
Capítulo 6

Comparación Efectos Aditivo y Postratamiento. Secuencia Final TCF. Propiedades Físicas del Papel. Comparación con una Secuencia ECF.

RESUMEN

Se han realizado las siguientes secuencias TCF: XOZP, XOAZP, XOZRP y XOAZRP, para poder estudiar por separado y combinados, el efecto de la aplicación de aditivo con ácido oxálico y postratamiento con borohidruro sódico, sobre las propiedades de la pasta y de los efluentes. Los consumos de ozono y de ácido oxálico se han reducido en comparación con anteriores estudios. La pasta con ambos tratamientos (XOAZRP) se ha refinado y se han realizado hojas para poder obtener las propiedades físico-mecánicas, las cuales se han comparado con las de una secuencia ECF del tipo XODPD. Los resultados obtenidos son muy positivos.

INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 3 se ha estudiado la aplicación de diferentes postratamientos al blanqueo con ozono, llegando a la conclusión que el borohidruro sódico es el mejor tratamiento posterior a dicha etapa de los diferentes estudiados. En los Capítulos 4 y 5, se ha ensayado con diferentes pretratamientos y aditivos a la etapa Z, observando que se obtienen mejores resultados con los aditivos y que es el ácido oxálico el que presenta un mayor efecto beneficioso de todos los estudiados.

Una cuestión interesante en los anteriores capítulos es que, tanto con el postratamiento, como con el aditivo, se obtienen valores de peróxido residual elevados en la última etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno (P). Esto indica que puede reducirse, por ejemplo, la dosis aplicada de ozono, y por consiguiente, conseguir un ahorro importante de reactivo, disminuyendo así el coste total de la secuencia.

En el presente capítulo se estudia por separado y conjuntamente el efecto del aditivo con ácido oxálico y del postratamiento con borohidruro sódico en las propiedades de la pasta y

de los efluentes. Puesto que se observó que gran parte del ácido oxálico aplicado como aditivo se perdía durante el espesado de la pasta para entrar en la etapa Z, se han realizado diferentes experimentos para ajustar los valores de consistencia y dosis de ácido oxálico, para no tener tanta pérdida de este reactivo, consiguiendo así un proceso más económico. También se han realizado diferentes ensayos para intentar reducir la dosis de ozono aplicada, pero siempre sin olvidar el objetivo de conseguir unas buenas propiedades finales de la pasta.

Una vez obtenida una secuencia TCF con buenas propiedades finales de la pasta, también es interesante tener en cuenta las propiedades físico-mecánicas de los papeles elaborados a partir de esta secuencia, por lo que, sobre la secuencia final XOAZRP, se realizaron dos refinados a 3000 y 4500 revoluciones mediante un molino PFI, para estudiar las propiedades físicas de los papeles fabricados a partir de esta pasta. Estos resultados se compararon con una secuencia convencional ECF del tipo XODPD.

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: 12,5

Blancura: 35,3% ISO

Viscosidad: 1062 mL/g

Secuencias de blanqueo

Las secuencias de blanqueo TCF estudiadas son XOZP, XOAZP, XOZRP y XOAZRP, donde:

X: Pretratamiento enzimático con xilanasas.

O: Deslignificación con oxígeno.

A: Aditivo con ácido oxálico.

Z: Blanqueo con ozono.

R: Tratamiento reductor con borohidruro sódico.

P: Blanqueo con peróxido de hidrógeno y lavado final con CO₂.

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

Indicar que después de la etapa P, y antes de realizar el lavado final de la pasta, se realizó un lavado en agua acidificada con CO₂, disminuyendo así el pH y produciendo el llamado "choque ácido", lo que se comentará en la parte de discusión de resultados de este capítulo.

Tabla 6-I

Condiciones de las diferentes etapas de blanqueo (X, O, A, Z, R y P) de las secuencias XOZP, XOAZP, XOZRP y XOAZRP

Etapa	X	O	A	Z	R	P
Temperatura, °C	60	110	Amb.	Amb.	Amb.	85
Tiempo, min	120	60	10	-	60	180
Consistencia, % s.p.s.	10	10	10	40	10	10
Dosis enzima, EXU/kg	500	-	-	-	-	-
Presión O ₂ , MPa	-	0,6	-	-	-	-
Dosis Ác. oxálico, % s.p.s.	-	-	2	-	-	-
Concentración O ₃ entrada, mg/L	-	-	-	35	-	-
Caudal O ₃ /O ₂ , LN/h	-	-	-	150	-	-
Dosis O ₃ consumido, % s.p.s.	-	-	-	0,4	-	-
Dosis NaBH ₄ , % s.p.s.	-	-	-	-	0,5	-
Dosis Na ₂ CO ₃ , % s.p.s.	-	-	-	-	1	-
Dosis H ₂ O ₂ , % s.p.s.	-	-	-	-	-	2
Dosis NaOH, % s.p.s.	-	1,5	-	-	-	1,8
Dosis MgSO ₄ ·7H ₂ O, % s.p.s.	-	0,5	-	-	-	0,2
pH inicial	7 - 8	-	-	-	-	-
Lavado ácido con CO ₂	-	-	-	-	-	♦

♦ Lavado ácido con CO₂, durante 10 min, a consistencia 0,8-0,9% s.p.s., pH≅5

Caracterización de las pastas y de los efluentes

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

Se han calculado la selectividad de la secuencia referida a la disminución de índice kappa (IK) y la referida a la ganancia de blancura (BI) respecto a la pasta XO, según las siguientes expresiones:

$$\text{Selectividad}_{IK} (Slc_{IK}) = \frac{IK_O - IK_P}{Vis_O - Vis_P} \times 100 \quad \text{Ec. 6-1}$$

$$\text{Selectividad}_{BI} (Slc_{BI}) = \frac{BI_P - BI_O}{Vis_O - Vis_P} \times 100 \quad \text{Ec. 6-2}$$

Y también se ha calculado la efectividad de la última etapa P, respecto a la ganancia de blancura (BI), definida según la siguiente ecuación:

$$\text{Efectividad}_{\text{Bl}} (\text{Efc}_{\text{Bl}}) = \frac{\text{Bl}_\text{P} - \text{Bl}_\text{O}}{\text{Consumo peróxido}} \quad \text{Ec. 6-3}$$

Donde “Vis” es el valor de viscosidad, y los subíndices “O” y “P” indican que se toma el valor medido después de la etapa de deslignificación con oxígeno y de blanqueo con peróxido de hidrógeno, respectivamente.

Para la caracterización de los efluentes se han determinado después de cada etapa de blanqueo, la demanda química de oxígeno (DQO) y el Color, siguiendo las normas ASTM D1252-95 y ASTM D1209-79, respectivamente.

Refino y propiedades físicas de los papeles.

La pasta XOAZRP se refinó a 3000 y 4500 revoluciones mediante un molino PFI y se midieron la resistencia al desgote de la pasta por el método Schopper-Riegler, el índice de retención de agua (IRA) y la longitud de la fibra mediante la utilización del aparato Kajaani. Con las pastas sin refinar y refinadas se realizaron 10 hojas con el fin de determinar su gramaje, espesor y volumen específico, así como las siguientes propiedades físicas de los papeles: permeabilidad Bendtsen, índice de tracción, resistencia al plegado, índice de desgarro e índice de estallido, según normativa (ver Capítulo 2). De las medidas obtenidas se realizó el tratamiento de resultados discrepantes mediante la prueba de Grubbs (GRUBBS y BECK, 1972) con objeto de dar resultados más fiables.

La Figura 6-1 muestra el esquema de trabajo seguido en este capítulo.

