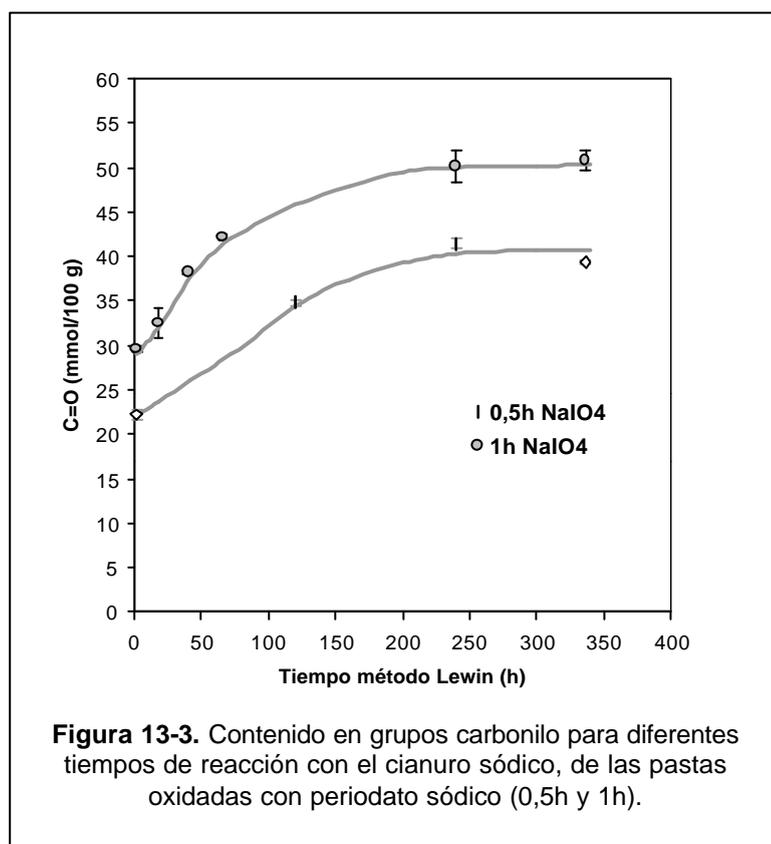
1. Como el contenido en $\text{C}=\text{O}$ y el tiempo de reacción (18h) son elevados, tal vez se produce la reacción de α -eliminación, aunque la solución de cianuro de sodio esté tamponada a un pH suficientemente bajo para que no se produzca. Podría ser que el tiempo de reacción para determinar el contenido de $\text{C}=\text{O}$ para la pasta al NaIO_4 , debiera ser menor a las 18h.
2. O bien, podría ocurrir que el tiempo de 18 h fuera demasiado corto para que el cianuro sódico reaccione con todos los $\text{C}=\text{O}$ presentes en estas pastas al NaIO_4 . Tal vez se necesitara más tiempo de reacción para determinar el contenido de $\text{C}=\text{O}$.

Por esta razón, para las pastas oxidadas con periodato (0,5h y 1h) se determinaron el contenido de grupos $\text{C}=\text{O}$ para diferentes tiempos de reacción con el cianuro sódico. Los resultados se muestran en la Tabla 13-II y en la Figura 13-3. Como puede observarse, se necesitan más de 10 días de tiempo de reacción con la solución de cianuro, para tener el contenido total de grupos carbonilo de las pastas oxidadas con periodato.

Tabla 13-II

Contenido de grupos carbonilo de las pastas oxidadas con periodato sódico (0,5h y 1h), determinado a diferentes tiempos de reacción con el cianuro sódico

| Tiempo reacción con cianuro sódico (h) | Grupos carbonilo (mmol/100g) | |
|--|------------------------------|----------------------|
| | 0,5h NaIO ₄ | 1h NaIO ₄ |
| 2 | 22,2 ± 0,48 | 29,6 ± 0,29 |
| 18 | - | 32,5 ± 1,67 |
| 40 | - | 38,2 ± 0,27 |
| 66 | - | 42,2 ± 0,30 |
| 120 | 34,8 ± 0,31 | - |
| 240 | 41,4 ± 0,57 | 50,1 ± 1,78 |
| 336 | 39,3 ± 0,30 | 50,8 ± 1,10 |



Por consiguiente, lo que había ocurrido con la pasta al periodato es que no se había dejado el tiempo suficiente para que reaccionasen todos los grupos carbonilo con el cianuro de sodio. En el caso de las pastas oxidadas con ozono, se toman los valores de grupos C=O medidos a 18h ya que el contenido es mucho menor que las pastas al periodato.

Tabla 13-III

Contenidos en grupos carbonilo (aldehído y cetona) y carboxilo, DP, DPR, blancura y número de cortes en la celulosa (CS), de las pastas oxidadas con ozono y con periodato

| | | Carbonilo* | Aldehído* | Cetona* | Carboxilo* | DP | DPR | BI | CS _{C=O} |
|-----------------------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------|------|------|-------------------|
| Inicial | | 0,1±0,03 | 0,05±0,07 | 0,05±0,04 | 4,1±0,07 | 1234 | 1232 | 89,4 | - |
| O₃ (%) | 0,5 | n.d. | 1,2±0,38 | n.d. | 4,7±0,50 | 670 | 911 | 92,4 | 0,49 |
| | 2 | 3,7±0,81 | 1,5±0,58 | 2,3±0,57 | 5,0±0,90 | 562 | 859 | 92,5 | 0,76 |
| | 5 | 5,2±0,04 | 1,5±0,73 | 3,7±0,41 | 5,8±0,72 | 189 | 399 | 93,9 | 3,44 |
| NaIO₄ (h) | 0,5 | 40,3±0,98 | 36,7±1,12 | 3,6±0,84 | 2,8±0,22 | 325 | 843 | 90,8 | 2,33 |
| | 1 | 50,5±1,11 | 47,8±1,53 | 2,7±1,07 | 2,5±0,14 | 201 | 851 | 90,8 | 4,69 |
| | 2 | n.d. | 62,0±2,11 | n.d. | 2,7±0,26 | 90 | 727 | 90,8 | 12,01 |

