
Capítulo 4

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

Parte I. Aplicación de Pretratamientos

RESUMEN

El ozono parece ser una buena opción como agente blanqueante en pastas TCF. Su baja selectividad hace que sea necesario llevar a cabo un estudio para la optimización del blanqueo con ozono. En el presente capítulo se han utilizado diferentes reactivos aplicados como pretratamientos a la etapa de blanqueo con ozono (Z), con el fin de incrementar la selectividad de dicha etapa. Se han aplicado 8 reactivos diferentes en diversas condiciones, lo que ha dado lugar a 26 pretratamientos distintos. Además se han realizado dos tratamientos que son una combinación de pretratamiento y aditivo (Pret+Adit). En general se observa un efecto beneficioso de los pretratamientos siendo más significativo en el caso de los quelantes y de los ácidos. En la determinación de iones metálicos se ha observado que las pastas analizadas antes del blanqueo con ozono, contienen hierro, cobre y manganeso. Los tratamientos Pret+Adit han sido más efectivos, lo que puede atribuirse a la aplicación del aditivo durante la etapa Z.

INTRODUCCIÓN

La novedad de las secuencias TCF (totalmente libres de cloro) ha obligado a los científicos a resolver nuevos problemas. El estudio y optimización de cada una de las nuevas etapas de blanqueo ha sido necesario. La eliminación de cloro o derivados para obtener pastas TCF requiere la utilización de otros agentes de blanqueo como el oxígeno y el peróxido de hidrógeno. Pero la combinación de sólo estos dos agentes no es suficiente para obtener la eficiencia de la cloración. La incorporación de un estadio de blanqueo con ozono (Z) parece ser una buena opción, puesto que éste posee un elevado potencial de oxidación.

El ozono reacciona con la mayoría de los grupos químicos presentes en la lignina residual, contrariamente al oxígeno y al peróxido. Pero también tiene tendencia a reaccionar con los

hidratos de carbono, causando una reducción importante en la viscosidad de la pasta y, por tanto, en la selectividad del proceso (PATT *et al.*, 1991; KANG *et al.*, 1995; QUESADA *et al.*, 1998; KISHIMOTO y NAKATSUBO, 1998).

Este problema de selectividad asociado al blanqueo con ozono tiende a dificultar su aplicación en el blanqueo TCF, ya que se obtienen propiedades finales de las pastas por debajo de los valores normales de mercado. Por tanto, la mejora de la selectividad del proceso (incremento de la relación entre la disminución del índice kappa o la ganancia de blancura con la disminución de la viscosidad durante la etapa Z) es totalmente necesaria para conseguir una blancura final mediante una aplicación beneficiosa del ozono en el blanqueo TCF. Por consiguiente, el potencial de utilización del ozono queda limitado mientras no se encuentre una solución para la prevención de la degradación de los hidratos de carbono, por lo que, el blanqueo con ozono requiere de un estudio para su optimización desde el punto de vista de selectividad del proceso.

Parte de las investigaciones que se llevan a cabo con relación al blanqueo con ozono, tienen como finalidad hallar un tratamiento adecuado de la pasta que sea capaz de prevenir la reacción del ozono con los hidratos de carbono (LIEBERGOTT *et al.*, 1992(a) y 1992(b); CHIRAT *et al.*, 1993; COLODETTE *et al.*, 1993; SÜSS *et al.*, 1996). Este propósito da lugar a diferentes planteamientos para la resolución del problema de selectividad de dicho estadio de blanqueo. Uno de ellos consiste en limitar la disponibilidad física del ozono hacia la celulosa controlando la naturaleza del medio (MBACHU y MANLEY, 1981; KAMISHIMA *et al.*, 1984). Otro enfoque está basado en evitar la formación o inhibir la actividad de especies secundarias reactivas, tales como radicales hidroxilo, considerados responsables de la degradación de la celulosa (EK *et al.*, 1989; GIERER y ZHANG, 1993; ZHANG *et al.*, 1997). Otros planteamientos que parecen mejorar la selectividad son la eliminación de iones metálicos en el blanqueo con ozono (ALLISON, 1985; CHIRAT y LACHENAL, 1995) y el incremento de la estabilidad del ozono y/o solubilidad en disolventes orgánicos y en ácidos (MBACHU y MANLEY, 1981; BROLIN *et al.*, 1993; BOUCHARD *et al.*, 1995).

Como ya se ha indicado, existe una extensa bibliografía aunque no existe un consenso general sobre el mejor tratamiento que debe aplicarse para mejorar la selectividad del estadio con ozono.

En el presente capítulo se pretende incrementar la selectividad de la secuencia TCF estudiada aplicando diferentes reactivos en un estadio previo al blanqueo con ozono. A este estadio previo se le ha denominado **Pretratamiento** (o **Pret**) y consiste en la realización de un tratamiento a una consistencia media, con la aplicación de un reactivo y con un lavado final de la pasta antes de entrar en la etapa Z. El objetivo es lograr deslignificar lo máximo posible preservando los hidratos de carbono, es decir, hacer que el ozono sea más selectivo frente a la celulosa.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia Prima

La materia prima empleada en este capítulo es pasta kraft de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) de procedencia industrial, cedida por la empresa ENCE (Pontevedra, España). Las características de esta pasta, medidas en laboratorio, son las siguientes:

Índice kappa: 13,6

Blancura: 31,7% ISO

Viscosidad: 1090 mL/g

Secuencia de blanqueo

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

X: Pretratamiento enzimático con xilanasas.

O: Deslignificación con oxígeno.

Z: Blanqueo con ozono.

R: Tratamiento reductor con borohidruro sódico.

P: Blanqueo con peróxido de hidrógeno.

Las condiciones de los diferentes estadios de blanqueo se muestran en la Tabla 4I. El equipo y metodología utilizados para la realización de las diferentes etapas de blanqueo se especifican en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos).

Como puede observarse, se ha incluido ya el tratamiento reductor más efectivo que se halló en el estudio que se presenta en el Capítulo 3.