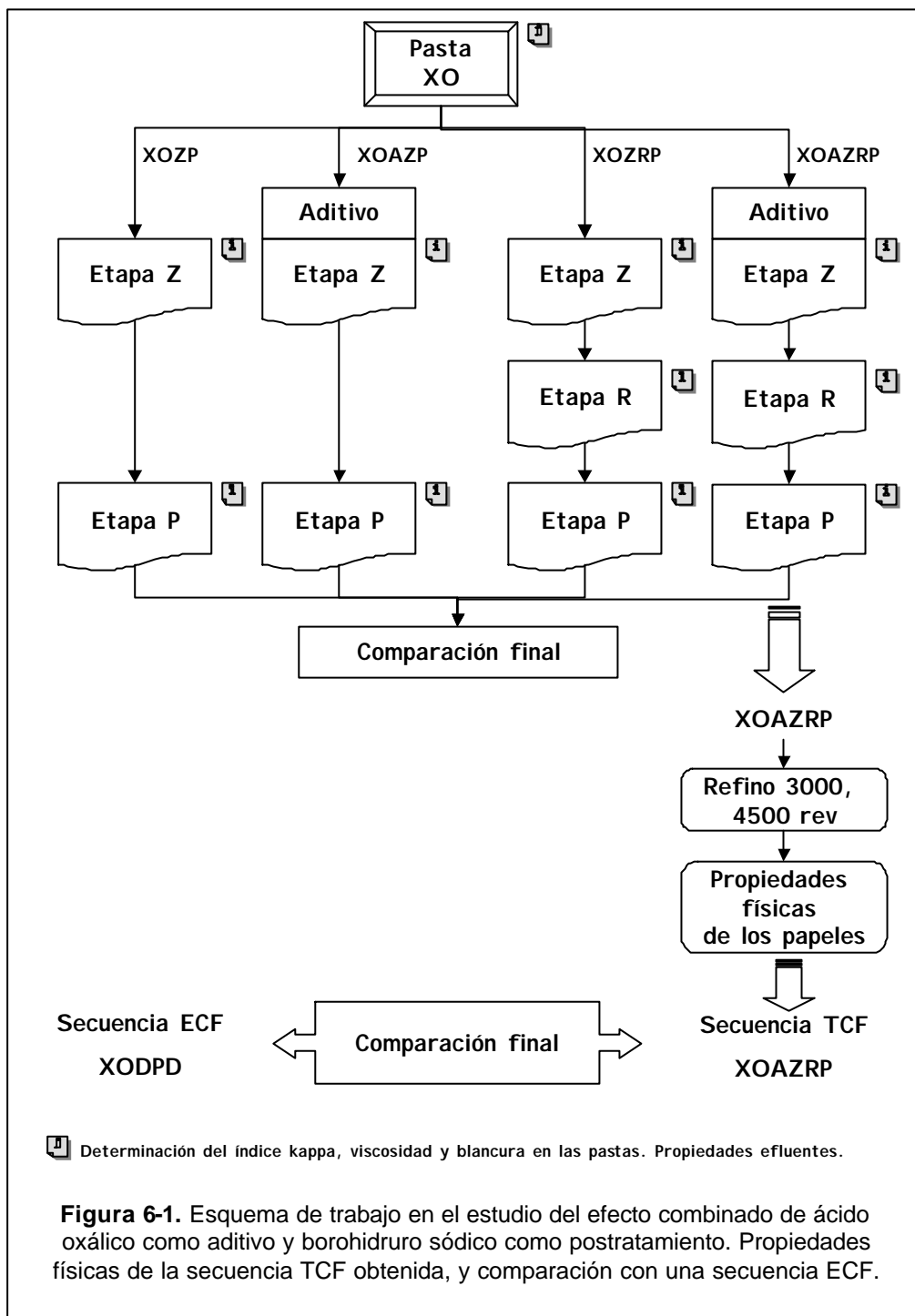
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Realización de un lavado ácido después de la etapa P

La última etapa de blanqueo que se aplica en esta secuencia TCF es el blanqueo con peróxido de hidrógeno, que se realiza a pH elevados. Es conocido que la pasta en condiciones alcalinas tiene una mayor facilidad a la reversión de la blancura. La neutralización o incluso la acidificación de la pasta, mediante un lavado en agua acidificada, podría evitar este resultado. A este tratamiento o lavado se le denomina “choque ácido”.

Normalmente, este lavado suele hacerse por medio de SO₂. En general este tratamiento tiene como finalidad:

- ❑ Destruir los oxidantes residuales de las etapas de blanqueo.
- ❑ Eliminar los cationes metálicos (hierro, manganeso o cobre) que disminuyen la blancura y aceleran el proceso de reversión de la blancura.
- ❑ Neutralizar, incluso acidificar la pasta, para evitar el efecto negativo sobre la blancura de las condiciones alcalinas.



La destrucción de los residuales es necesaria en caso de tratamiento con dióxido de cloro (D), puesto que es corrosivo y tóxico. Sin embargo, en caso de haber realizado un tratamiento con peróxido (P), los residuales no son perjudiciales, e incluso tienen efectos favorables ya que siguen actuando como agentes blanqueantes, teniendo además una acción de biocidas suaves. Por ello, no es necesaria la utilización de SO₂, pudiéndose

neutralizar la pasta con ácido carbónico (CO_2 en medio acuoso), que es un gas incoloro e inocuo, que, como los utilizados en esta secuencia, sigue la línea de no ser contaminante.

Además, la utilización del CO_2 , aparte del hecho de cumplir la finalidad de neutralización de la pasta, evitar las perjudiciales condiciones alcalinas y dar resultados de blancura satisfactorios y mejores que con SO_2 , presenta las siguientes ventajas (Canadian Liquid Air Ltd, Patente 1991; BOKSTRÖM y KONTOLA, 1995; RODDEN, 1995):

- ❑ La acidificación es fácil de controlar y, puesto que el CO_2 disuelto en agua tiene un carácter ácido débil, los riesgos de sobreacidificación son menores que con el SO_2 .
- ❑ La corrosión y la contaminación del agua debidas al uso de este ácido son inexistentes.
- ❑ El desarrollo de microorganismos que se produce en la pasta, por almacenamiento, por ejemplo, y que oscurece la pasta, se evita, ya que los residuales de la etapa P, no destruidos, se comportan como biocidas suaves.
- ❑ Los residuales de tratamiento de blanqueo, no destruidos, son reutilizables.
- ❑ Su introducción en el proceso es sencilla.
- ❑ La adición en el sistema de lavado de una pasta alcalina mejora la eficiencia de lavado, con lo que se reducen costos, la carga de efluente y el consumo de agua.
- ❑ La reducción del pH en el lavado conduce a una mejor eliminación de sustancias inorgánicas debido a un efecto de intercambio iónico y reduce también el hinchamiento de las fibras, aumentando así la drenabilidad.

Para observar el efecto sobre las propiedades de la pasta de este lavado con CO_2 , se tomaron dos muestras de pasta XOZR y se aplicó un blanqueo con peróxido de hidrógeno. Después de la etapa P, una de las muestras se lavó directamente con agua destilada, y la otra se acidificó con CO_2 durante 10 min, y posteriormente se lavó con agua destilada. Se determinaron las características de la pasta que se muestran en la Tabla 6-II. Como puede observarse, con el lavado ácido se consigue aumentar aproximadamente 1,5 puntos de blancura, sin pérdida significativa de viscosidad. Además de los efectos beneficiosos anteriormente comentados del lavado con CO_2 , está el hecho de conseguir una mayor blancura final.

Tabla 6-II
Efecto en las propiedades de la pasta, del lavado final con CO_2

	XOZRP sin lavado ácido	XOZRP con lavado ácido
pH final antes lavado	9,9	10,2
pH final después lavado	-	5,1
Blancura (% ISO)	80,1	81,6
Viscosidad (mL/g)	611	602

Comparación de los resultados obtenidos con las cuatro secuencias TCF. Efecto del aditivo y del postratamiento.

Primeramente se realizó el tratamiento enzimático (X) en la pasta cruda, y a continuación, la deslignificación con oxígeno (O), obteniéndose la pasta XO con 7,1 de índice kappa, 53,9% de blancura ISO y 956 mL/g de viscosidad.

Sobre esta pasta XO se realizaron las diferentes etapas de blanqueo con el fin de obtener las 4 secuencias TCF: XOZP, XOAZP, XOZRP y XOAZRP. Después de cada estadio de blanqueo se midieron las propiedades de la pasta y el peróxido residual en la etapa P (Tabla 6-III) y se determinó la DQO y el Color del efluente (Tabla 6-IV).

Con la secuencia total XOAZRP, observamos que se consigue una pasta con 90% ISO de blancura y 800 mL/g de viscosidad (Tabla 6-III). Estos valores son los que aproximadamente se obtenían en el Capítulo 5 en el caso del ácido oxálico como aditivo. Pero las diferencias en el presente estudio están en que:

- ❖ La dosis de ozono ha sido reducida de 0,8% a 0,4%.
- ❖ La dosis de ácido oxálico aplicada es de 2% lo que significa un 0,3% presente durante el blanqueo con ozono, mientras que en el anterior capítulo era de 4,2%.