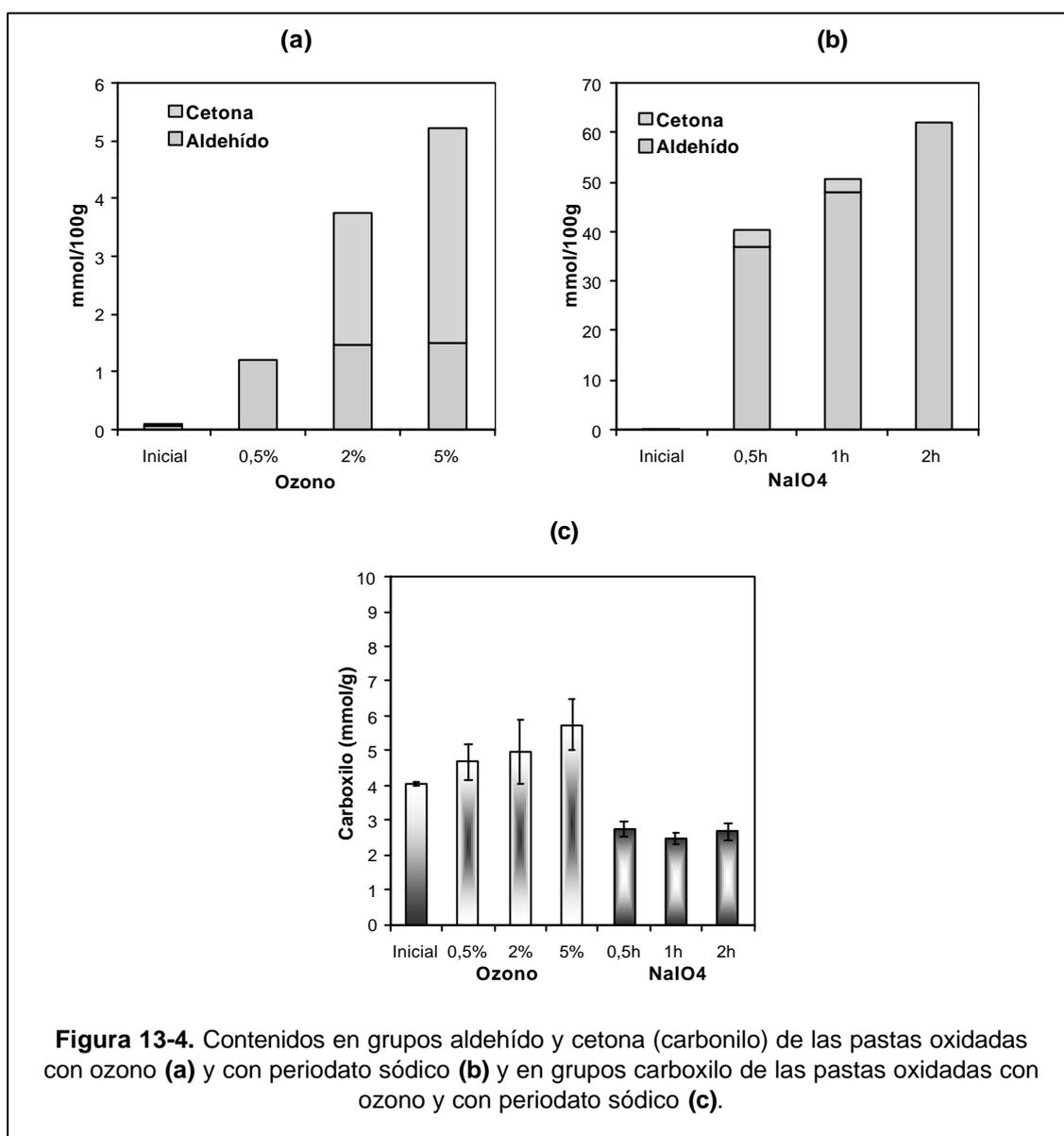
* Contenidos de grupos funcionales expresados en (mmol/100g); **BI**: blancura en % ISO; n.d. no determinado.

La Figura 13-4(a) muestra los valores del contenido en grupos cetonas y aldehídos (cuya suma da lugar al contenido en grupos carbonilo) de las pastas oxidadas con ozono y de la pasta inicial. Como puede observarse, el total de grupos carbonilo, aumenta con la dosis de ozono como era de esperar y como otros autores han indicado (GODSAY y PEARCE, 1984; CHIRAT y LACHENAL, 1995; WONG *et al.*, 1997; FUHRMANN *et al.*, 1998; ODERMATT *et al.*, 1998; BOUCHARD *et al.*, 2000). La cantidad de aldehídos llega a un valor de aproximadamente 1,5 mmol/100g de pasta, a partir del cual se mantiene más o menos constante. Sin embargo, el contenido en grupos cetona va aumentando progresivamente. Se observa además que la mayor parte de grupos carbonilo son del tipo cetona; así, por ejemplo, a una dosis de 5% de ozono, prácticamente el 72% de los carbonilo están en la forma de grupo cetona. De manera que se puede corroborar que la oxidación con ozono genera grupos carbonilo básicamente del tipo cetona.

En cuanto al periodato sódico (Figura 13-4(b)) se observa que también forma grupos carbonilo pero mayoritariamente del tipo aldehído, al contrario que el ozono. Por ejemplo, para la pasta 1h NaIO₄, el 95% aproximadamente del contenido en grupos carbonilo están

bajo la forma de aldehído, lo que concuerda con los resultados de otros autores (LEWIN y EPSTEIN, 1962; BUSCHLE-DILLER y ZERONIAN, 1993; CHIRAT y LACHENAL, 1995). La cantidad de grupos cetona se mantiene constante alrededor del 5% de los grupos carbonilo.

Otro detalle a destacar es que tanto para las pastas al ozono como al periodato, el valor del contenido en grupos cetonas es del mismo orden, por lo que el efecto de este tipo de grupo funcional en el envejecimiento debería ser el mismo para ambas pastas.



Una diferencia a destacar entre las pastas oxidadas con ozono y con periodato sódico, es que estas últimas producen una mayor cantidad de grupos carbonilo (10 veces más), siendo del orden de 50 mmol/100g, a diferencia de los 5 mmol/100g que generan las pastas oxidadas con ozono.

Determinación de grupos carboxilo presentes en las pastas

En la Figura 13-4(c) se muestran los contenidos en grupos carboxilo de las pastas oxidadas con ozono y con periodato sódico. En el caso de las pastas ozonizadas, la cantidad de grupos carboxilo parece tener la tendencia de aumentar, mientras que en las pastas al periodato disminuye hasta un valor del 2,8 mmol/100g para luego permanecer constante. Según PANCHAPAKESAN y HICKMAN (1995) el ozono produce grupos carboxilo, sin embargo CHIRAT y LACHENAL (1995) encontraron que no se produce una mayor cantidad de grupos COOH, e incluso BUCHERT *et al.* (1995) comentan que se reduce la cantidad de COOH.

Relación viscosidad con grupos carbonilo

En la misma Tabla 13-III se muestran los valores del grado de polimerización antes (DP) y después de un tratamiento con borohidruro sódico (DPR), de las pastas oxidadas con ozono y con periodato. Como puede observarse, ambos grados de polimerización disminuyen a medida que se oxidan las pastas, pero el DPR es siempre mayor que el DP. Esto es debido a que con el tratamiento con el borohidruro sódico, se reducen los grupos carbonilo presentes en la pasta, de manera que se evita la degradación de la celulosa que puede tener lugar durante la propia medida del grado de polimerización que se realiza en medio alcalino. Estos datos permiten diferenciar la degradación debida a los propios grupos carbonilo de la debida al propio reactivo utilizado en el estadio de blanqueo, mediante la expresión del número de cortes de la cadena de celulosa (CS). Una forma de evaluar la degradación de la pasta durante las etapas de blanqueo es mediante el cálculo del número medio de cortes de enlaces glucosídicos en la cadena celulósica (CS), cuya expresión es la siguiente (LINDHOLM, 1990; BOUCHARD *et al.*, 2000):

$$CS = \frac{DP_o - DP}{DP} \quad \text{Ec. 13-4}$$

Este concepto ya ha sido utilizado en anteriores capítulos, pero en el Capítulo 3 en concreto se comenta como precisamente parte de la degradación que tiene lugar en la etapa P es debida a los grupos carbonilo formados durante la etapa Z, y que mediante el postratamiento con borohidruro sódico se evita gran parte de esta degradación.