Caracterización de las pastas

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

También se ha determinado el contenido en los iones metálicos hierro (Fe), cobre (Cu) y manganeso (Mn) por espectroscopia de absorción atómica después de una digestión vía seca de la muestra, según la norma TAPPI T 266 om-94 (ver Capítulo 2).

Pretratamiento (Pret)

El **Pretratamiento** es la realización de un tratamiento a una consistencia media o baja, mediante la aplicación de un reactivo y realizando un lavado final de la pasta antes de pasar a la etapa Z, de manera que la secuencia final resultante es del tipo XOPretZRP. Como reactivos se han aplicado diferentes productos químicos de tipo orgánico e inorgánico, a

diferentes dosis y/o condiciones, basándose en la bibliografía (LIEBERGOTT *et al.*, 1992(a); COLODETTE *et al.*, 1993). Estos reactivos son los siguientes:

Orgánicos: Ácido acético; Ácido dietilentriaminopentacético (DTPA); Ácido etilendiaminotetracético (EDTA).

Inorgánicos: Ácido sulfúrico; Peróxido de hidrógeno; Borohidruro sódico; Sulfito sódico; Tiosulfato sódico.

Tabla 4-I

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

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

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

Se han realizado un total de 24 pretratamientos además de dos tratamientos (PAA1 y PEA16) que son una combinación de un pretratamiento y un aditivo. El ensayo PAA1 ha consistido en la realización de un pretratamiento con 10% s.p.s. de ácido acético al 12% de consistencia durante 60 min y a 70°C. La pasta fue lavada minuciosamente y posteriormente se aplicó 2,6% de ácido acético en forma de aditivo, al 12% de consistencia durante 60 min y a 70°C, consiguiendo un pH de 3,2. Finalizado el tiempo de reacción, la pasta se espesó al 40% de consistencia para poder realizar el blanqueo con ozono, calculando un 0,53% s.p.s. de aditivo ácido acético presente durante la ozonización. La muestra PEA16 también ha consistido primeramente en la realización de un pretratamiento con 1% de EDTA al 10% de consistencia durante 10 min a temperatura ambiente, pH 3 y lavado final. Y posteriormente, la aplicación de ácido sulfúrico en forma de aditivo, al 2% de consistencia durante 30 min y a

pH 2,5. Finalmente la pasta se espesó al 40% de consistencia para la posterior realización del blanqueo con ozono, calculando un 0,05% de aditivo presente durante la ozonización.

La Tabla 4-II muestra los diferentes reactivos utilizados como Pretratamientos así como las condiciones aplicadas.

Tabla 4-II

Reactivos utilizados como pretratamientos. Condiciones de aplicación.

Reactivo	Ref.	Dosis (%s.p.s.)	Consistencia (% s.p.s.)	Temp. (° C)	Tiempo (min)	pH
Acido Acético	PA1	10	12	70	60	-
	PA2	0,5	10	70	30	6
	PA3	1,5	3,5	70	30	2
	PA4	0,5	10	70	30	-
DTPA	PD1	0,5	3,5	70	30	6
	PD2	0,5	3,5	70	30	2
	PD3	0,5	3,5	70	60	6
	PD4	0,5	8,5	70	30	6
EDTA	PE1	1	10	Amb.	60	-
	PE2	1	10	90	40	-
Acido Sulfúrico	PS1	1,5	12	70	60	-
	PS2	3	3,5	70	60	-
Peróxido de Hidrógeno*	PP1	0,2	12	60	60	-
	PP2	0,2	12	60	60	-
	PP3	1,6	12	60	60	-
	PP4	1,6	12	60	60	-
	PP5	0,2	12	90	60	-
	PP6	0,8	12	90	60	-
	PP7	1,5	3,5	70	30	2
	PP8	0,5	10	70	30	11
Borohidruro Sódico	PB1	1,5	3,5	70	30	-
Sulfito Sódico	PY1	1	10	40	10	-
	PY2	10	10	80	180	-
Tiosulfato Sódico	PT1	1,5	3,5	70	30	-

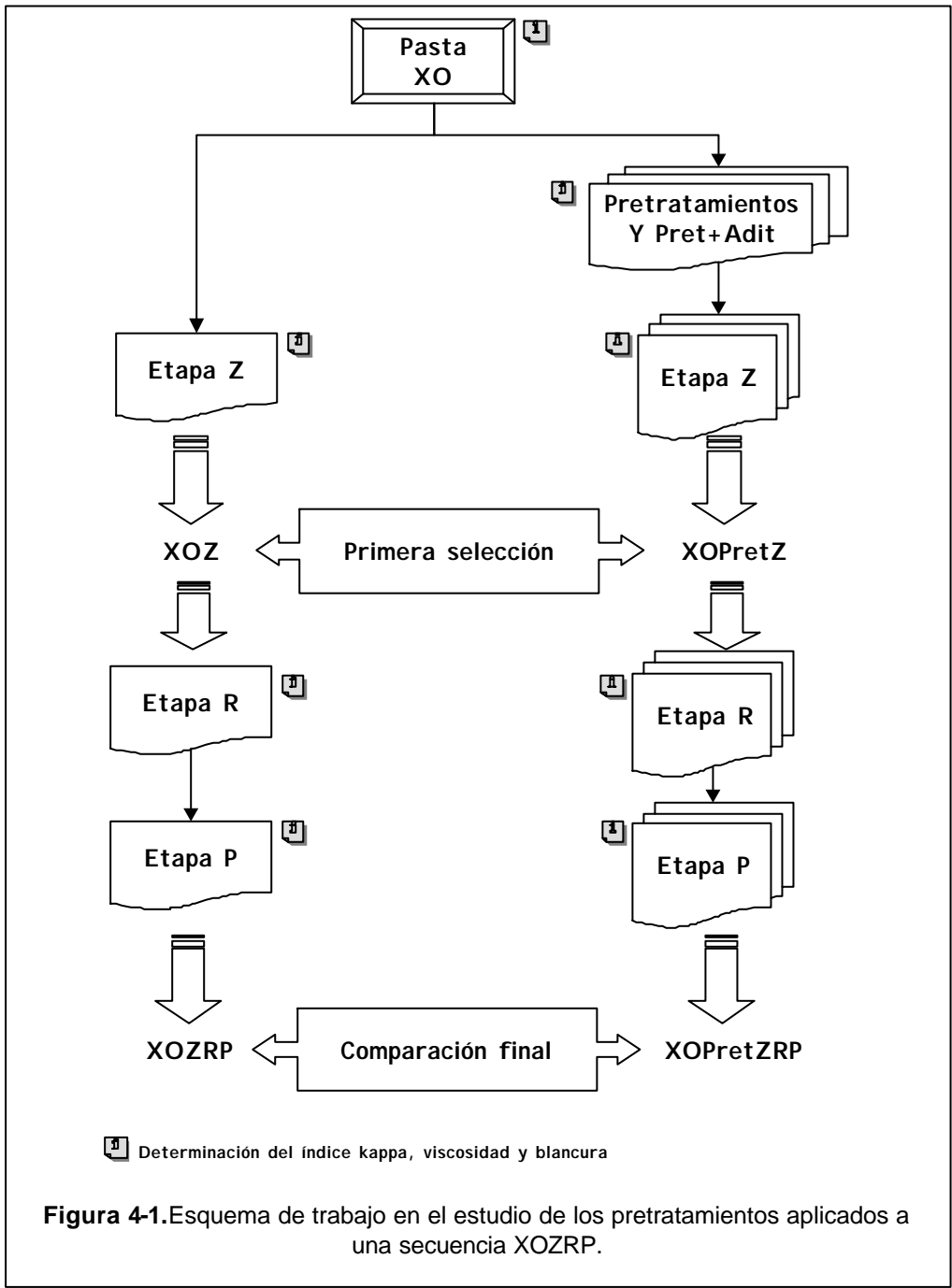
*Adición en % de H₂SO₄ y DTPA, respectivamente: 0 y 0,2 para PP1; 2 y 0,2 para PP2; 0 y 0,2 para PP3; 2 y 0,2 para PP4; 1 y 0,2 para PP5 y PP6; ninguna para PP7 y PP8.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