Tabla 6-III

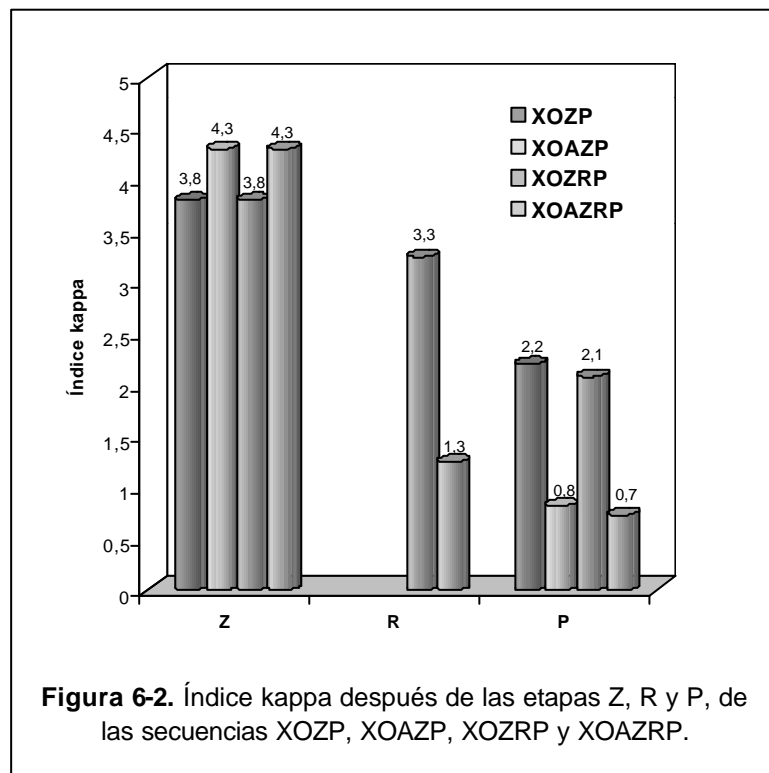
Propiedades de las pastas después de cada etapa de blanqueo de las cuatro secuencias TCF estudiadas (XOZP, XOAZP, XOZRP y XOAZRP)

	pH final	Indice kappa	Blancura (% ISO)	Vis (mL/g)	CS	Peróxido residual (%)	Slc _{IK}	Slc _{BI}	Efc _{BI}
CRUDA		12,5	35,3	1062					
X	7,6	11,2	36	1066					
XO	10,4	7,1	53,9	956					
XOZ		3,8	66,3	688					
XOZP	5,4	2,2	83,5	568	0,78	0	1,3	7,6	14,8
XOA	2,3								
XOAZ		4,3	72,4	768					
XOAZP	5,3	0,8	87,4	636	0,57	0,61	2,0	10,5	24,1
XOZR	10,1	3,3	70,3	778					
XOZRP	5,6	2,1	84,7	674	0,47	0	1,8	10,9	15,4
XOAZR	9,5	1,3	77,4	865					
XOAZRP	5,5	0,7	90	807	0,21	0,99	4,3	24,2	35,7

Esta reducción de reactivo de blanqueo es lo que produce un mayor consumo de peróxido en la etapa P (anteriormente de 0,5% y en el presente estudio de 1%). Por tanto, hemos podido reducir el consumo de ozono en un 50% y de ácido oxálico en un 92,9%, sin afectar negativamente propiedades finales, y aprovechando mejor la dosis de peróxido añadida en la etapa P. Aunque también debe tenerse en cuenta que partimos de una pasta con mayor blancura (dos puntos más).

Índice kappa

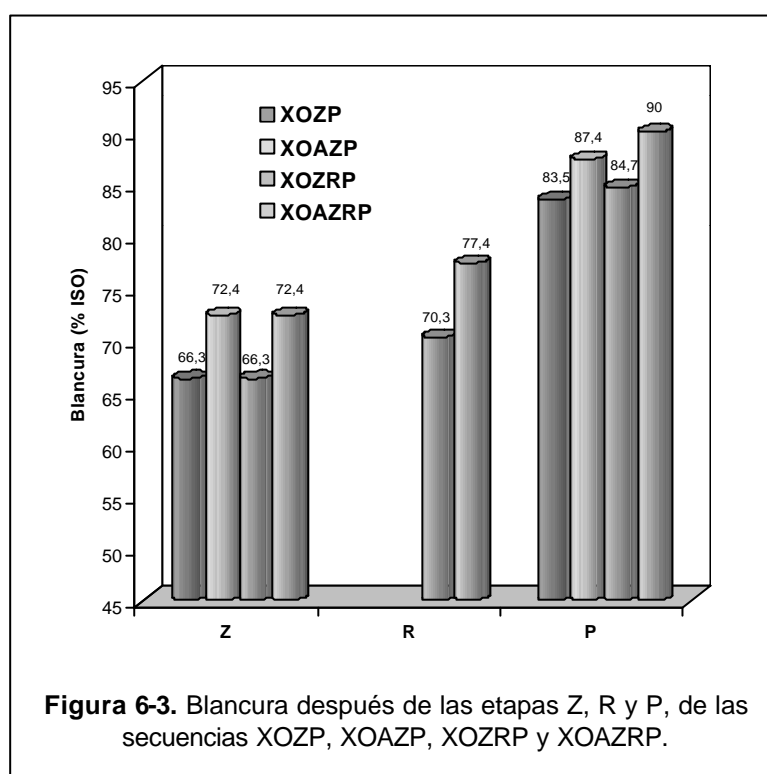
De nuevo el índice kappa tiene un comportamiento peculiar en el caso de las secuencias con aditivo (XOAZ: 4,3) (Figura 6-2), siendo superior al blanco (XOZ: 3,8) después de la etapa Z, pero quedando al final de la etapa P, casi 1,5 unidades por debajo del blanco (XOZP: 2,2; XOAZP: 0,8; XOAZRP: 0,7). En el estudio de los aditivos (Capítulo 5) también se observaba un mayor kappa después de Z para la secuencia con y sin aditivo, aunque después de P se conseguía el mismo kappa. Al disminuir la dosis de ozono, hemos podido constatar que realmente el ácido oxálico contribuye a la eliminación de la lignina, aunque este efecto no se ve reflejado hasta un posterior estadio alcalino, como puede ser la etapa R o bien la etapa P. Como se ha comentado, esto puede ser debido a que durante el estadio Z se produce una oxidación y fragmentación selectiva de la lignina, además de una decoloración de la misma, pero como se realiza en condiciones ácidas, solamente una parte de la lignina degradada se disuelve. Además, también existe el problema de la presencia de grupos hexenurónicos que contribuyen en la medida del índice kappa (LI y GELLERSTEDT, 1997), lo cual ya se ha comentado anteriormente (Capítulo 5).



El postratamiento con borohidruro (comparación XOZP-XOZRP ó XOAZP-XOAZRP) no contribuye a una mayor deslignificación global, lo que es lógico puesto que lo que se pretende con este tratamiento es una reducción de los grupos carbonilo para poder mantener la viscosidad durante el blanqueo con peróxido de hidrógeno.

Blancura

La aplicación del aditivo (comparación XOZP y XOAZP) aumenta la blancura en casi 4 unidades (Figura 6-3), lo cual significa que el ácido oxálico permite una mayor decoloración de la lignina y eliminación de grupos cromóforos presentes en la pasta.



En cuanto al postratamiento con borohidruro (comparación XOZP y XOZRP), se observa un incremento de 1,2 unidades, lo que puede estar relacionado con la reducción de los grupos carbonilo a grupos alcohol. Las pastas kraft tienen un fuerte color marrón debido a la formación, durante la cocción, de grupos cromóforos en la lignina y en los hidratos de carbono, aunque predominantemente en la lignina. No se conocen exactamente las estructuras de estos grupos cromóforos, pero se asume que los dobles enlaces conjugados con anillos aromáticos y las quinonas contribuyen en el color de la pasta. Las unidades básicas de cromóforos presentes en la lignina son los grupos carbonilo, grupos etilénicos y anillos aromáticos (McGROUTHER *et al.*, 1995; DENCE y REEVE, 1996). Si durante el

tratamiento R se reducen grupos carbonilo a grupos alcohol, se están eliminando parte de los grupos cromóforos que participan en el color de la pasta.

Combinando el aditivo y el postratamiento (comparación XOZP y XOAZRP), se consigue un incremento de 6,5 unidades de blancura, valor superior a 5,2 que es la suma de cada uno de los incrementos de los efectos por separado del aditivo y postratamiento. Esto induce a pensar que existe un efecto sinérgico o bien que con el aditivo se forman una mayor cantidad de grupos carbonilo que posteriormente son reducidos durante R, traduciéndose en una mayor blancura.