Puesto que en el presente capítulo se tienen los valores de DP y los contenidos en carbonilo, se ha realizado una comparación de estos datos con el número de cortes en la celulosa (CS). Para ello se plantean las siguientes expresiones:

$$CS_{DP} = CS_{etapa} + CS_{C=O} \quad \text{Ec. 13-5}$$

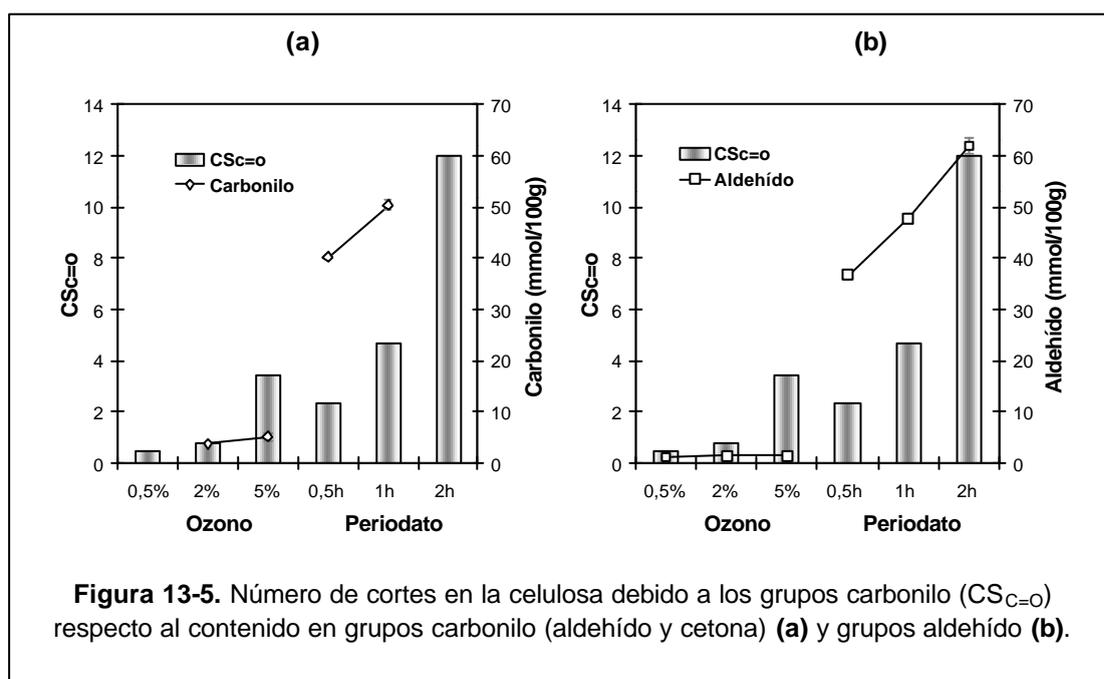
$$CS_{DPR} = CS_{etapa} \quad \text{Ec. 13-6}$$

Donde CS_{DP} es la degradación que se produce antes de realizar la reducción con el borohidruro sódico y CS_{DPR} después de esta reducción; DP es el grado de polimerización antes y después de la reducción con borohidruro sódico de las pastas oxidadas para el cálculo de CS_{DP} o CS_{DPR} , respectivamente, y DP_0 es el grado de polimerización de la pasta inicial. Por tanto, como el CS_{etapa} para una misma pasta es el mismo para CS_{DP} y CS_{DPR} , haciendo la diferencia entre las ecuaciones 13-5 y 13-6, se obtiene la expresión 13-7 que es el número medio de cortes en la cadena celulósica debida a la presencia de grupos carbonilo ($CS_{C=O}$) cuyos datos se muestran en la Tabla 13-III:

$$CS_{C=O} = CS_{DPR} - CS_{DP} \quad \text{Ec. 13-7}$$

Donde los valores de CS_{DP} y CS_{DPR} pueden calcularse con los datos experimentales de los grados de polimerización.

En la Figura 13-5 (a) y (b) se muestran representados los valores de $CS_{C=O}$ respecto al contenido en grupos carbonilo (aldehído+cetona) y aldehído, respectivamente, de las pastas oxidadas con ozono y con periodato. Se observa que a medida que aumenta el contenido de grupos carbonilo aumenta la degradación de la pasta debida a los mismos ($CS_{C=O}$), en ambas pastas. La cantidad de grupos carbonilo en el caso del periodato es mayoritariamente del tipo aldehído, mientras que en la pasta con ozono, es del tipo cetona, como se ha visto anteriormente. En la Figura 13-5(b) se observa que en el caso del ozono la cantidad de grupos aldehído permanece prácticamente constante mientras que el $CS_{C=O}$ aumenta, indicando que la degradación es principalmente debida a los grupos cetona. No obstante, en el caso de la pasta al periodato, el contenido en grupos aldehído aumenta y también aumenta el $CS_{C=O}$, de manera que la degradación es debida a los grupos aldehído en lugar de los grupos cetona.



Por consiguiente, el contenido en grupos carbonilo produce degradación en la celulosa, independientemente de que se trate de grupos aldehído o grupos cetona. Sin embargo, la misma cantidad de grupos carbonilo no produce la misma degradación, ya que por ejemplo, la pasta 0,5h NaIO₄ posee un mayor contenido en grupos carbonilo (40,3 mmol/100g) que la pasta 5% O₃ (5,2 mmol/100g), y sin embargo el CS_{C=O} es menor para la pasta al periodato (2,33) que la pasta al ozono (3,44). Los grupos carbonilo pueden crearse en cualquier punto a lo largo de la cadena de celulosa, pero el efecto sobre la degradación de la celulosa es más perjudicial si se crean en puntos medios de la cadena que en puntos extremos. Posiblemente los grupos carbonilo de las pastas oxidadas con periodato se formen en lugares más extremos de la cadena, afectando menos en la degradación de la pasta.

En todo caso se puede concluir que los grupos carbonilo provocan degradación en la celulosa, incrementándose a medida que aumenta el contenido en grupos C=O, ya sean aldehídos o cetonas.

