
Capítulo 14

Discusión General de los Resultados

RESUMEN

En este capítulo se realiza una discusión general de los resultados obtenidos en la presente tesis. Además, se plantean diferentes mecanismos de actuación del ácido oxálico como aditivo. Las ventajas del pretratamiento enzimático se ponen en evidencia, así como los resultados del blanqueo TCF en los dos tipos de materias primas utilizadas (eucalipto y paja de trigo). También se expone la problemática de la formación de ácido oxálico durante el blanqueo, así como las posibles soluciones.

INTRODUCCIÓN

La presente tesis se basa esencialmente en tres aspectos: **1) utilización de ozono en el blanqueo de pastas, 2) aplicación de un tratamiento enzimático con xilanasas y 3) empleo de pasta de eucalipto y de pasta de paja de trigo como materias primas.** En este capítulo se hace una recopilación de resultados y una discusión general de los mismos. Se expone también la problemática de la formación de ácido oxálico durante el blanqueo de pastas.

UTILIZACIÓN DE OZONO EN EL BLANQUEO DE PASTAS DE EUCALIPTO

El punto de partida de esta tesis y uno de los principales objetivos es **incrementar la selectividad del estadio de blanqueo con ozono de pasta de eucalipto y comprender los mecanismos de actuación involucrados en esta etapa.** El ozono es una buena opción para ser aplicado como agente de blanqueo en las secuencias TCF. Sin embargo, su aplicación queda limitada mientras no se consiga mejorar las propiedades de la pasta obtenida, ya que el ozono provoca una elevada degradación de la celulosa dando lugar a pastas de bajas propiedades de resistencia. Por ello, los primeros estudios respecto a la

utilización del ozono como agente de blanqueo se han orientado a incrementar la selectividad del proceso.

Básicamente se plantean dos inconvenientes en el blanqueo con ozono:

1. La obtención de una pasta ozonizada sensible a la degradación alcalina en el posterior estadio.
2. La baja efectividad y selectividad del propio estadio de blanqueo con ozono (Z).

Como se ha visto en la presente tesis, para solucionar estos problemas se recurre a la aplicación de tratamientos antes, durante y después de la etapa Z.

Solución a la obtención de una pasta ozonizada sensible a la degradación alcalina en el posterior estadio

El primer tema a solucionar ha sido el de la obtención de una pasta sensible a la degradación alcalina después de los tratamientos con ozono. Se ha podido constatar que si la pasta blanqueada con ozono se trata directamente en el siguiente estadio alcalino con peróxido de hidrógeno (P), se produce una elevada degradación de la celulosa.

Se han estudiado diferentes **postratamientos** a la etapa Z con el fin de incrementar la selectividad del proceso, reduciendo la importante degradación de la viscosidad que se produce durante el estadio P después de un blanqueo con ozono. Contrariamente a lo que exponen diferentes investigadores, un lavado alcalino no incrementa la deslignificación ni la blancura y tampoco la viscosidad de la pasta, por lo que no supone una mejora de la selectividad, lo que también es lógico puesto que no se evita el problema de estar tratando la pasta ozonizada (sensible al álcali) en un estadio fuertemente alcalino (pH 11-12) en el que se puede producir la reacción de α -eliminación. Los postratamientos con ácido formamídín sulfínico e hidrosulfito sódico, generan pastas con propiedades similares o ligeramente superiores a las obtenidas con el blanco (sin postratamiento), de manera que puede considerarse que su efecto es prácticamente nulo desde un punto de vista de propiedades, e insuficiente para su aplicación en el proceso desde un punto de vista económico. De los postratamientos aplicados, los mejores resultados se obtienen con el borohidruro sódico (R), ya que da lugar a una mayor viscosidad (150 unidades más) y blancura (1,5 puntos más). Esta mejora de viscosidad se atribuye a una reducción de los grupos carbonilo formados durante el blanqueo con ozono que son susceptibles de producir una degradación de la celulosa durante un estadio alcalino, como puede ser el de la etapa P. Mediante los cálculos del número de cortes en la cadena celulósica (CS) realizado en el Capítulo 3, se observa el eficaz poder reductor del borohidruro sódico. El incremento de blancura también puede ser explicado por la disminución del contenido en grupos carbonilo (grupos cromóforos que pueden contribuir en el color de la pasta. Por tanto, el NaBH_4 disminuye la sensibilidad de la celulosa frente el ataque alcalino además de incrementar la blancura.