Viscosidad

Se observa que tanto con el aditivo (A) como con el postratamiento (R) se consigue obtener una viscosidad mayor (Tabla 6-III), pasando de una viscosidad de 568 mL/g (XOZP) a una viscosidad de 807 mL/g cuando se aplican ambos tratamientos en una misma secuencia (XOAZRP). Con el ácido oxálico (XOAZP) se consigue mantener la viscosidad (636 mL/g) por encima de la obtenida con el blanco (568 mL/g), lo que corrobora el efecto protector del ácido oxálico. Pero también es importante el tratamiento reductor para poder reducir esos grupos carbonilo que hacen la celulosa sensible a un posterior tratamiento alcalino.

En la (Figura 6-4) se observa que el incremento de viscosidad (106 mL/g) obtenido cuando se aplica R en la secuencia sin aditivo (XOZP-XOZRP) es menor que el aumento de 171 mL/g obtenido en la secuencia con aditivo (XOAZP-XOAZRP). De nuevo puede ser debido a un efecto sinérgico entre ambos tratamientos o bien a que son reducidos una mayor cantidad de grupos carbonilo. Esto posiblemente pueda ser explicado con el concepto del número medio de cortes de enlaces glucosídicos en la cadena celulósica (CS) del que ya se ha hablado en capítulos anteriores (Capítulos 3 y 5) y que se define según la siguiente expresión (LINDHOLM, 1990; BOUCHARD *et al.*, 2000):

$$CS = \frac{DP_o - DP}{DP} \quad \text{Ec. 6-4}$$

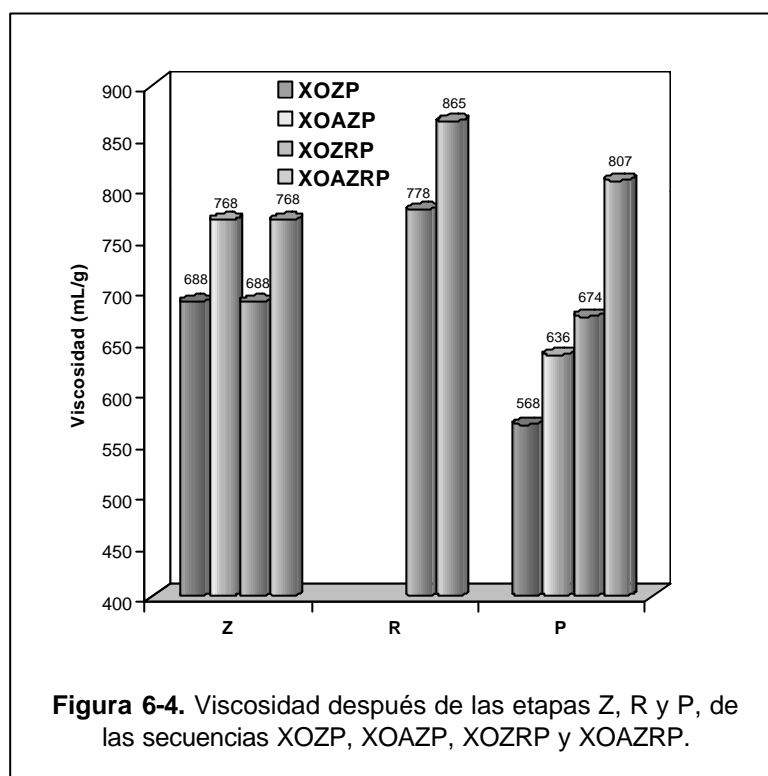
Donde DP_o es el grado de polimerización de la muestra después de la deslignificación con oxígeno (pasta XO) y DP es el grado de polimerización de la muestra después de la última etapa con peróxido de hidrógeno. Los valores del número CS se muestran en la Tabla 6-III.

Se plantean las siguientes ecuaciones:

$$CS_{\text{sin R}} = CS_G + CS_{C=O} \quad \text{Ec. 6-5}$$

$$CS_{\text{con R}} = CS_G \quad \text{Ec. 6-6}$$

donde $CS_{\text{sin R}}$ y $CS_{\text{con R}}$ son el número de cortes en las secuencias sin (XOZP y XOAZP) y con (XOZRP y XOAZRP) tratamiento R respectivamente, CS_G representa la suma de cortes en la cadena celulósica producida por el ataque directo del ozono, de los productos secundarios y/o de los radicales durante los estadios Z y P, y $CS_{C=O}$ son los cortes producidos por la reacción de β -eliminación en el lugar donde los grupos carbonilo están presentes (GODSAY y PEARCE, 1984; HARTLER *et al.*, 1991; FUHRMANN *et al.*, 1997).

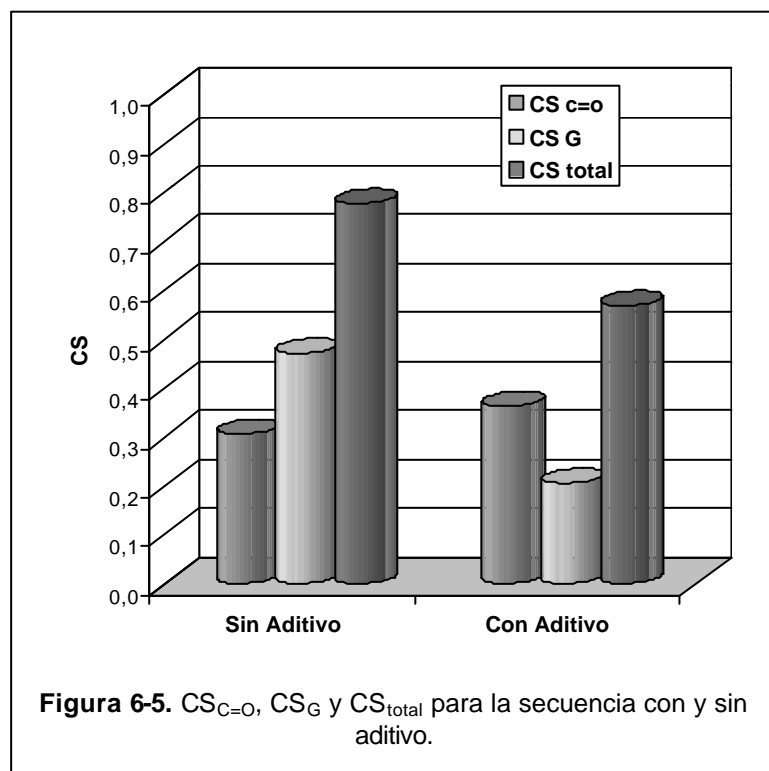


De la ecuación 6-6 se obtiene CS_G y de la diferencia de las ecuaciones 6-5 y 6-6 se logra el número de cortes producido por la presencia de grupos carbonilo ($CS_{C=O}$), para las secuencias con y sin aditivos:

$$CS_{C=O} = CS_{\text{sin R}} - CS_{\text{con R}} \quad \text{Ec. 6-7}$$

El número de cortes total es la suma de CS_G y $CS_{C=O}$. Estos resultados se muestran representados en la Figura 6-5. Como puede observarse, con la aplicación del ácido oxálico como aditivo se produce una disminución importante del número de cortes en la celulosa producido por el ataque directo del ozono, de los productos secundarios y/o de los radicales generados durante los estadios Z y P (CS_G), resultados que concuerdan con los obtenidos por BOUCHARD *et al.* (2000). Esta disminución de la degradación de la celulosa podría

atribuirse a una reducción de la accesibilidad de la celulosa, debido a un menor hinchamiento de la misma en presencia de oxálico, que es un ácido orgánico. Algunos autores (MBACHU y MANLEY, 1981; KAMISHIMA *et al.*, 1984; RUIZ *et al.*, 1997) afirman que se produce una disminución del hinchamiento de la celulosa en presencia de ácidos orgánicos. Este menor hinchamiento limitaría el acceso del ozono y radicales hacia la celulosa, lo que se traduciría en una menor degradación de la misma. Pero por el contrario, se observa un ligero incremento de $CS_{C=O}$ (número de cortes debido a la presencia de grupos carbonilo), indicando una mayor formación de grupos carbonilo durante el estadio Z, lo que concuerda con el mayor incremento de blancura que se obtiene al combinar el aditivo y el postratamiento. CHIRAT y LACHENAL (1995) han señalado que la formación de grupos carbonilo en la cadena celulósica es debida únicamente a la reacción directa del ozono. Según DENCE y REEVE (1996) los grupos carbonilo se forman mayoritariamente por la reacción directa del ozono, aunque algunos pueden ser formados por radicales hidroxilo. Esto lleva a pensar que en presencia de ácido oxálico posiblemente el ozono sea más soluble y se descompone menos, dando lugar a una menor formación de radicales que producirían una mayor degradación de la celulosa. Pero contrariamente, la mayor cantidad de ozono molecular daría lugar a una mayor formación de grupos carbonilo en la celulosa. Aún así, el incremento de formación de grupos carbonilo es pequeño, por lo que la teoría de menor hinchamiento y por tanto menor accesibilidad podría darse conjuntamente con la menor descomposición del ozono en radicales con un elevado poder oxidante.