Sobre esta pasta XO se aplicaron los diferentes Pretratamientos mencionados en el apartado anterior y a continuación, después de un lavado minucioso de las muestras, se

efectuó el blanqueo con ozono (Z) obteniéndose así las secuencias XOPretZ. Paralelamente, se realizó la secuencia blanco XOZ. Se midieron las propiedades de las pastas que se muestran en la Tabla 4-III y se pasó a realizar una primera selección de los pretratamientos. Posteriormente se efectuaron las etapas R y P sobre los pretratamientos elegidos, se midieron las propiedades de la pasta (Tabla 4-IV) y se compararon los resultados obtenidos. La Figura 4-1 muestra el esquema de trabajo llevado a cabo en este capítulo.



Primera selección

En términos generales y comparando los resultados (Tabla 4-III) de la secuencia blanco (XOZ) con las pretratadas (XOPretZ), puede decirse que el efecto del Pretratamiento se manifiesta en un incremento de la blancura y una leve disminución del índice kappa, mientras que la viscosidad es similar o ligeramente inferior.

Tabla 4-III

Caracterización de las pastas después de la etapa Z, de los diferentes pretratamientos aplicados (XOZPretZ), de los dos tratamientos composición (XO(Pret+Adit)Z) y del blanco (XOZ)

		pH pret	Índice Kappa	Blancura (% ISO)	Viscosidad (mL/g)
Blanco XOZ		-	1,9	73,1	527
Pretratada (XOPretZ)					
Ácido acético	PA1	3,3	1,7	75,6	496
	PA2	6,1	1,7	76,2	500
	PA3	1,9	1,6	76,9	485
	PA4	4,7	1,5	78,9	473
DTPA	PD1	6,3	1,6	78,1	438
	PD2	1,8	1,5	76,9	479
	PD3	6,1	1,5	77,1	487
	PD4	6,3	1,5	77,5	476
EDTA	PE1	5,2	1,4	78,4	455
	PE2	5,5	1,6	77,6	466
Ácido sulfúrico	PS1	2	1,4	76,4	491
	PS2	2	1,4	77,4	469
Peróxido de hidrógeno	PP1	8,3	1,7	75,8	480
	PP2	1,8	2	75,7	500
	PP3	8,2	1,8	77,4	486
	PP4	1,9	1,8	77,5	481
	PP5	2,3	1,7	77,3	482
	PP6	2,3	1,7	77,4	504
	PP7	2,1	1,8	77,3	501
	PP8	11,3	1,7	75,6	496
Borohidruro sódico	PB1	10,1	1,3	78,3	472
Sulfito sódico	PY1	8,6	1,5	74,9	501
	PY2	8,5	1,6	76,8	490
Tiosulfato sódico	PT1	6,4	1,8	75,5	517
Pret+Adit					
PAA1		3,2	2,5	81,4	573
PEA16		3,5	2,7	82	606

Para realizar una primera eliminación de cada reactivo utilizado como Pretratamiento, se aceptaron aquellas condiciones que dan mejores resultados, y en caso de valores similares, aquellas que suponen una menor dosis de reactivo, o menor tiempo de reacción, o las condiciones que se acoplan mejor al proceso de blanqueo.

En el caso del ácido acético (PA1 a PA4) se observa que no hay una dependencia clara de las condiciones de la etapa con los valores de caracterización de la pasta. Una dosis de ácido acético y tiempo de reacción elevados (PA1) no se traduce en resultados significativamente mejores, puesto que incluso es el que da lugar a una menor blancura. Por tanto, las condiciones preferibles son las correspondientes a PA4, seguido por las de PA3, con dosis de reactivo y tiempo de reacción menores y con valores de blancura mayor a PA1.

En cuanto a las diferentes aplicaciones de DTPA (PD1 a PD4) parece existir una influencia del pH, obteniéndose una mayor blancura a pH alrededor de 6, lo que concuerda con los resultados obtenidos por COLODETTE *et al.* (1993). Sin embargo, SÜSS *et al.* (1996) exponen que para una mayor eficiencia es necesario realizar este Pretratamiento a pH ácidos. Se observa también que un mayor tiempo de reacción (PD3) parece preservar mejor la viscosidad.