Sin embargo, tal vez no toda la mejora sea debida a una reducción de los grupos carbonilo como se ha podido intuir en los siguientes estudios realizados. En la determinación de la DQO y Color de los efluentes de las secuencias XOZP, XOAZP, XOZRP y XOAZRP del Capítulo 6, se observa que la etapa R supone un aumento de la DQO en ambas secuencias con y sin aditivo (A), lo que significa que se está eliminando materia orgánica. En la secuencia con aditivo (XOAZRP) esta materia orgánica contribuye más en el color del efluente que la de la secuencia sin aditivo (XOZRP). En la secuencia XOAZRP se elimina una cierta cantidad de lignina durante R (disminución del índice kappa de 4,3 a 1,3), por lo que esta materia orgánica disuelta podría tratarse básicamente de lignina. No ocurre lo mismo en la secuencia XOZRP donde la disminución del índice kappa durante R es de 3,8 a 3,3, por lo que puede ser que se produzca una eliminación de hidratos de carbono de bajo peso molecular que contribuyen al aumento de la DQO indicada anteriormente. En todo caso, parece que durante R se produce una eliminación o disolución de materia orgánica.

El estudio de cuantificación de hidratos de carbono por HPLC (Capítulo 10) no aporta mucha información al respecto ya que el valor del porcentaje de xilosa (% XYL) en la etapa R respecto a la etapa Z no varía, aunque sí que es diferente entre las secuencias XOZR (14,4%) y XOAZR (15,6%), pero es ya debido a un efecto de anteriores etapas. Por tanto, esta DQO según HPLC podría atribuirse a una eliminación conjunta de xilosa (XYL) y glucosa (GLC), si no se tiene en cuenta la eliminación de lignina.

Las observaciones de SEM (Capítulo 11) tampoco aportan una aclaración sobre este tema. Sí que parece que el estadio R actúa en la superficie de la fibra, eliminando fibrillas y escamas que se producen durante la deslignificación con oxígeno y/o el blanqueo con ozono, y esto podría ser lo que contribuye al aumento de la DQO. De manera que además de reducir los grupos carbonilo, la etapa R podría actuar disolviendo material superficial (fibrillas, escamas, ...).

En los estudios de cristalinidad (Capítulo 12) se observa que ésta aumenta con la etapa R, que puede ser debido en parte a la disminución del índice kappa, y también en parte a la eliminación de celulosa menos ordenada o amorfa, puesto que tanto la cristalinidad como la viscosidad de esta etapa aumentan.

Por consiguiente, el tratamiento R además de conseguir reducir los grupos carbonilo a grupos alcohol, produce una disolución de materia orgánica que puede tratarse de lignina, o celulosa menos ordenada o amorfa correspondiente a las fibrillas que se hallan en la superficie de la fibra.

En el Capítulo 13 se ha estudiado el efecto de los grupos carbonilo y carboxilo en el envejecimiento de la pasta. Se observa que en el blanqueo con ozono se generan grupos carbonilo que pueden provocar una reversión de la blancura si no son eliminados. Por tanto, la realización de un tratamiento R es interesante ya que permite obtener una pasta con menos sensibilidad a la degradación alcalina y además elimina o reduce el contenido en grupos carbonilo que pueden contribuir al color y a la reversión de la blancura de las pastas.

El inconveniente de la aplicación de este reactivo es su elevado precio. Pero los resultados obtenidos muestran que sólo es necesaria una dosis del 0,1% s.p.s. para obtener su efecto beneficioso.

Solución a la baja efectividad y selectividad del propio estadio de blanqueo con ozono

El siguiente tema a resolver ha sido el de hallar un tratamiento adecuado de la pasta que sea capaz de evitar o disminuir la reacción del ozono con los hidratos de carbono durante la propia etapa Z, para así incrementar la efectividad y selectividad de dicho estadio, con el resultado de una pasta con mejores propiedades para la fabricación de papel. De alguna manera se quiere evitar la disponibilidad física del ozono hacia la celulosa, ya sea controlando la naturaleza del medio para incrementar la estabilidad del ozono, o evitando la formación de especies radicales que provocan la degradación de la celulosa o bien inhibiendo la actividad de estas especies. Para ello se ha estudiado la aplicación de diferentes **pretratamientos** y **aditivos**. Comparando en general pretratamientos y aditivos, se ha observado que los aditivos son los que incrementan en mayor medida la selectividad del proceso, aunque ambos ejercen un efecto positivo. En general, se ha obtenido que cuando se aplican estos tratamientos antes y/o durante el estadio Z, la mejora de la selectividad es debida principalmente a una menor degradación de los hidratos de carbono, más que a una mayor deslignificación.