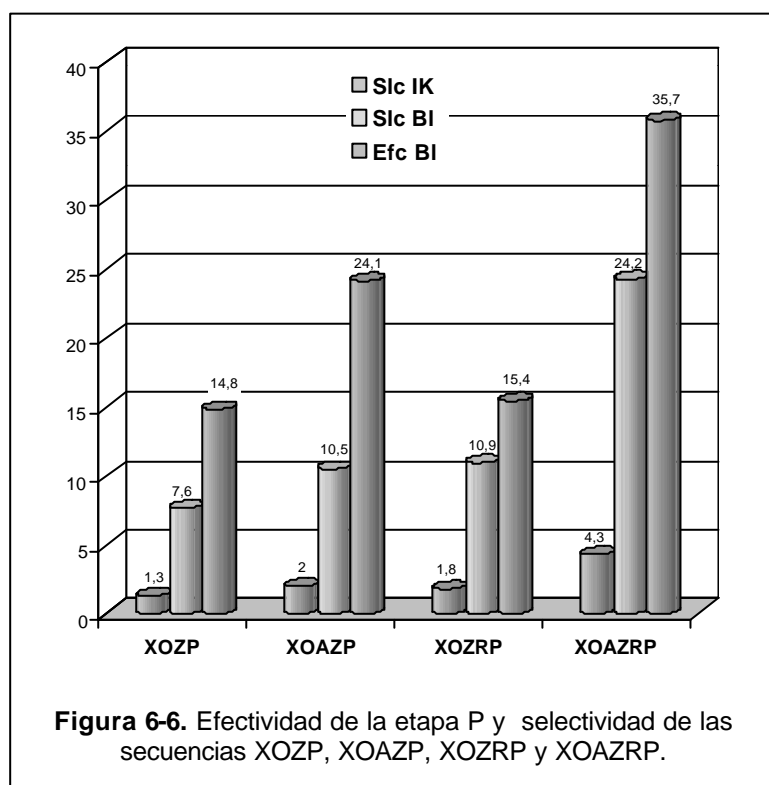


Peróxido residual

En cuanto al peróxido residual de la etapa P, se observa que es nulo cuando no se ha aplicado el aditivo y de casi un 1% en la secuencia XOAZRP, es decir, únicamente se ha consumido el 50% de la dosis aplicada. De nuevo se confirma que el empleo del ácido oxálico como aditivo permite un ahorro de reactivo, ya sea en la etapa P o bien en la etapa Z, disminuyéndose así el coste de la secuencia de blanqueo.

Selectividad y Efectividad

En la Figura 6-6 se muestran representados los valores de selectividad de las secuencias respecto al índice kappa y blancura (Ecuaciones 6-1 y 6-2), y los de efectividad de la etapa P respecto a la blancura (Ecuación 6-3). Los dos tipos de selectividades aumentan en relación con el control (XOZP) conforme se va aplicando el aditivo (XOAZP) y el postratamiento (XOZRP), siendo el efecto de los dos tratamientos muy parecido. El incremento es más significativo cuando se aplican ambos tratamientos (XOAZRP), por lo tanto, el proceso se hace más selectivo con la adición de ácido oxálico en la etapa Z y borohidruro sódico como tratamiento posterior a dicho estado.



En cuanto a la efectividad, se observa un incremento importante (63%) cuando se aplica el aditivo, y principalmente cuando se combina con el postratamiento. Sin embargo, este

postratamiento por sí sólo no parece tener un efecto diferenciado, ya que supone únicamente un 4% de incremento respecto al blanco. Este aumento de efectividad significa que se consigue una mayor blancura con una misma dosis de peróxido de hidrógeno aplicada. De nuevo se confirma el efecto beneficioso de ambos tratamientos.

Para concluir, solamente indicar que cuando se aplica el ácido oxálico como aditivo y el borohidruro sódico como postratamiento, se produce una mejora significativa en todas las propiedades de la pasta. Así pues, la secuencia más selectiva y con mayores propiedades finales resulta ser la XOAZRP.

Propiedades de los efluentes: DQO y Color

Los resultados de DQO y Color medidos en los efluentes de cada estadio de blanqueo de las secuencias TCF se muestran en la Tabla 6-IV.

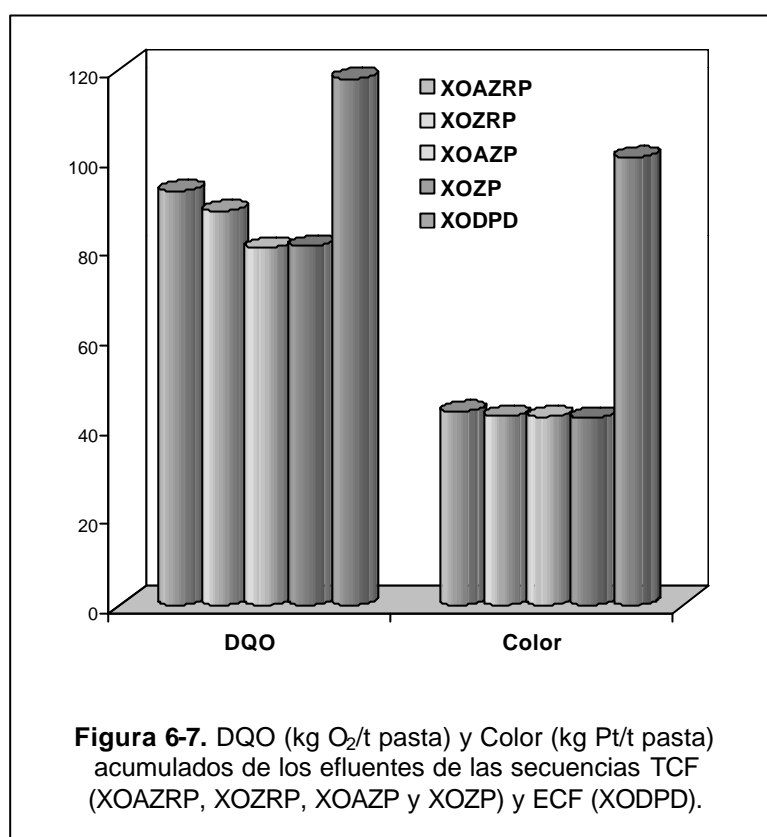
Tabla 6-IV

Propiedades de los efluentes (DQO y Color) de las cuatro secuencias TCF estudiadas (XOZP, XOAZP, XOZRP y XOAZRP) y de la secuencia ECF XODPD

		TCF				ECF	
		XOAZRP	XOZRP	XOAZP	XOZP	XODPD	
DQO (kg O ₂ /t pasta)	X	41,5	41,5	41,5	41,5	X	50,9
	O	33,2	33,2	33,2	33,2	O	48,6
	A	3,6		3,6		D	4,6
	R	13,3	12,1			P	9,8
	P	1,1	1,4	1,6	5,6	D	3,8
	TOTAL	92,7	88,2	79,9	80,3	TOTAL	117,8
Color (kg Pt/t pasta)	X	21,8	21,8	21,8	21,8	X	58,5
	O	19,8	19,8	19,8	19,8	O	38,3
	A	0,3		0,3		D	2,3
	R	1,4	0,4			P	0,3
	P	0	0,2	0,15	0,2	D	0,7
	TOTAL	43,3	42,2	42,1	41,9	TOTAL	100,2

El valor de DQO mayor corresponde a la secuencia con aditivo y postratamiento (XOAZRP), siendo un 15% mayor que la secuencia blanco XOZP (Figura 6-7). La contribución a la DQO por parte del aditivo es de aproximadamente 3,9% y 4,5% en las secuencias XOAZRP y XOAZP, respectivamente. Mientras que por parte del postratamiento es del 14,4% y 13,7% en las secuencias XOAZRP y XOZRP, respectivamente. Como puede observarse, la etapa con borohidruro sódico aporta más DQO que el aditivo en la secuencia XOAZRP.