En la aplicación del EDTA (PE1 y PE2), las condiciones correspondientes a PE1 dieron un efecto más positivo que PE2. Parece ser que una temperatura elevada no favorece el tratamiento. Esto se contradice con los resultados obtenidos por CHIRAT *et al.* (1993) que obtuvieron una mayor deslignificación con el incremento de la temperatura.

Los dos pretratamientos con ácido sulfúrico (PS1 y PS2) se realizaron al mismo pH, tiempo de reacción y temperatura, pero a dosis de ácido y consistencia diferentes. La deslignificación fue la misma en ambos casos. Para una dosis de ácido menor y una consistencia media (PS1) se obtiene una mayor viscosidad, y por tanto, menor degradación de la celulosa, y un punto menos de blancura, que con una mayor dosis de ácido y a consistencia baja (PS2). Se eligió PS1, pues las condiciones de aplicación son más apropiadas a una secuencia de blanqueo.

En el caso de la aplicación de peróxido de hidrógeno (PP1 a PP8), se observa que a mayor dosis de reactivo, mayor es la blancura obtenida manteniéndose la viscosidad. En cuanto al resto de variables no se aprecia un efecto significativo de las mismas, aunque parece advertirse que pH alcalinos (8-11) tienen un efecto más deslignificante, mientras que a pH ácidos (2) el efecto es blanqueante. Los valores de viscosidad son muy similares en todos los casos, en cambio se aprecian dos grupos en cuanto a la blancura: PP1, PP2 y PP8 con valores del orden de 76% ISO; PP3, PP4, PP5, PP6 y PP7 con valores del orden de 77,5% ISO. Se elige este segundo grupo, descartándose el PP4 ya que son las mismas condiciones que PP3, pero con la particularidad de que además se adiciona ácido sulfúrico para conseguir el pH deseado.

En cuanto al sulfito sódico (PY1 y PY2) se observa que los valores de viscosidad son muy similares y la blancura es dos puntos mayor para el caso de PY2. Aún así se eligió el PY1 ya que el PY2 requiere una dosis de reactivo 10 veces mayor, una temperatura elevada y un mayor tiempo de reacción.

Así pues las muestras elegidas en las cuales se realizó el blanqueo final fueron: PA3, PA4, PD3, PE1, PS1, PP3, PP5, PP6, PP7, PB1, PY1 y PT1.

En cuanto a los tratamientos que son combinación de un pretratamiento y un aditivo, se observa claramente un efecto más beneficioso ya que se obtiene una mayor blancura y viscosidad comparado con el resto de pretratamientos, aunque el índice kappa final es ligeramente mayor. De los dos, el más efectivo es el PEA16 (pretratamiento con EDTA y aditivo con ácido sulfúrico). Parece razonable atribuir este mayor efecto a la aplicación adicional del aditivo.

Blanqueo final

Sobre las muestras elegidas anteriormente, se llevó a cabo el blanqueo final aplicando el tratamiento reductor (etapa R) y el blanqueo con peróxido de hidrógeno (etapa P). Los resultados finales después de la etapa P se muestran en la Tabla 4-IV. Los índices kappa no se presentan ya que en todos los casos fueron inferiores a la unidad. En cambio se indican los valores de peróxido residual, esto es, el porcentaje de peróxido de hidrógeno no consumido sobre el 2 % aplicado en la etapa P.

En la muestra PP5 no fue posible determinar la blancura y la viscosidad después de la etapa P, pero los resultados obtenidos después de la etapa R no evidencian un efecto superior al resto de pretratamientos con peróxido de hidrógeno.

En la Figura 4-2 se representan los valores de viscosidad frente los de blancura de los diferentes pretratamientos elegidos (XOPretZRP), de los dos tratamientos Pret+Adit (XO(Pret+Adit)ZRP) y del blanco (XOZRP). La mayoría de los pretratamientos presentan una ligera disminución en la viscosidad y un notable incremento de la blancura. El Pretratamiento que proporciona una mayor blancura es el EDTA (PE1), con cuatro puntos por encima del blanco. Los dos pretratamientos que claramente se distancian del resto son el sulfito sódico (PY1) y el tiosulfato sódico (PT1); dos reductores que únicamente incrementan ligeramente la blancura, lo que puede ser atribuido a un blanqueo de los grupos cromóforos presentes en las pastas, resultados que concuerdan con los obtenidos por COLODETTE *et al.* (1993).

La actuación más interesante es la que muestran los dos tratamientos (Pret+Adit), los cuales claramente aumentan la blancura manteniendo una viscosidad superior a la del blanco. La diferencia que existe con los pretratamientos desde el punto de vista de aplicación es que se ha utilizado un aditivo durante el blanqueo con ozono. Por consiguiente, la mejora adicional puede ser atribuida únicamente al aditivo.