Envejecimiento

Antes de realizar el envejecimiento sobre las hojas de laboratorio de las pastas oxidadas y de la pasta inicial, fue conveniente escoger el método de secado, ya que era importante verificar que el método de secado bajo calor no provocaba un envejecimiento de las pastas blanqueadas. Por esta razón se realizaron dos hojas de cada pasta (5% O₃, 2h NaIO₄), y una se secó bajo calor durante 3 min y la otra se secó al aire durante 24 h, y se midieron las blancuras. Posteriormente, las hojas se dejaron acondicionar durante 24 h (tal como indica la norma) y de nuevo se volvieron a medir las blancuras para observar si este tiempo de acondicionado en muestras con elevado contenido en grupos funcionales, tenía algún efecto en la blancura. Finalmente, se constató que el método de secado no tiene ninguna influencia sobre la blancura ni tampoco el tiempo de acondicionamiento como puede observarse en la Tabla 13-IV, por lo que se optó por secar bajo calor las hojas de laboratorio, puesto que el procedimiento es más rápido.

Tabla 13-IV

Blancura de las hojas secadas al aire y bajo calor antes y después de 24 h de acondicionamiento, de las pastas 5% ozono y 2h periodato

| | Blancura (% ISO) | |
|-----------------------------|-------------------|----------------------|
| | 5% O ₃ | 2h NaIO ₄ |
| Secado | | |
| Calor | 91,9 | 90,1 |
| Aire | 91,8 | 89,9 |
| Calor después de 24h | 91,9 | 90,1 |
| Aire después de 24h | 91,6 | 89,8 |

Pérdida de blancura después del envejecimiento

En la Tabla 13-V y 13-VI se muestran los valores de blancura de las pastas oxidadas con ozono y con periodato, respectivamente, y de la inicial, medidas antes y después del envejecimiento a la luz y al calor, además de los porcentajes de pérdida de blancura (PBI) calculados a partir de estos datos de blancura siguiendo la expresión 13-1.

Tabla 13-V

Blancura, DP y DPR antes y después del envejecimiento a la luz y al calor. Porcentajes de pérdida de blancura y de grado de polimerización durante el envejecimiento, de las pastas oxidadas con ozono y de la pasta inicial

| Pasta | Inicial | | 0,5% O ₃ | | 2% O ₃ | | 5% O ₃ | |
|-------|----------------|-------|---------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
| BI | 89,4 | | 92,4 | | 92,5 | | 93,9 | |
| DP | 1234 | | 670 | | 562 | | 189 | |
| DPR | 1232 | | 911 | | 859 | | 399 | |
| | Envejecimiento | | | | | | | |
| | Luz | Calor | Luz | Calor | Luz | Calor | Luz | Calor |
| BI | 86 | 86,8 | 88,5 | 88,2 | 89,6 | 87,5 | 91,1 | 87,3 |
| PBI | 3,80 | 2,91 | 4,22 | 4,55 | 3,14 | 5,41 | 2,98 | 7,03 |
| DP | 1179 | 1133 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 195 | 182 |
| DPR | 1235 | 1197 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 348 | 281 |
| PDP | 4,46 | 8,18 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0 | 3,70 |
| PDPR | 0 | 2,84 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 12,78 | 29,57 |

BI: blancura en % ISO; DP: Grado de polimerización; DPR: Grado de polimerización después de reducción con borohidruro; PBI: Porcentaje de pérdida de blancura; PDP y PDPR: Porcentaje de pérdida de grado de polimerización (DP y DPR, respectivamente); n.d.: no determinado.

Como puede observarse en la Figura 13-6 (a), con el envejecimiento tanto a la luz como al calor, se produce una disminución de la blancura, que en algún caso llega a ser de más de 6 unidades (caso de al calor para 5% O₃). Esta reducción de la blancura es siempre mayor para el envejecimiento al calor que a la luz. En cambio, en la pasta inicial ocurre lo contrario, la disminución de blancura es mayor con el envejecimiento a la luz. Esto puede ser debido a que con el ozono y el periodato se eliminan dobles enlaces y/o grupos cromóforos que pueden influir negativamente y de forma más pronunciada sobre la blancura después del envejecimiento a la luz.

En la Figura 13-6 (b) y (c) se muestran los porcentajes de pérdida de blancura (PBI) al envejecimiento a la luz y al calor, de las pastas oxidadas con ozono y con periodato, respectivamente.

Tabla 13-VI

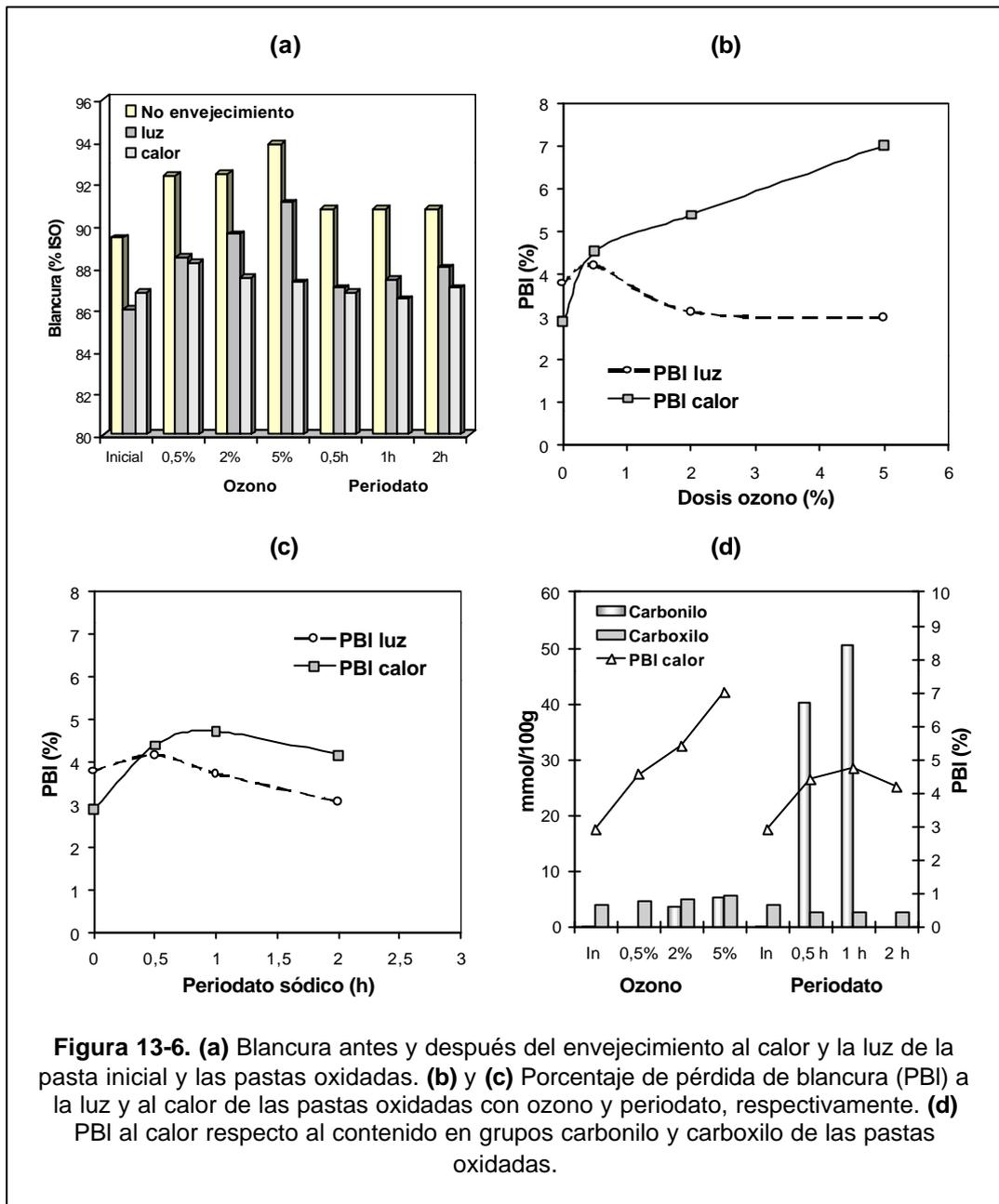
Blancura, DP y DPR antes y después del envejecimiento a la luz y al calor. Porcentajes de pérdida de blancura y de grado de polimerización durante el envejecimiento, de las pastas oxidadas con periodato y de la pasta inicial