En cuanto al Color, se observa que los valores finales acumulativos son muy similares, pero sigue correspondiendo el mayor valor a la secuencia XOAZRP (Figura 6-7), lo que puede estar relacionado con la mayor eliminación de lignina y mayor blancura obtenidas. La contribución del aditivo es muy pequeña y similar (aproximadamente 0,6% en XOAZRP y XOAZP). Mientras que el postratamiento aporta un 3,2% en la secuencia XOAZRP y sólo un 0,9% en la secuencia XOZRP.



Es evidente que el tratamiento con borohidruro sódico supone un aumento de la DQO en ambas secuencias con y sin aditivo, lo cual significa que se está eliminando materia orgánica. En la secuencia con aditivo (XOAZRP), esta materia orgánica contribuye al color del efluente, mientras que en la secuencia sin aditivo (XOZRP) la contribución en el color no es tan significativa. Esto induce a pensar que cuando se aplica el aditivo, durante el postratamiento se elimina lignina, lo que se corrobora con la disminución del índice kappa que tiene lugar en esta etapa R en la secuencia XOAZRP. No ocurre lo mismo cuando no se aplica el aditivo, pudiendo tener lugar una eliminación de hidratos de carbono, ya que tampoco se produce una disminución significativa del índice kappa.

Este mayor valor de DQO por parte de la secuencia XOAZRP constituye un inconveniente, aunque, una posible forma de disminuir la DQO acumulada sería la recirculación de los efluentes procedentes del pretratamiento enzimático y de deslignificación con oxígeno (que

son las etapas que aportan mayor descarga de DQO) hacia el lavado de la pasta cruda y su posterior envío hacia la sección de recuperación, siendo una posibilidad que puede requerir importantes inversiones (GRACE y MALCOLM, 1969; GARCÍA y COLOM, 1992; SILES *et al.*, 1996).

Refino y medición de las propiedades físicas de la secuencia XOAZRP. Comparación con una secuencia ECF del tipo XODPD.

Además de las propiedades de las pastas, también resultan de gran interés las propiedades físicas de los papeles que se obtendrían a partir de estas pastas. Un problema de las pastas TCF es que no parece que puedan obtenerse propiedades de resistencia comparables con secuencias convencionales, siendo normalmente inferiores a las obtenidas con pastas ECF (SACON y YANG, 1993; YANG *et al.*, 1993; SUN *et al.*, 1995; VAN LIEROP *et al.*, 1997; SEISTO *et al.*, 1998). Las propiedades físicas medidas de la secuencia TCF XOAZRP, se comparan con las de una secuencia convencional ECF del tipo XODPD. Ambas secuencias poseen elevadas propiedades finales de la pasta, siendo la viscosidad 100 puntos superior para la XODPD, pero la blancura 2 puntos mayor para la XOAZRP (Tabla 6-V). La viscosidad de la pasta y propiedades físicas están muy relacionadas, y para obtener buenas propiedades físicas se necesita una viscosidad de por lo menos 700 mL/g, y normalmente, cuanto mayor es, mayores son las propiedades físicas que pueden obtenerse (LINDHOLM, 1990; PATT *et al.*, 1991; CHIRAT y LACHENAL, 1993; FUHRMANN *et al.*, 1995). En nuestro caso las viscosidades son superiores a 800 mL/g.

Tabla 6-V

Propiedades finales de la pasta de la secuencia TCF XOAZRP y la secuencia ECF XODPD

Secuencia	XOAZRP	XODPD
Indice kappa	0,7	0,8
Blancura (% ISO)	90	88,3
Viscosidad (mL/g)	807	923

En la Tabla 6-IV se muestran los valores de las propiedades (DQO y Color) de los efluentes de la secuencia TCF XOAZRP y de la secuencia ECF XODPD, cuyos valores acumulativos se representan en la Figura 6-7. La secuencia ECF produce valores mayores tanto de DQO como de Color en los efluentes. Esto junto con el hecho que la secuencia ECF poseerá una descarga de AOX, puesto que se utiliza dióxido de cloro en el blanqueo, hace que sea más contaminante que la secuencia TCF con la que se compara.

En la Tabla 6-VI se muestran los resultados de las propiedades físicas de ambas secuencias TCF y ECF. Como puede observarse, la pasta ECF consume algo más de energía para conseguir las mismas revoluciones o aproximadamente el mismo grado Schopper ($^{\circ}$ SR) que

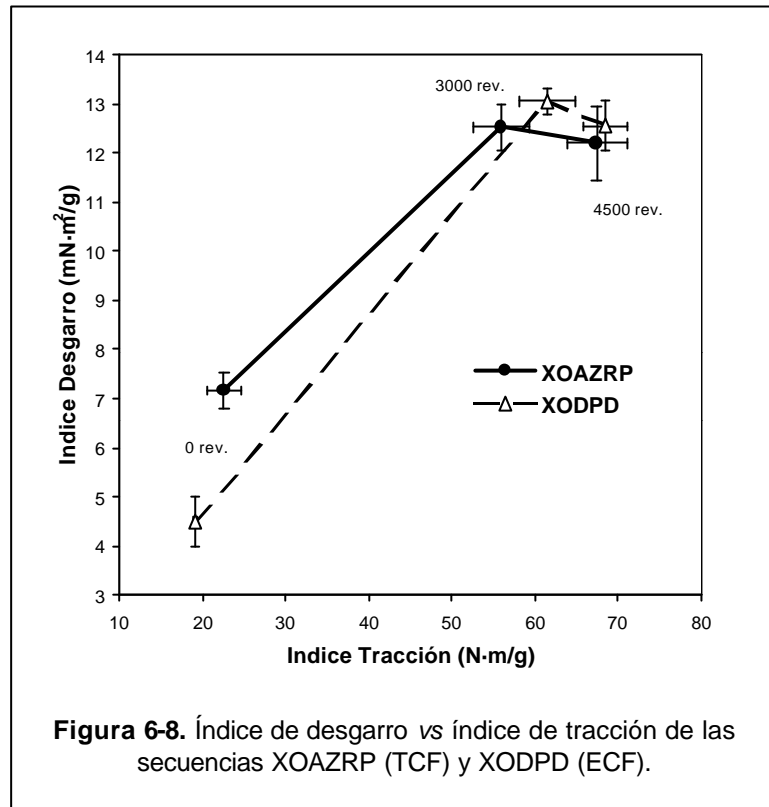
la TCF, lo cual significa que en este caso, y para estas secuencias, la pasta TCF es más fácil de refinar y necesita menos energía que la ECF. Este resultado concuerda con algunos autores (SECRIST y SINGH, 1971; SOINI *et al.*, 1998) que lo atribuyen a la modificación de la superficie de la fibra que tiene lugar durante el blanqueo con ozono, lo que facilita el hinchamiento de la fibra e incrementa su fibrilación.

Tabla 6-VI
Propiedades físicas de la secuencia TCF estudiada (XOAZRP) y de la secuencia ECF del tipo XODPD

	Rev.	°SR	Energía (W·h)	IRA (%)	l* (mm)	Gramaje (g/m ²)	Espesor (mm)
XOAZRP	0	14	-	118	0,52	66,5	133
	3000	25	38	148	0,57	67,3	106,3
	4500	32	57	160	0,57	66,7	103,7
XODPD	0	15	-	117	0,51	63,1	126,9
	3000	23	40	148	0,56	63,5	98,7
	4500	30	61	154	0,56	63,4	95,1
	VE** (cm ³ /g)	Permeabilidad Bendtsen (µm/Pa·s)		Indice Tracción (N·m/g)		Resist. Plegado	
XOAZRP	2,00	57,5 ± 0,58		22,5 ± 2,0		0,94 ± 0,049	
	1,58	20,8 ± 0,39		56,0 ± 3,3		3,01 ± 0,084	
	1,55	10,8 ± 0,36		67,5 ± 3,7		3,39 ± 0,092	
XODPD	2,01	60,2 ± 0,40		19,0 ± 0,3		0,81 ± 0,027	
	1,56	31,4 ± 0,52		61,5 ± 3,3		2,95 ± 0,161	
	1,50	19,0 ± 0,34		68,5 ± 2,7		3,21 ± 0,044	
	Indice Desgarro (mN·m ² /g)		Indice Estallido (kN/g)				
XOAZRP	7,15 ± 0,37		1,20 ± 0,076				
	12,5 ± 0,46		4,05 ± 0,177				
	12,2 ± 0,76		4,45 ± 0,193				
XODPD	4,50 ± 0,51		0,90 ± 0,049				
	13,1 ± 0,27		3,80 ± 0,137				
	12,6 ± 0,52		4,35 ± 0,222				