Tabla 4-IV

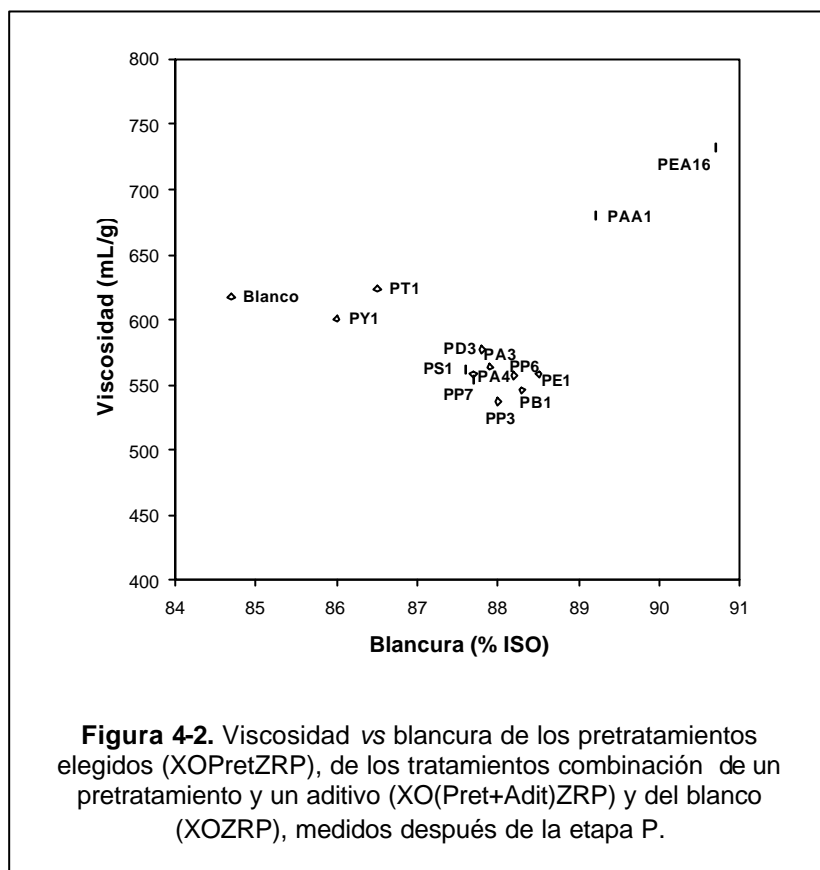
Caracterización de las pastas después de la etapa P, de los diferentes pretratamientos elegidos (XOPretZRP), de los dos tratamientos composición (XO(Pret+Adit)ZRP) y del blanco (XOZRP)

		Peróxido residual (%)	Blancura (% ISO)	Viscosidad (mL/g)
Blanco XOZRP		1,2	84,7	618
Pretratada (XOPretZRP)				
Ácido acético	PA3	1,27	87,9	564
	PA4	-	87,7	558
DTPA	PD3	1,41	87,8	577
EDTA	PE1	1,18	88,5	558
Ácido sulfúrico	PS1	1,16	87,6	562
Peróxido de hidrógeno	PP3	0,79	88	537
	PP5	0,64	-	-
	PP6	0,71	88,2	557
	PP7	0,67	87,7	554
Borohidruro sódico	PB1	0,39	88,3	546
Sulfito sódico	PY1	0,08	86	601
Tiosulfato sódico	PT1	0,47	86,5	624
Pret+Adit				
PAA1		1,55	89,2	680
PEA16		1,43	90,7	732

Otro parámetro a considerar es el peróxido residual que se muestra en la Figura 4-3. Podría dividirse el conjunto de tratamientos en dos grupos: los que tienen valores por encima del 1% (PA3, PD3, PE1, PS1, PAA1 y PEA16), lo cual significa que ha habido un consumo de peróxido inferior al 50% en la etapa P, y los que tienen valores por debajo del 0,8% (PP3, PP6, PP7, PB1, PY1 y PT1) que corresponde a consumos de peróxido superiores al 60%. En los casos en que el consumo de peróxido fue inferior al 50%, indica que podría disminuirse la dosis de peróxido residual en la etapa P, lo que se traduciría en un ahorro de reactivo de dicho estadio, sin que esto afectara a las propiedades finales de la pasta. Aunque también podría pensarse en la disminución de la carga de ozono aplicada en la secuencia de blanqueo.

En general, se puede concluir que cualquier pretratamiento de los que se han aplicado mejora las características de la pasta. Las blancuras más altas se obtienen con EDTA, borohidruro sódico, peróxido de hidrógeno, ácido acético, ácido sulfúrico y DTPA. El borohidruro sódico muestra un bajo porcentaje de peróxido residual, lo que no permitiría reducir la dosis de peróxido en la etapa P. Lo mismo ocurre con el peróxido de hidrógeno

aplicado como pretratamiento, además del hecho que necesita reactivos adicionales (ácido sulfúrico y DTPA) lo que incrementa el coste del pretratamiento. El ácido acético, el ácido sulfúrico y el DTPA son tres buenos candidatos, junto con el EDTA que es el que presenta mayor blancura. Se deduce pues que los ácidos y los agentes quelantes son los que dan lugar a mejores resultados.

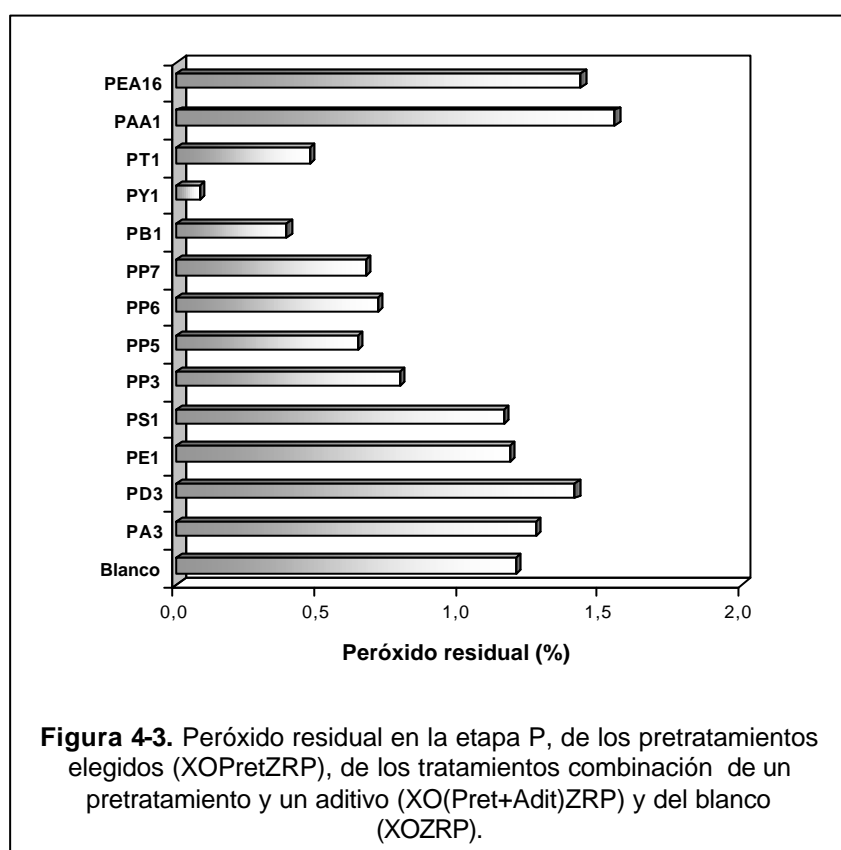


De todos los tratamientos realizados, los más efectivos son aquellos en los que aplican un aditivo durante la etapa Z (PAA1 y PEA16), puesto que dan lugar a una mayor blancura además de una viscosidad superior al blanco y valores de peróxido residual superiores al resto de pretratamientos.