| Pasta | Inicial | 0,5h NaIO ₄ | | 1h NaIO ₄ | | 2h NaIO ₄ | | |
|-------|----------------|------------------------|------|----------------------|------|----------------------|------|-------|
| BI | 89,4 | 90,8 | | 90,8 | | 90,8 | | |
| DP | 1234 | 325 | | 201 | | 90 | | |
| DPR | 1232 | 843 | | 851 | | 727 | | |
| | Envejecimiento | | | | | | | |
| | Luz | Calor | Luz | Calor | Luz | Calor | Luz | Calor |
| BI | 86 | 86,8 | 87 | 86,8 | 87,4 | 86,5 | 88 | 87 |
| PBI | 3,80 | 2,91 | 4,19 | 4,41 | 3,74 | 4,74 | 3,08 | 4,19 |
| DP | 1179 | 1133 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 118 | 87 |
| DPR | 1235 | 1197 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 692 | 614 |
| PDP | 4,46 | 8,18 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0 | 3,33 |
| PDPR | 0 | 2,84 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 4,81 | 15,54 |

BI: blancura en % ISO; DP: Grado de polimerización; DPR: Grado de polimerización después de reducción con borohidruro; PBI: Porcentaje de pérdida de blancura; PDP y PDPR: Porcentaje de pérdida de grado de polimerización (DP y DPR, respectivamente); n.d.: no determinado.

Envejecimiento a la luz: El PBI a la luz aumenta ligeramente en las pastas menos oxidadas (0,5% O₃ y 0,5h NaIO₄) (Figura 13-6 (b) y (c)), para después disminuir a medida que las pastas están más oxidadas, sobre todo en el caso del ozono (Figura 13-6(b)). Las pastas más oxidadas son las que poseen mayor contenido en grupos carbonilo. Por tanto, el PBI a la luz disminuye cuanto mayor es la oxidación de la pasta, lo que puede atribuirse, como se ha comentado anteriormente, a una eliminación de dobles enlaces y/o de grupos cromóforos que afectan negativamente en el envejecimiento a la luz, ya que la presencia de grupos carbonilo y grupos carboxilo no parece tener influencia en la pérdida de blancura debida al envejecimiento a la luz.

Envejecimiento al calor: El PBI al calor es mayor para las pastas oxidadas tanto con ozono como con periodato, que para la pasta inicial (Figuras 13-6 (b) y (c)). Esta pérdida de blancura podría ser debida a la presencia de grupos carbonilo y carboxilo. De hecho, BUCHERT *et al.* (1997) comentan que los grupos COOH incrementan la reversión de la blancura, y LUETZOW y THEANDER (1974) defienden que la introducción de grupos aldehído aumenta la formación de color en la pasta.



En las pastas ozonizadas, el PBI al calor aumenta con la carga de ozono, al mismo tiempo que también aumenta el contenido en grupos carbonilo y carboxilo (Figura 13-6 (d)). No obstante, en las pastas oxidadas con periodato (Figura 13-6(c)), el PBI al calor es constante a partir de un valor por encima de la pasta inicial, incluso aumentando el contenido en grupos carbonilo. Como se ha visto en el apartado anterior del estudio de la cantidad en grupos funcionales de las pastas oxidadas, la mayoría de los grupos

carbonilo de las pastas ozonizadas son del tipo cetona, mientras que en las pastas oxidadas con periodato son del tipo aldehído. Pero se ha de indicar que el contenido en grupos cetona es del mismo orden para ambos tipos de oxidaciones, por lo que si los grupos cetona tienen alguna influencia en el PBI al calor, ésta debería ser del mismo orden, lo cual no ocurre así. Posiblemente esté relacionado con lo propuesto por RAPSON y SPINNER (1979) y SJÖSTRÖM y ERIKSSON (1968) de que existe un efecto sinérgico entre los grupos cetona y carboxilo en el envejecimiento de la pasta. En las pastas ozonizadas el contenido en grupos cetona y en carboxilo aumenta, lo que explicaría el incremento de PBI al calor (Figura 13-6(b)) por el efecto sinérgico entre ambos grupos funcionales. Mientras que en las pastas al periodato tanto la cantidad de grupos cetona como de carboxilo se mantiene constante. Puesto que además en la pasta al periodato, el contenido en grupos aldehído aumenta considerablemente y sin embargo el PBI al calor (Figura 13-6(d)) no aumenta sino que se mantiene constante a partir de un valor aproximadamente de 4,5%, se puede deducir que los aldehídos no tienen un efecto negativo sobre el PBI al calor contrariamente a lo expuesto por LUETZOW y THEANDER (1974).

Pérdida del grado de polimerización después del envejecimiento

En la Tabla 13-V y 13-VI se muestran los valores de grado de polimerización, DP y DPR, de las pastas oxidadas con ozono y con periodato, respectivamente, y de la inicial, medidas antes y después del envejecimiento a la luz y al calor, además de los porcentajes de pérdida de DP (PDP y PDPR) calculados a partir de estos datos de DP siguiendo la expresión 13-3. Únicamente se midieron los grados de polimerización después del envejecimiento, de las pastas inicial, 5% O₃ y 2h NaIO₄. Como puede observarse, el DP disminuye a medida que las pastas son oxidadas. El DP y el DPR de la pasta inicial es el mismo, lo que confirma que no existen grupos carbonilo. Sin embargo, el DPR de las pastas oxidadas es siempre mayor que el DP, lo que indica que existen grupos carbonilo, tal como se ha visto en el apartado del estudio del contenido en grupos funcionales de las pastas oxidadas.

Para los cálculos del porcentaje de pérdida de DP únicamente se ha considerado el DPR, puesto que de hecho es el DP real de la pasta.