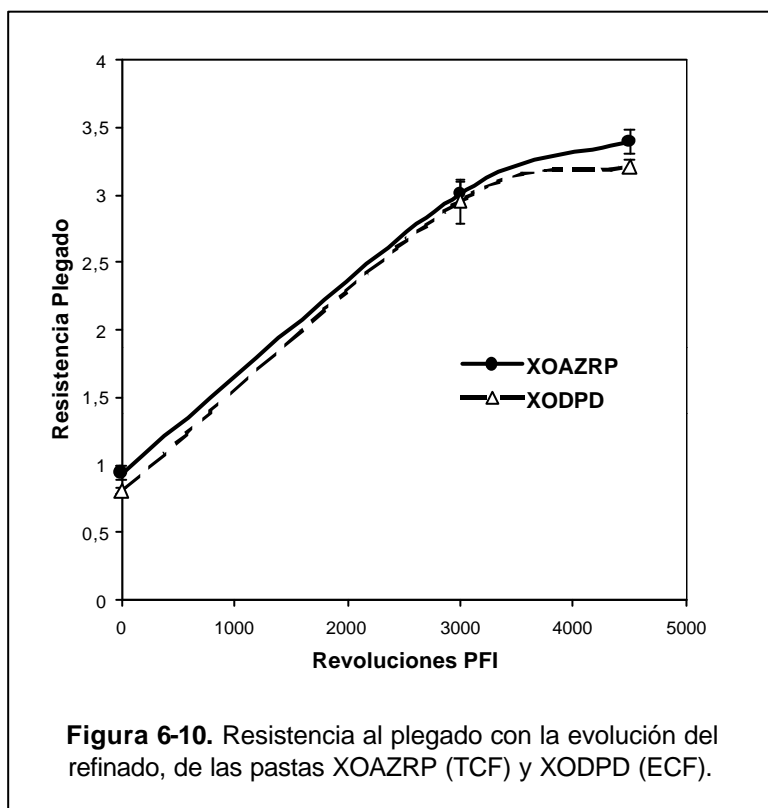
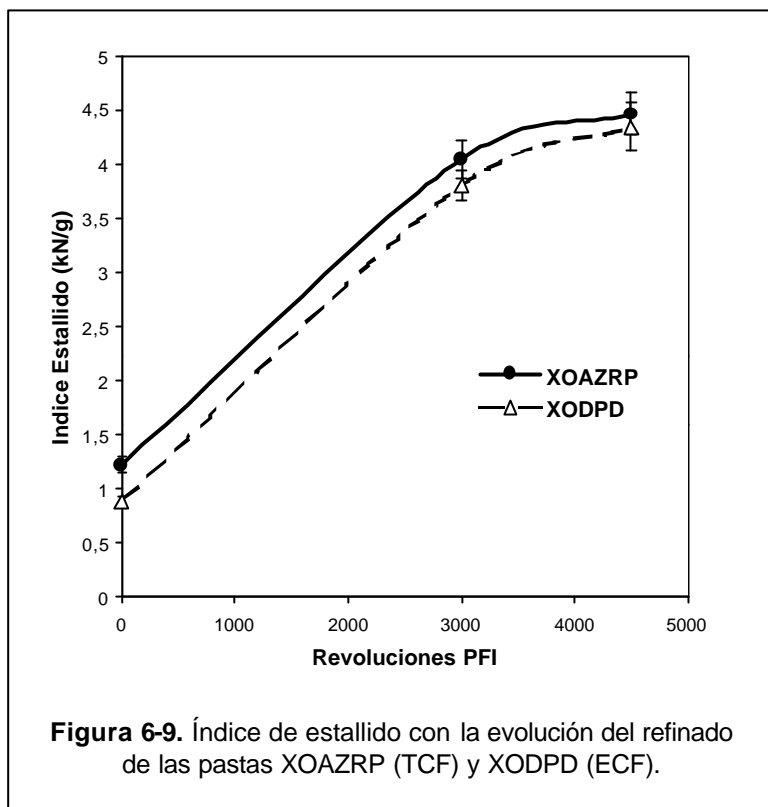
IC: Intervalos de confianza de la propiedad medida, con un nivel de confianza del 95%; * Longitud media aritmética de fibra; ** Volumen específico

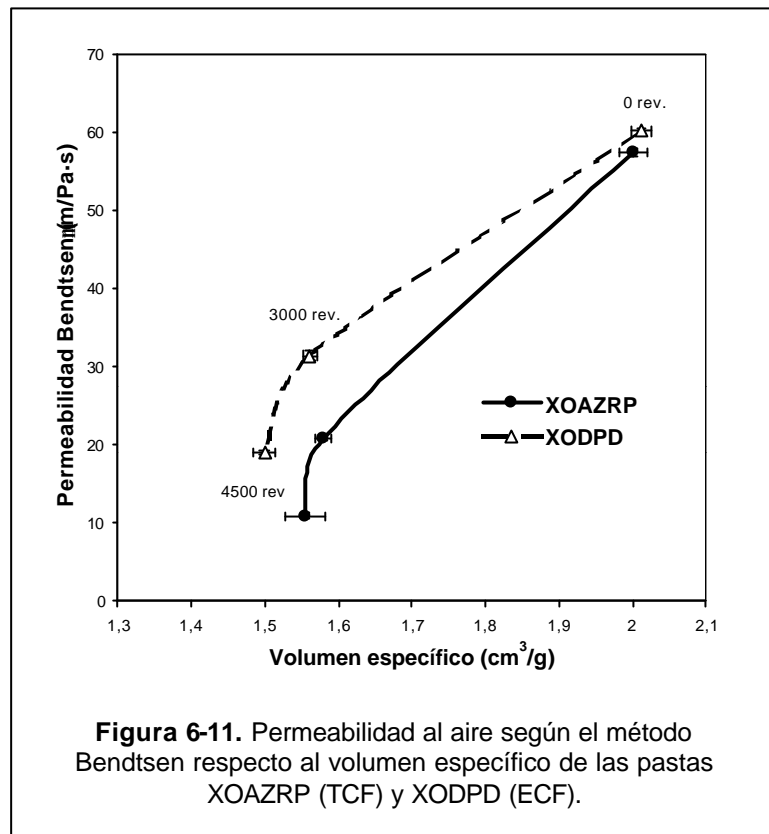
En la Figura 6-8 se muestra la evolución del índice de desgarro frente al de tracción. Ambas propiedades son superiores en la pasta TCF no refinada, lo que LINDHOLM (1990) atribuye a la modificación de la superficie de las fibras blanqueadas con ozono dando lugar a un aumento de la capacidad de enlace. Conforme ambas pastas son refinadas, se consiguen valores finales muy similares, siendo ligeramente superior en el caso de la pasta ECF, resultado que coincide con los obtenidos por SUN *et al.* (1995).



El índice de estallido (Figura 6-9), que aumenta a medida que se refina, es ligeramente superior en el caso de la pasta TCF, disminuyendo esta diferencia a medida que la pasta se refina. La resistencia al plegado (Figura 6-10) que también aumenta con el refinado, es muy similar entre ambas pastas, aunque parece observarse un ligero incremento de la pasta TCF por encima de la pasta ECF.

En la Figura 6-11 se representan los valores de permeabilidad al aire respecto al volumen específico. Se observa que para un mismo valor de volumen específico, la pasta ECF posee una mayor permeabilidad al aire, lo que significa que su estructura está más abierta. Esta menor permeabilidad de la pasta TCF podría estar relacionado con lo que comenta LINDHOLM (1990) sobre la modificación de la superficie de la fibra por parte del ozono. Sin embargo, en la pasta TCF la estructura más cerrada no se traduce en mayores propiedades físicas.





Como conclusión final, puede manifestarse que con la secuencia TCF estudiada en este trabajo se consiguen propiedades físicas finales perfectamente comparables con pastas convencionales. Se ha de tener en cuenta que la pasta ECF con la que se ha realizado la comparación poseía una mayor viscosidad, lo que normalmente se traduce en mejores propiedades físicas.