Del estudio de la aplicación de **pretratamientos** a la etapa Z (Capítulo 4) se concluye que los quelantes y los ácidos son 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 radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$), y por tanto una mayor degradación de la celulosa. De hecho, se ha podido observar que en la pasta XO (antes del blanqueo con ozono), aún permanecen presentes ciertas cantidades de cationes Fe, Cu y Mn, que pueden favorecer la formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$.

Comparando los agentes quelantes y los ácidos se observa que los primeros tienen un efecto más positivo que puede deberse a: una mayor facilidad de inactivar a algunos metales, una mayor eliminación de los metales más perjudiciales y/o una mayor efectividad en la eliminación de los mismos. Además, en el caso de la utilización de ácidos se podría producir una hidrólisis adicional de los hidratos de carbono y por tanto una pérdida de grado de polimerización.

En concreto, el pretratamiento con EDTA mantiene la viscosidad además de proporcionar 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.

También se ha realizado un estudio con la aplicación combinada de pretratamiento y aditivo (**Pret+Adit**), que se ha mostrado más efectiva, lo que induce a pensar que existe un efecto añadido del aditivo.

En la aplicación de diferentes **aditivos** a la etapa Z (Capítulo 5), se obtiene que, en general, todos los aditivos producen un efecto beneficioso en dicho estadio. El cálculo del número de cortes en la celulosa (CS) muestra que todos los aditivos estudiados evitan en mayor o menor medida la degradación de la celulosa, siendo los más eficientes el DMSO y el ácido oxálico.

Después del blanqueo con ozono, los valores de índice kappa son ligeramente superiores al blanco. Esto puede ser debido a un cambio en el orden de preferencia de las reacciones con la lignina que tienen lugar durante el blanqueo con ozono, o bien a que el subproducto de la reacción del ozono con los ácidos hexenurónicos (HexA) permanece en la pasta y no se disuelve hasta un posterior estadio alcalino (VUORINEN *et al.*, 1997; RÄSÄNEN y VUORINEN, 1998).

En general, los aditivos menos efectivos son los que se aplican a $\text{pH} > 3$. Para lograr el pH ácido, todos los aditivos han precisado de la adición de ácido sulfúrico, a excepción de los ácidos oxálico, sulfámico y cítrico, que al mismo tiempo son los que presentan una mayor efectividad en la etapa P, expresada como ganancia de blancura por reactivo consumido.

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

Por tanto, de los estudios realizados para incrementar la efectividad y selectividad de la etapa Z, se intuye que son diversos los factores que influyen en dicho estadio. El efecto del pH en la etapa Z es muy obvio. Pero también se aprecia un efecto adicional por parte del ácido oxálico independientemente del pH.

A continuación se va a poner en evidencia el efecto del pH en el blanqueo con ozono y se va a intentar esclarecer cuales son los factores beneficiosos y adicionales del ácido oxálico.

¿Existe o no un efecto del pH en la etapa Z?

Son muchos los estudios que se han realizado sobre el efecto del pH en la etapa Z. La mayoría coinciden en concluir que el pH tiene un efecto importante en el blanqueo con ozono. Sin embargo, algunos consideran que no es el parámetro más importante o único a controlar, lo que ha generado algunas discrepancias. Por ejemplo, LACHENAL y BOKSTRÖM (1986) concluyeron que la mejora de la selectividad de la etapa Z cuando se realiza a pH ácidos en pasta kraft cruda de coníferas era debida principalmente a la eliminación de iones

metálicos, mientras que el propio pH de la reacción tenía un efecto poco importante. En estudios más recientes, JOHANSSON *et al.* (2000) observan que la viscosidad es independiente de la variación del pH para una determinada dosis de ozono aplicada en una pasta kraft de coníferas deslignificada con oxígeno, y LAMBERT (1999) obtiene que el pH (entre 2,5 y 7) no tiene ningún efecto claramente positivo en el blanqueo final con ozono de pastas totalmente blanqueadas. De hecho, COLODETTE *et al.* (1993) afirmaron que cuando se han eliminado los iones metálicos y no hay lignina en la pasta, la importancia del pH de la etapa Z es irrelevante.