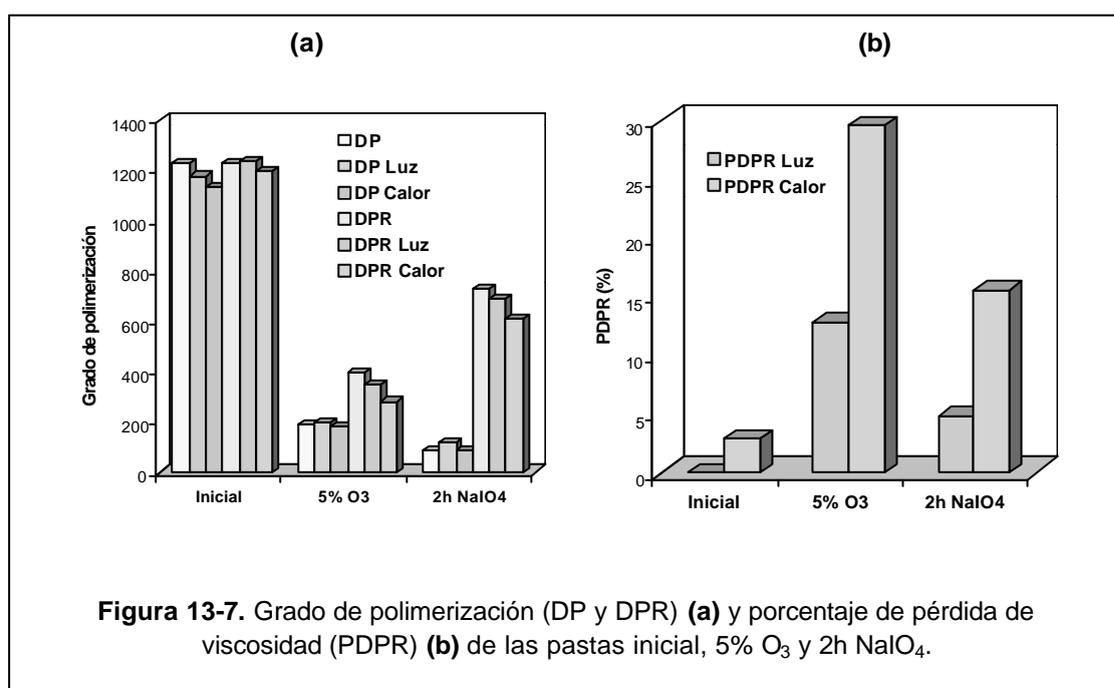
La Figura 13-7 (a) muestra el DP y el DPR de las pastas inicial, 5% O₃ y 2h NaIO₄, antes y después del envejecimiento a la luz y al calor, y la Figura 13-7 (b) muestra el porcentaje de pérdida en DP durante los envejecimientos. Como puede observarse, ambos envejecimientos producen una reducción del grado de polimerización, sobre todo en las pastas oxidadas.

Envejecimiento a la luz: El envejecimiento a la luz no afecta en el DPR de la pasta inicial, lo que puede estar relacionado con una ausencia de grupos carbonilo. Sin embargo, sí que existe una pérdida de DP en las pastas oxidadas después del envejecimiento a la luz, sobre todo en el caso de la pasta con ozono, las cuales contienen mayor cantidad de

grupos carboxilo. Por tanto, a diferencia de lo que ocurría con la blanca, el envejecimiento a la luz sí que parece tener un efecto negativo en el DP de la pasta, que podría ser más perjudicial cuanto mayor sea el contenido en grupos carboxilo junto con el contenido en grupos cetona, por el efecto sinérgico existente entre ambos. Aun así, la pérdida de DP debida al envejecimiento a la luz sigue siendo inferior a la debida al envejecimiento al calor.

Envejecimiento al calor: En el caso del envejecimiento al calor, existe un ligero efecto en la pasta inicial. Posiblemente, la cantidad de grupos carboxilo que contiene dicha pasta influya en la pérdida de DP. De hecho, según LEWIN y EPSTEIN (1962), los grupos carboxilo aumentan la posibilidad de que se produzca la hidrólisis de enlaces glucosídicos de las cadenas adyacentes con un aumento de la temperatura, dando lugar a la degradación de la celulosa. El PDPR al calor de las pastas oxidadas es superior a la pasta inicial, por lo que de nuevo puede ser debido al contenido en grupos funcionales, sobre todo de grupos carboxilo, y al efecto sinérgico existente entre los grupos cetona y carboxilo. Por tanto, las conclusiones pueden ser las mismas que para el envejecimiento a la luz, pero destacando que la pérdida de DP es más pronunciada en el envejecimiento al calor.

Así pues, se corrobora que los grupos funcionales influyen en el envejecimiento de las pastas, que concuerda con lo expuesto por otros autores (RAPSON y HAKIM, 1957; LUETZOW y THEANDER, 1974; RAPSON y SPINNER, 1979; SJÖSTRÖM y ERIKSSON, 1968; BUSCHLE-DILLER y ZERONIAN, 1993; CHIRAT y LACHENAL, 1994; ELDIN y FAHMY, 1994; BUCHERT *et al.*, 1996 y 1997; DE LA CHAPELLE *et al.*, 1998; KOLAR *et al.*, 1998).



Efecto del envejecimiento en los grupos funcionales

En la Tabla 13-VII se muestran los grupos funcionales que se han medido después del envejecimiento al calor y a la luz de las pastas inicial y más oxidadas (0,5% O₃ y 2h NaIO₄), y en la Figura 13-8 se muestran representados los valores correspondientes a la pasta 5% O₃.

Tabla 13-VII**Grupos funcionales antes y después del envejecimiento a la luz y al calor, de las pastas inicial, 5% ozono y 2h periodato**