Efecto de los iones metálicos

La explicación de que los ácidos y los agentes quelantes sean más efectivos que el resto de pretratamientos podría estar relacionado con la eliminación de iones metálicos. Los metales que comúnmente se encuentran en la pasta de papel son el Fe (II), Mn (II), Cu (II), Co (II), Na (I), Ca (II) y Mg (II), siendo los más perjudiciales el Fe, Cu y el Mn (SOTELAND, 1974; COLODETTE *et al.*, 1993; BREED *et al.*, 1995; LAPIERRE *et al.*, 1997; DAHL *et al.*, 1998).

Puesto que la metodología de determinación de iones metálicos mediante espectroscopia de absorción atómica no había sido utilizada anteriormente en el presente laboratorio, primero se realizaron algunos ensayos a fin de familiarizarse con el procedimiento. Los iones metálicos a cuantificar fueron el Fe, el Cu y el Mn, y las muestras analizadas fueron pasta de eucalipto cruda, X, O y XO. Antes de la cuantificación de los iones presentes en la pasta, debe determinarse con precisión el contenido de humedad de la misma, ya que la pasta tiene cantidades variables de humedad que pueden afectar en el proceso de medida. Como el contenido de iones metálicos se obtiene respecto a una recta de calibrado lograda mediante soluciones patrón de los cationes a determinar, la matriz de la muestra a analizar debe ser lo más parecida posible a la de los patrones utilizados. Por ello, la muestra de pasta debe ser incinerada (vía seca) para eliminar la materia orgánica, y posteriormente las cenizas se recogen mediante ácido clorhídrico.



Los primeros resultados obtenidos mostraban bastante dispersión, por lo que se realizaron nuevas incineraciones, y en un mismo día se volvieron a medir el contenido de cationes de las pastas incineradas en los diferentes días. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4-V.

Como puede observarse, los valores de Cu y Mn son bastante aceptables, sobre todo en el caso del Mn. Pero para el Fe, existe una gran dispersión y además los valores no son reproducibles, por lo que en el caso del Fe, únicamente se puede corroborar que existe un cierto contenido en iones Fe, que incluso parece ser superior al resto de cationes Cu y Mn.

Tabla 4-V

Resultados de las mediciones del contenido de iones metálicos

Pasta	Ref [▲]	Det [*]	Mn (ppm)	%RSD	Cu (ppm)	%RSD	Fe (ppm)	%RSD
Cruda	C1	a	37,20	0,48	18,93	0,74	33,88	0,45
	C1	b	38,71	0,18	20,34	0,84	36,79	0,87
	C2	b	34,06	0,37	10,24	1,84	32,65	0,56
	C3	b	37,80	0,61	14,28	0,93	24,20	0,68
X	X1	a	15,24	0,51	17,11	0,37	27,23	0,81
	X1	b	15,04	0,50	16,64	0,79	32,68	0,81
	X2	a	15,31	0,43	10,93	0,99	46,99	0,74
	X2	b	15,51	0,44	11,21	0,88	47,00	1,23
O	O1	a	9,09	0,42	8,92	0,36	77,75	0,77
	O1	b	8,86	0,73	9,05	0,21	81,49	1,35
	O2	a	9,24	0,31	12,56	0,56	66,18	0,15
	O2	b	9,23	0,68	12,94	0,3	70,34	0,28
XO	XO1	a	6,76	0,89	8,77	0,62	82,94	0,49
	XO1	b	6,75	0,73	9,01	0,31	87,80	0,98
	XO2	b	5,95	0,52	15,03	0,49	65,24	1,04
	XO3	b	6,61	0,76	12,10	0,82	147,90	0,82

▲ El número indica incineraciones realizadas en diferentes días. *Referencia del día de la realización de la medida del contenido de cationes. %RSD: Desviación estándar relativa.

Debido a que la metódica requeriría una optimización e incluso se debería pensar en utilizar otro método de digestión de la muestra que podría ser vía húmeda, y no siendo además motivo de estudio en esta tesis, se optó por no seguir con la determinación de iones metálicos en otras etapas del proceso, todo y que se considera que puede ser una herramienta muy útil para intentar estudiar el efecto de la presencia de estos cationes en los procesos de blanqueo.

El contenido de Mn en la pasta cruda es de alrededor de 37 ppm, de 15 ppm en la pasta X, de 9 ppm en la pasta O y de 6,5 ppm en la pasta XO, por lo que se observa que hay una eliminación de iones Mn con el pretratamiento enzimático y con la deslignificación con oxígeno, siendo esta eliminación más pronunciada cuando se realizan conjuntamente ambos tratamientos en la pasta. También se produce una eliminación de iones Cu, aunque proporcionalmente es inferior a la eliminación de iones Mn, quedando alrededor de 11 ppm en la pasta XO, habiendo partido de 16 ppm en la pasta cruda. Se produce pues una eliminación de iones metálicos durante las etapas X y O, pero una cierta cantidad aún sigue presente en la pasta XO antes del blanqueo con ozono, siendo de 6,5 ppm y de 11 ppm de Mn y Cu, respectivamente. Estos iones metálicos pueden tener un efecto perjudicial en los posteriores estadios de blanqueo.

En cuanto al Fe, aunque no se puede llegar a una conclusión clara, sí que se observa que después de la deslignificación con oxígeno (pastas O y XO), los contenidos en Fe son elevados con respecto a las etapas anteriores, lo que podría ser debido a una contaminación de la muestra por parte de propio reactor utilizado en la etapa O.