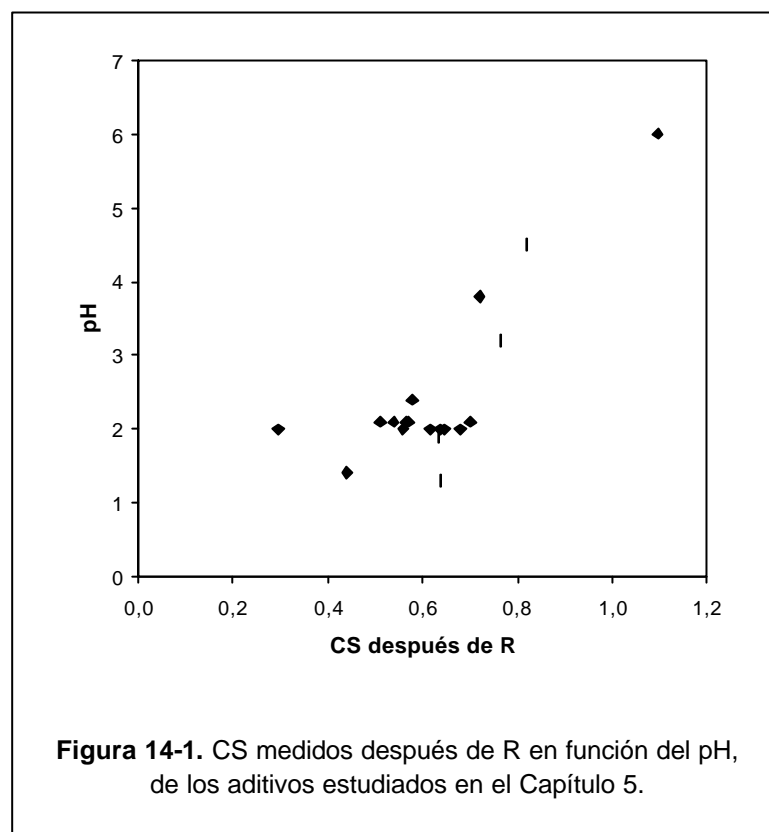
Una parte del estudio cinético (Capítulo 9) realizado en esta tesis consiste precisamente en examinar el efecto del pH en la etapa Z, y la conclusión a la que se llega es que realmente el pH tiene una influencia importante en las reacciones que se producen durante el blanqueo con ozono, ya que (Figura 9-6):

- La constante cinética de deslignificación (k_L) disminuye considerablemente a partir de $\text{pH} > 5$ y tiene su máximo valor aproximadamente entre pH de 3 a 5.
- La constante cinética de eliminación de cromóforos ($k_{(k/s)}$) sigue una tendencia similar a la k_L , mostrando su máximo a un pH aproximadamente de 2,5.
- La constante cinética de degradación de la celulosa (k_{DP}) es casi el doble a pH 10 que a pH 2,5, lo que indica que la celulosa se degrada más rápidamente a pH alcalino.
- El valor de selectividad (k_L/k_{DP}) es 6 veces mayor a pH 2,5 que a pH 10.