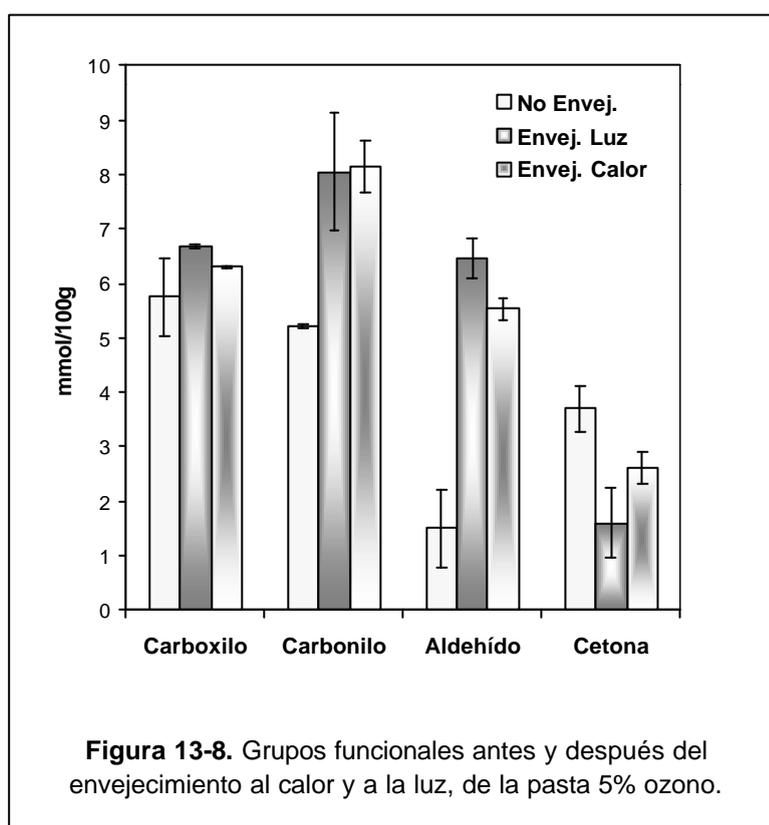
| | Inicial | 5% O ₃ | 2h NaIO ₄ |
|---------------------------|------------|-------------------|----------------------|
| Carboxilo | 4,1 ±0,07 | 5,8 ±0,72 | 2,7 ±0,26 |
| Carboxilo E. Luz | 4,0 ±0,04 | 6,7 ±0,04 | 3,2 ±0,05 |
| Carboxilo E. Calor | 4,0 ±0,63 | 6,3 ±0,02 | 3,4 ±0,03 |
| Carbonilo | 0,1 ±0,03 | 5,2 ±0,04 | n.d. |
| Carbonilo E. Luz | n.d. | 8,1 ±1,08 | n.d. |
| Carbonilo E. Calor | n.d. | 8,2 ±0,49 | n.d. |
| Aldehído | 0,05 ±0,07 | 1,5 ±0,73 | 62,0 ±2,11 |
| Aldehído E. Luz | 0,4 ±0,19 | 6,5 ±0,36 | 55,5 ±2,21 |
| Aldehído E. Calor | 0,5 ±0,39 | 5,5 ±0,21 | 56,5 ±1,22 |
| Cetona | 0,05 ±0,04 | 3,7 ±0,41 | n.d. |
| Cetona E. Luz | n.d. | 1,6 ±0,64 | n.d. |
| Cetona E. Calor | n.d. | 2,6 ±0,30 | n.d. |

Contenidos en grupos funcionales expresados en mmol/100g; n.d.: no determinado.

El contenido en grupos funcionales de la pasta inicial no sufre grandes cambios con el envejecimiento, siendo estos cambios más significativos en las pastas oxidadas.

Carboxilo: Durante los dos tipos de envejecimientos se generan grupos carboxilo en la pasta ozonizada (Figura 13-8) y en la pasta con periodato (aunque en esta última en menor cantidad), mientras que en la pasta inicial (Tabla 13-VII), la cantidad de COOH permanece invariable. Incluso, este aumento relativo de grupos COOH después de los dos tipos de envejecimiento es superior al propio aumento que se produce cuando la pasta se oxida con periodato. En la pasta al periodato, el envejecimiento al calor genera más COOH, mientras que en la pasta con ozono es el envejecimiento a la luz el que forma más COOH. Pero en definitiva, el envejecimiento en las pastas oxidadas aumenta el contenido en grupos carboxilo, lo que puede ser debido a las reacciones de oxidación que pueden tener lugar durante el envejecimiento.

Carbonilo (aldehído y cetona): Ambos tipos de envejecimiento en la pasta 5% O₃ generan grupos carbonilo, aproximadamente en la misma cantidad (Figura 13-8). Pero es interesante destacar que, así como antes del envejecimiento la mayoría de grupos carbonilo en la pasta ozonizada son del tipo cetona en un 71%, después del envejecimiento son del tipo aldehído en un 80% en el envejecimiento a la luz y en un 67% en el envejecimiento al calor. Esto significa que durante el envejecimiento de la pasta ozonizada se generan grupos aldehído y se destruyen grupos cetona. Según WHITMORE y BOGAARD (1994), durante el envejecimiento se producen mayormente reacciones de hidrólisis de la celulosa, dando lugar a la formación de grupos aldehído y provocando la degradación de la celulosa, lo que concuerda con los resultados obtenidos. Incluso, estos autores encontraron que existe una relación lineal entre el aumento de grupos carbonilo y el número de cortes en la cadena celulósica debido a la hidrólisis ácida, por lo que este hecho puede ser un método adecuado para controlar la extensión de la degradación hidrolítica. En la Tabla 13-VII se observa que el contenido en grupos aldehído de la pasta inicial también aumenta con el envejecimiento, sin embargo en la pasta con periodato disminuye, siguiendo un comportamiento diferente a la pasta oxidada con ozono.



Puede resumirse que los dos tipos de envejecimiento generan grupos funcionales en mayor o menor cantidad (dependiendo de la pasta), y que esto indica que la celulosa sufre reacciones de oxidación e hidrólisis durante el envejecimiento, lo que también se confirma

por una pérdida de DP y de blancura. Estos resultados están en la misma línea que los obtenidos por PHAN *et al.* (1994) y TOLVAJ y FAIX (1995) que observaron la generación de grupos carbonilo y carboxilo en un estudio de pastas termomecánicas, y ELDIN y FAHMY (1994) que obtuvieron un incremento de grupos carboxilo en el envejecimiento de papeles para escritura.

CONCLUSIÓN

En el presente capítulo se han cuantificado los grupos funcionales de pastas oxidadas con ozono y con periodato sódico, y posteriormente dichas pastas han sido envejecidas a la luz y al calor, para el estudio del efecto del envejecimiento y de los grupos funcionales en el grado de polimerización y la blancura de las pastas, así como el efecto del envejecimiento en la variación del contenido en grupos funcionales.

La oxidación de la pasta con ozono genera grupos carbonilo básicamente del tipo cetona, y grupos carboxilo. Mientras que la oxidación con periodato sódico genera grupos carbonilo mayoritariamente del tipo aldehído, y disminuye el contenido en grupos carboxilo. Las pastas al periodato producen una mayor cantidad de grupos carbonilo que las pastas con ozono, pero ambas pastas contienen aproximadamente la misma cantidad de grupos cetona. El contenido de grupos carbonilo de las pastas oxidadas produce una degradación de la celulosa (medida como el número de cortes en la celulosa – CS), independientemente de que se trate de grupos aldehído o grupos cetona. Sin embargo, la misma cantidad de grupos carbonilo no produce la misma degradación, por lo que se deduce que los grupos carbonilo de las pastas oxidadas con periodato se forman en lugares más extremos de las cadenas celulósicas, afectando menos en la degradación de la pasta.

El envejecimiento produce una pérdida de blancura, siendo más marcada en el caso del envejecimiento al calor. Sin embargo, el porcentaje de pérdida de blancura (PBI) a la luz disminuye cuanto mayor es la oxidación, lo que puede atribuirse a una eliminación de dobles enlaces y/o grupos cromóforos que afectan negativamente en el envejecimiento a la luz. En cambio, el PBI al calor aumenta sobre todo en el caso del ozono, debido a que existe un efecto sinérgico entre los grupos cetona y carboxilo, mientras que los grupos aldehído no parecen influir en el envejecimiento al calor.