En la bibliografía existen diferentes estudios sobre el efecto de estos iones metálicos en el estadio Z (LACHENAL y BOKSTRÖM, 1986; CHIRAT *et al.*, 1993; NI *et al.*, 1996). La presencia de iones metálicos en la pasta cataliza la descomposición del ozono y por tanto incrementa la formación de radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) (CHIRAT y LACHENAL, 1995; ZHANG *et al.*, 1997; KISHIMOTO y NAKATSUBO, 1998). El radical $^{\circ}\text{OH}$ es un oxidante muy fuerte que reacciona rápidamente con los substratos orgánicos y que presenta una selectividad del orden de 10^5 - 10^6 veces menor que la correspondiente al ozono molecular (EK *et al.*, 1989; GIERER y ZHANG, 1993; ERIKSSON *et al.*, 1998), por lo que se le considera el principal responsable de la degradación de la celulosa en la etapa Z.

Así pues, mediante un lavado ácido o una quelación se pueden eliminar o inactivar los iones metálicos con lo que se obtendría una mejora en la selectividad de la etapa Z. De hecho, esto se observa en el presente trabajo, ya que los Pretratamientos que dieron mejores resultados fueron los ácidos (ácido sulfúrico y acético) y los que tienen un efecto quelante (EDTA y DTPA), destacándose ligeramente estos últimos. Esto podría ser debido a que los quelantes tengan mayor facilidad de capturar determinados iones metálicos que sean más perjudiciales para el blanqueo. COLODETTE *et al.* (1993) habla de los metales "buenos" (Ca^{2+} , Na^+ y Mg^{2+}) y los metales "malos" (Fe^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+}), mientras que HEIJNESSON *et al.* (1995) divide los iones metálicos en dos categorías: los que tienen un efecto catalítico (que causan degradación de la celulosa y de los agentes de blanqueo) y los que tienen un efecto estabilizante (protegen contra la degradación y se utilizan frecuentemente en los propios estadios de blanqueo). Existen diferentes teorías sobre este tema pero la mayoría coinciden en que el Fe^{2+} es uno de los metales más perjudiciales. Según SÜSS *et al.* (1996), este catión Fe^{2+} necesita condiciones muy ácidas para ser separado de la fibra, pero su eliminación puede acelerarse añadiendo quelantes. CHIRAT *et al.* (1993) presentaron unos

resultados en los que se observa que el EDTA elimina alrededor de un 50 a 60% de Fe^{2+} y Cu^{2+} , y 90% de Mn^{2+} , mientras que el ácido sulfúrico supone la eliminación de sólo un 20% de Fe^{2+} , un 30% de Cu^{2+} y 85% de Mn^{2+} .

ABUBAKR *et al.* (1997) indican que los iones metálicos están retenidos en la pasta básicamente por dos mecanismos: por intercambio iónico con grupos funcionales ácidos y por formación de complejos, de manera que estos últimos necesitan unas condiciones más ácidas para ser desionizados, ya que estos complejos están más firmemente enlazados a la pasta. El ajuste de pH es efectivo para eliminar los cationes que están por intercambio iónico, mientras que se necesita una química totalmente diferente para eliminar los que están formando complejos.

SOTELAND (1974) también coincide en que los metales hierro, cobre y manganeso tienen un efecto perjudicial, principalmente en la ganancia de blancura. Pero además concluye que el pretratamiento adecuado varía considerablemente dependiendo del tipo de pasta, debido a los diferentes contenidos en metales que pueden presentar.

En cuanto al cobalto, ZHANG *et al.* (1997) señalan que este ión metálico forma complejos con los radicales hidroxilo en el sustrato y por tanto no afecta en la descomposición del ozono.

Otra posibilidad, respecto al hecho de que los ácidos sean menos selectivos que los quelantes desde el punto de vista de viscosidad, podría estar relacionado con una hidrólisis adicional de los hidratos de carbono que se produciría durante el tratamiento ácido, lo que no ocurriría con los quelantes.

En cuanto a los tratamientos PAA1 y PEA16, se ha observado que incrementan la efectividad del proceso, puesto que se obtiene una mayor blancura (2 puntos más que el Pretratamiento más efectivo) preservando la viscosidad (aproximadamente más de 150 unidades). Como ya se ha comentado, es lógico atribuir este efecto adicional al aditivo aplicado. Estos resultados se asemejan a los obtenidos por LACHENAL y BOKSTRÖM (1986) que también hallaron un efecto adicional al aplicar el aditivo, aunque fue menos importante al obtenido en este estudio, atribuyendo el mayor efecto a la eliminación de iones metálicos. Está claro que los Pretratamientos tienen un efecto beneficioso en el blanqueo con ozono, pero estos dos tratamientos (PAA1 y PEA16) hacen pensar en el hecho que posiblemente sea tan, igual o más efectivo aplicar únicamente un aditivo durante el estadio Z. Esta cuestión se trata en el capítulo siguiente.

En cuanto al resto de reactivos utilizados como Pretratamiento, se puede comentar que:

- ❖ El borohidruro sódico, el sulfito sódico y el tiosulfato sódico son reductores y se comportan como tales, reduciendo los grupos cromóforos y pueden incluso llegar a solubilizar ligeramente la lignina, de manera que la blancura aumenta sin observarse cambios importantes en el contenido de lignina.
- ❖ El peróxido de hidrógeno es un oxidante que a pH alcalino tiene un efecto más deslignificante, mientras que a pH ácido y en las condiciones aplicadas parece actuar

más como blanqueante. Pero su aplicación como Pretratamiento supone la aplicación adicional de DTPA y ácido sulfúrico.

CONCLUSIÓN

La realización de un Pretratamiento antes del blanqueo con ozono, resulta ser beneficioso, ya que mantiene la viscosidad e incrementa la blancura hasta 4 puntos en algún caso.

De los diferentes Pretratamientos aplicados, son los quelantes y los ácidos los que muestran mejores resultados, lo que confirma que la presencia de iones metálicos durante el blanqueo con ozono puede catalizar la descomposición del ozono, favoreciendo la formación de $^{\circ}\text{OH}$, y por tanto una mayor degradación de la celulosa. De hecho, con el pequeño estudio del contenido en metales, se ha podido observar que en la pasta XO (antes del blanqueo con ozono), aún permanecen presentes en la pasta ciertas cantidades de cationes Fe, Cu y Mn.