CONCLUSIÓN

Indicar que en la etapa P se ha realizado un lavado ácido con CO_2 para evitar el amarillamiento de la pasta cuando queda en condiciones alcalinas. Se observa que además de las ventajas conocidas de este lavado ácido, se consigue obtener 1,5 puntos más de blancura.

En una primera parte de este estudio se realiza una comparación de resultados de propiedades de la pasta y de los efluentes de las secuencias XOZP, XOAZP, XOZRP y XOAZRP, que combinan la aplicación de aditivo y postratamiento.

El ácido oxálico como aditivo contribuye a la eliminación de la lignina, efecto que no se evidencia hasta un posterior estadio alcalino (P), debido posiblemente a que las condiciones ácidas no permiten una disolución eficiente de la lignina o bien que existe una cantidad de

ácidos hexenurónicos no eliminados que contribuyen en la medida del índice kappa. El ácido oxálico también permite obtener una mayor blancura y una mayor viscosidad, evidenciando así su efecto protector hacia la celulosa.

El borohidruro sódico como postratamiento no tiene un efecto significativo en el índice kappa, y en cuanto a la blancura consigue aumentarla en una unidad aproximadamente, lo que puede estar relacionado con la reducción de grupos carbonilo que contribuyen en el color de la pasta. El efecto más interesante es el incremento de viscosidad debido a la reducción de los grupos carbonilo que hacen sensible la celulosa a un posterior estadio alcalino.

La combinación de ambos parece tener un efecto sinérgico y/o bien que con el aditivo se producen más grupos carbonilo que son reducidos por el tratamiento R. El estudio de CS (número de cortes en la celulosa) corrobora el incremento de formación de grupos carbonilo, además de una disminución de la degradación debida al ataque directo del ozono, de los productos secundarios y/o de los radicales formados durante Z y P. Por consiguiente, el aditivo permite reducir la degradación de la celulosa, sin embargo parece dar lugar a un ligero incremento de formación de grupos carbonilo.

Tanto la selectividad del proceso, como la efectividad, aumentan con el aditivo y el postratamiento, siendo este incremento más significativo cuando ambos tratamientos son aplicados conjuntamente.

Con la secuencia XOAZRP se consigue una blancura del 90% ISO y una viscosidad de 800 mL/g, con una reducción de la dosis de ozono de un 50% y de ácido oxálico de un 92,9% (en relación a capítulos anteriores), lo que significa un ahorro económico importante.

En cuanto a las propiedades de los efluentes, el mayor valor de DQO corresponde a la secuencia con aditivo y postratamiento (XOAZRP), que también presenta el mayor valor de Color, aunque esta propiedad es muy similar en todas las secuencias TCF. Del aditivo y del postratamiento, el principal responsable del mayor valor de DQO es el borohidruro sódico, indicando que se disuelve lignina y/o hidratos de carbono.

En una segunda parte de este capítulo se realiza un estudio de las propiedades físicas de la pasta XOAZRP, comparando los resultados con una secuencia ECF del tipo XODPD. La pasta TCF resulta ser más fácil de refinar que la ECF estudiada. En cuanto a las propiedades de resistencia existen algunas diferencias entre ambas pastas, siendo superiores en algunos casos para la pasta TCF y en otros para la pasta ECF. En general puede concluirse que con la secuencia TCF estudiada puede obtenerse propiedades físicas perfectamente comparables con pastas convencionales, de manera que la resistencia de los papeles obtenidos con pasta TCF deja de ser un problema para su posible comercialización.

Además, la secuencia ECF presenta mayores valores de DQO y Color en los efluentes, que junto con la descarga de AOX, la hace más contaminante que la secuencia TCF XOAZRP.

REFERENCIAS

- BOKSTRÖM, M.; KONTOLA, P. (1995). Improvement of Pulp Washing by Addition of Carbon Dioxide. *Pulping Conference*, Chicago, TAPPI Proceedings: 669-671.
- 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.
- Canadian Liquid Air Ltd. (1991). *Procedimiento de fabricación de pasta de papel blanqueada que incluye un tratamiento con ayuda de ácido carbónico después del blanqueo*. Inventor: Lachapelle, R. Agente: Elizaburu, F. España, Traducción de patente europea, ES2021857, 1991-11-16.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (1993). Ozone bleaching is the key to alternative bleaching technology. *International environmental Symposium*, 175-184.
- 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: 293-299.
- DENCE, C.W.; REEVE, D.W. (1996). Pulp Bleaching. Principles and Practice. *TAPPI PRESS*, Atlanta, U.S.A.
- FUHRMANN, A.; MALINEN, R.; RAUTONEN, R.; ÁHUSALO, T.; SÄGFROS, 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.
- GARCÍA, J.A.; COLOM, J.F. (1992). *El proceso al sulfato. Volumen I*. 2ª ed. España: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa, Universidad Politécnica de Cataluña.
- GODSAY, M.P.; PEARCE, E.M. (1984). Physico-chemical properties of ozone oxidized kraft pulps. *Oxygen Delignification Tappi Symposium*. San Francisco: p. 55-70.
- GRACE, T.M.; MALCOLM, E.W. (1969). *Pulp and Paper Manufacture. Vol. 5. Alkaline Pulping*. 3ª ed. TAPPI Atlanta, USA; CPPA Montreal, Canada: Joint Textbook Committee of the Paper Industry.
- GRUBBS, F.E.; BECK, G. (1972). Extension of sample sizes and percentage points for significance tests of outlying observations. *Technometrics*, 4(4): 847-854.
- HARTLER, N.; GRANLUND, V.; SUNDIN, J.; TUBEK-LINDBLUM, A. (1991). Ozone bleaching of chemical pulps. *International Pulp Bleaching Conference*. Stockholm, Sweden: Vol. 2, p. 75-91.

- 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.
- LI, J.; GELLERSTEDT, G. (1997). The contribution to kappa number from hexeneuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohydrate Research*, 302: 213-218.
- 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.
- 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.
- MCGROUTHER, K.G.; PASCO, M.F.; SUCKLING, I.D. (1995). Chromophore changes during chemical pulp bleaching. A study by absorption spectroscopy. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Helsinki, Finland. Vol. III: 85-90.
- PATT, R.; HAMMANN, M.; KORDSACHIA, O. (1991). The role of ozone in chemical pulp bleaching. *Holzforschung*, 45(Suppl.): 87-92.
- RODDEN, R. (1995). Pacwest 1995: Reaching for the top at whistler. *Pulp & Paper Canada*, 96(7): 10-13.
- RUIZ, J.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J. (1997). Ozone organosolv bleaching of radiata pine kraft pulp. *Wood Science and Technology*, 31(3): 217-223.
- SACON, V.M.; YANG, J.L. (1993). Branqueamento de celulose de eucalipto com seqüências contendo oxigênio, xilanase, ozônio e peróxido. *O Papel*: 20-24.
- SECRIST, R.B.; SINGH, R.P. (1971). Kraft pulp bleaching. II. Studies on the ozonation of chemical pulps. *Tappi J.*, 54 (4): 581-584.
- SEISTO, A.; POPPIUS-LEVLIN, K.; FUHRMANN, A. (1998). Correlations between chemical, fibre and paper properties of TCF and ECF bleached kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finland, Book 1, p. 175-183.
- SILES, F.J.; TORRES, A.L.; COLOM, J.F.; VIDAL, T. (1996). Blanqueo biológico de pasta kraft de frondosas. *Afinidad*, LIII(462): 93-102.
- SOINI, P.; JÄKÄRÄ, J.; KOLJONEN, J.; GULLICHSEN, J. (1998). Ozone and peroxide bleaching of two-stage oxygen-delignified MCC pulps. *Paperi Ja Puu*, 80 (3): 176-181.
- SUN, Y-P.; NGUYEN, K.L.; WALLIS, A.F.A. (1995). Totally Chlorine-Free Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulp Incorporating a UV-Peroxide Stage. *Appita*, 48(5): 363-366.
- VAN LIEROP, B.; BERRY, R.M.; ROY, B.P. (1997). High-brightness bleaching of softwood kraft pulps with oxygen, ozone and peroxide. *Journal of pulp and paper science*, 23(9): J428-J432.
- YANG, J.L.; SACON, V.M.; LAW, S.E.; ERIKSSON, K-E.L. (1993). Bleaching of eucalyptus kraft

pulp with the EnZone process. *Tappi Journal*, 76(7): 91-96.