Tanto el envejecimiento a la luz como al calor, producen una disminución en el grado de polimerización, siendo siempre el DPR mayor que el DP. Los grupos carboxilo parecen ser los principales causantes de la reducción de DP durante el envejecimiento, puesto que aumentan la posibilidad de producir una hidrólisis de los enlaces glucosídicos de las cadenas adyacentes. Este efecto de los grupos COOH se ve incrementado por la presencia de grupos cetonas, lo que corrobora el efecto sinérgico existente entre ambos grupos funcionales.

Ambos tipos de envejecimiento generan grupos funcionales en mayor o menor cantidad dependiendo de la pasta, lo que indica que se producen reacciones de oxidación e hidrólisis de la celulosa durante el envejecimiento.

REFERENCIAS

- BOUCHARD, J.; MORELLI, E.; BERRY, R.M. (2000). Gas-phase addition of solvent to ozone bleaching of kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (1): 30-35.
- BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIKARI, L.; EK, M. (1995). The Role of Xylan and Glucomannan in Yellowing of Kraft Pulps. *The 8th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. III, p.43-48.
- BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIKARI, L.; EK, M. (1997). Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal*, 80 (6): 165-171.
- 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, D.C., USA, Proceedings, Book 1, p. 39-42.
- BUSCHLE-DILLER, G.; ŽERONIAN, S.H. (1993). Photodegradation of oxidized cotton cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 47: 1319-1328.
- CHIRAT, C. (1994). Effet de l'ozone sur les hydrates de carbone et la lignine des pâtes à papier chimiques. Application au blanchiment. Tesis doctoral, Génie des Procédés de l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques, Institut National Polytechnique de Grenoble, Francia.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (1994). Effect of ozone on pulp components application to bleaching of kraft pulps. *Holzforschung*, 48 (Supplement): 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 Pulp Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. I, p. 293-299.
- CHIRAT, C.; VIARDIN, M-T.; LACHENAL, D. (1994). Use of a reducing stage to avoid degradation of softwood kraft pulp after ozone bleaching. *Paperi Ja Puu- Paper and Timber*, 76(6-7): 417-422.
- DAVIDSON, G.F. (1948). The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. Part II. The absorption of methylene blue. *Journal of Textile Institute*, 39: 65-86.
- DE LA CHAPELLE, V.; CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (1998). Heat and Light induced brightness reversion of bleached chemical pulps. Effect of oxidized groups. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 2: p. 587-590.

- ELDIN, N.M.S.; FAHMY, A.M. (1994). Effect of accelerated aging on the properties of some writing paper sheets. *Polymer International*, 34 (1): 15-18.
- FORSSKÅHL, I. (1995). Temperature and humidity effects on the light-induced changes in lignocellulosic pulps. *The 8th international Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol III, p. 9-14.
- FUHRMANN, A.; RASIMUS, R.; RAUTONEN, R. (1998). Ozone bleaching-new encouraging perspectives. *Paperi Ja Puu-Paper and timber*, 80(4): 243-248.
- GIERTZ, H.W.; MCPHERSON, J. (1956). Brightness reversion of bleached pulps. *Svensk Papperstidning*, 59 (3): 93-97.
- GODSAY, M.P.; PEARCE, E.M. (1984). Physico-Chemical Properties of Ozone Oxidized Kraft Pulps. *Tappi Oxygen Delignification Symposium*. San Francisco, p. 55 - 70.
- GULLICHSEN, J.; SÖDERHJELM, L. (1984). On the colour reversion of bleached kraft pulp. *Paperi Ja Puu*, 1: 34-37.
- GURNAGUL, N.; HOWARD, R.C.; ZOU, X.; UESAKA, T.; PAGE, D.H. (1993). The mechanical permanence of paper: a literature review. *Journal of Pulp and Paper Science*, 19 (4): 160-166.
- KOLAR, J.; STRLIC, M.; NOVAK, G.; PIHLAR, B. (1998). Aging and stabilization of alkaline paper. *Journal of Pulp and Paper Science*, 24 (3): 89-94.
- LEWIN, M.; EPSTEIN, J.A. (1962). Functional Groups and Degradation of Cotton Oxidized by Hypochlorite. *Journal of Polymer Science*, 58: 1023-1037.
- 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.
- LORÅS, V. (1967). Factors influencing loss in brightness during heating of chemical pulps. *Norsk Skogindustri*, 21 (10): 368-375.
- LUETZOW, A.E.; THEANDER, O. (1974). 6-Aldehydocelluloses - Thermal Instability, β -Elimination and Acid Hydrolysis. *Svensk Papperstidning*, 9: 312-318.
- NORSTEDT, I.; SAMUELSON, O. (1966). Determination of Carbonyl Groups in Bleached Wood Pulps. *Svensk Papperstidning*, 13: 441-446.
- 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.
- PANCHAPAKESAN, B.; HICKMAN, E. (1995). Fiberline Advancements Spur Papermaking Process Changes. *Pulp & Paper*: 87-92.
- PEREIRA, E.R.; COLODETTE, J.L.; DE BRITO, A.C.H. (2000). Fatores que afetam a eficiencia e

- a selectividade do branqueamento com ozônio. *O Papel*, 2: 37-49.
- PHAN, X.Q.; LACHENAL, D.; NEIRINCK, V.; ROBERT, D. (1994). Structure and reactivity of spruce mechanical pulp lignins. 4 C-13-NMR spectral studies of isolated lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 14 (4): 483-506.
- RAPSON, W. H.; HAKIM, K. A. (1957). Carbonyl Groups In Cellulose And Colour Reversion. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 58 (8): 151-157.
- RAPSON, W.H.; ANDERSON, C.B.; MAGUED, A. (1989). Brightness of naturally aged laboratory-bleached pulps. *Tappi Journal*, 11: 1989.
- RAPSON, W.H.; SPINNER, I.H. (1979). Brightness reversion in bleached pulps. En: Singh, R.P. (ed.). *The bleaching of pulp*. Tappi Press, Atlanta, p. 357-391.
- SAMUELSON, O.; TÖRNELL, B. (1961). Determination of Carboxyl Groups in Cellulose. *Svensk Papperstidning*, 5: 155-159.
- SJÖSTRÖM, E.; ERIKSSON, E. (1968). The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. *Tappi Journal*, 51 (1): 16-19.
- SMIT, D. (1993). Brightness reversion. *Paper Southern Africa*, 8: 34-39.
- SOLER, J.; GARCÍA HORTAL, J.A.; TORRES, A.L.; VIDAL, T.; COLOM, J.F. (1999). Durabilidad del papel reciclado de impresión y escritura. *Ingeniería Química*, XXXI (356): 205-212.
- SOLER, J.; GARCÍA, J.A.; TORRES, A.L.; VIDAL, T.; COLOM, J.F. (2000). Durability of recycled printing and writing paper. *Progress in Paper Recycling*, 10(1): 20-28.
- TOLVAJ, L.; FAIX, O. (1995). Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L*a*b* color measurements. *Holzforschung*, 49 (5): 397-404.
- WHITMORE, P.M.; BOGAARD, J. (1994). Determination of the cellulose scission route in the hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator*, 15 (1): 26-45.
- 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.