Los agentes quelantes tienen un efecto más positivo que los ácidos. Las razones de una mayor efectividad de los quelantes podrían ser atribuidas a: una mayor facilidad de acceder a algunos metales, una mayor eliminación de los metales más perjudiciales y/o una mayor efectividad en la eliminación de los mismos. En el caso de la utilización de ácidos se puede producir una hidrólisis adicional de los hidratos de carbono y por tanto una pérdida de grado de polimerización.

En concreto, el EDTA manteniendo la viscosidad proporciona una mayor blancura y un elevado porcentaje de peróxido residual, lo que permitiría un ahorro en la dosis de peróxido utilizada en la etapa P o bien en la dosis de ozono en la etapa Z.

Los dos tratamientos Pret+Adit resultan ser los más efectivos, puesto que se obtiene una mayor blancura y viscosidad respecto al resto de pretratamientos estudiados. Este efecto adicional es atribuido a la aplicación de un aditivo durante el estadio de blanqueo con ozono.

REFERENCIAS

- ABUBAKR, S.M.; HRUTFIORD, B.F.; REICHERT, T.W.; MCKEAN, W.T. (1997). Retention mechanism of metal cations in recycled and never-dried pulps. *Tappi Journal*, 80(2): 143-148.
- ALLISON, R.W. (1985). Effects of temperature and chemical pretreatment on pulp bleaching with ozone. *International Pulp Bleaching Conference*, Tech. Sect., CPPA, Montreal: 47-53.
- BOUCHARD, J.; NUGENT, H.M.; BERRY, R.M. (1995). The role of water and hydrogen ion concentration in ozone bleaching of kraft pulp at medium consistency. *Tappi Journal*, 78 (1): 74-82.
- BREED, D.; SHACKFORD, L.D.; PEREIRA, E.R.; COLODETTE, J.L. (1995). Cost-Effective Retrofit

- of Existing Bleach Plants to ECF and TCF Bleached Pulp Production Using a Novel Peroxide Bleaching Process. *Pulping Conference*. Chicago, Book 2, p. 779 - 788.
- BROLIN, A.; GIERER, J.; ZHANG, Y. (1993). On the selectivity of ozone delignification of softwood kraft pulps. *Wood Science and Technology*, 27 (2): 115-129.
- CHIRAT, C.; VIARDIN, M.T.; LACHENAL, D. (1993). Protection of cellulose during ozone bleaching. *Paperi Ja Puu – Paper and Timber*, 75 (5): 338-342.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (1995). Effect of hydroxyl radicals on cellulose and pulp and their occurrence during ozone bleaching. *8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland: Vol. I, p. 293-299.
- COLODETTE, J.L.; SINGH, U.P.; GHOSH, A.K.; SINGH, R.P. (1993). Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. *Pulp & Paper*, 67(6): 139-147.
- DAHL, O.; NINIMÄKI, J.; TIRRI, T.; KUOPANPORTTI, H (1998). Bleaching softwood kraft pulp: role of the transition metals iron, copper and manganese in the D stages. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 2, p. 383-388.
- EK, M.; GIERER, J.; JANSBO, K.; REITBERGER, T. (1989). Study on the selectivity of bleaching with oxygen-containing species. *Holzforschung*, 43 (6): 391-396.
- 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: Book 1, p. 119-126.
- GIERER, J.; ZHANG, Y. (1993). The role of hydroxyl radicals in ozone bleaching processes. *7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Beijing, China: Vol. 2, p. 951-960.
- HEIJNESSON, A.; SIMONSON, R.; WESTERMARK, U. (1995). Metal Ion Content of Material Removed from the Surface of Unbleached Kraft Fibres. *Holzforschung*, 49 (1): 75-80.
- KAMISHIMA, H.; FUJII, T.; AKAMATSU, I. (1984). Mechanism of carbohydrate protection with oxalic acid and methanol during ozone bleaching of unbleached kraft pulp. *Journal Wood Res. Soc.*, 30 (11): 927-935.
- 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.
- KISHIMOTO, T.; NAKATSUBO, F. (1998). Non-Chlorine bleaching of kraft pulp. V. Participation of radical species in ozonation of methyl 4-O-ethyl- β -D-glucopyranoside. *Holzforschung*, 52 (2): 185-190.
- LACHENAL, D.; BOKSTRÖM, M. (1986). Improvement of ozone prebleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 12 (2): J50-J53.

- LAPIERRE, L.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M.; BOUCHARD, J. (1997). The limits of metal removal from kraft pulp by acid treatment. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23(11): J539-J542.
- LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. (1992(a)). A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 1. *Tappi Journal*, 75 (1): 145-152.
- LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. (1992(b)). A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 2. *Tappi Journal*, 75 (2): 117-124.
- MBACHU, R.A.D.; MANLEY, R.St.J. (1981). The effect of acetic and formic acid pretreatment on pulp bleaching with ozone. *Tappi Journal*, 64 (1): 67-70.
- NI, Y.; KANG, G.J.; VAN HEININGEN, A.R.P. (1996). Are hydroxyl radicals responsible for degradation of carbohydrates during ozone bleaching of chemical pulp?. *Journal of Pulp and Paper Science*, 22 (2): J53-J57.
- PATT, R.; HAMMANN, M.; KORDSACHIA, O. (1991). The role of ozone in chemical pulp bleaching. *Holzforschung*, 45 (Suppl.): 87-92.
- QUESADA, J.; RUBIO, M.; GÓMEZ, D. (1998). Actuación directa del ozono molecular sobre la lignina y sus compuestos modelo. *Afinidad*, LV (478): 413-421.
- SOTELAND, N. (1974). Bleaching of chemical pulps with oxygen and ozone. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 75 (4): 91-96.
- SÜSS, H.U.; NIMMERFROH, N.F.; FILHO, O.M. (1996). TCF bleaching of Eucalyptus kraft pulp: The selection of the right sequence and the best conditions. *International Pulp Bleaching Conference*. Washington, USA: Book 1, p. 253-260.
- 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.