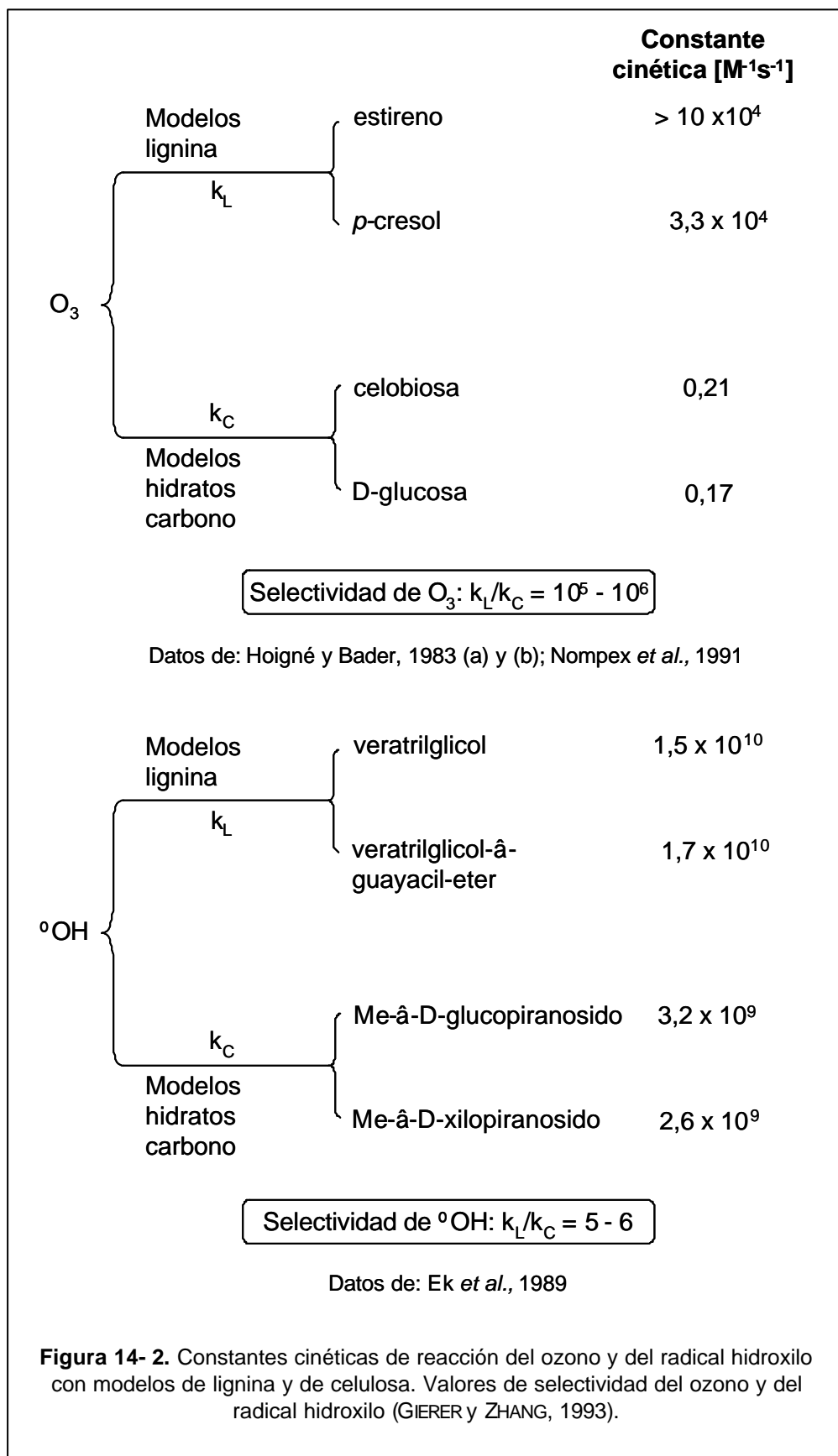
También, en el estudio de la aplicación de aditivos en la etapa Z (Capítulo 5) se observa que los menos efectivos son precisamente los que se realizan a $\text{pH} > 3$. Aprovechando los valores de viscosidad medidos después del tratamiento con borohidruro sódico de las secuencias con aditivos de dicho capítulo (Tabla 5-II), se ha calculado el número de cortes en la cadena de celulosa (CS) que se produce durante el blanqueo con ozono y se representa en la Figura 14-1 en función del pH. Se toma la viscosidad al borohidruro para eliminar el efecto de la degradación alcalina producida por la propia medida de la viscosidad. Como puede observarse, a medida que aumenta el pH, aumenta la degradación en la celulosa (CS) independientemente del aditivo aplicado.

Pero, **¿a qué se debe este efecto beneficioso de los valores bajos de pH?** El ozono tiene un potencial de oxidación mayor que otros oxidantes utilizados en el blanqueo, y además este potencial de oxidación disminuye con el incremento del pH (BIERMANN y KRONIS, 1997). No obstante, no está del todo claro que este mayor potencial de oxidación del ozono se traduzca en una mayor velocidad de reacción entre el ozono y las estructuras ricas en electrones de la lignina (BOUCHARD *et al.*, 1995). La molécula de ozono, comparada con sus productos de descomposición, es un agente de oxidación que reacciona preferentemente con sistemas ricos en electrones tales como los dobles enlaces y grupos aromáticos que principalmente se hallan en la lignina. Sin embargo, no reacciona o

reacciona muy poco con los hidratos de carbono, e incluso así, el blanqueo con ozono sigue siendo no selectivo. La razón de la degradación de los hidratos de carbono, y por tanto de la disminución de la selectividad, se atribuye generalmente a los radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) (ERIKSSON y GIERER, 1985; EK *et al.*, 1989; JACOBSON *et al.*, 1991; GIERER y ZHANG, 1993; CHIRAT y LACHENAL, 1995; KANG *et al.*, 1995; REITBERGER *et al.*, 1995; GIERER, 1997; KISHIMOTO y NAKATSUBO, 1998; JOHANSSON *et al.*, 2000).



De hecho, el radical $^{\circ}\text{OH}$ es un fuerte oxidante con un potencial de reducción de 2,72 V en medio ácido y 2,32 V en soluciones neutras (GIERER y ZHANG, 1993). Por su carácter fuertemente electrofílico, rápidamente oxida compuestos orgánicos e inorgánicos. En la Figura 14-2 se muestran las constantes cinéticas de reacción del ozono y del radical $^{\circ}\text{OH}$ con modelos de lignina y de hidratos de carbono. La selectividad del ozono es de 10^5 - 10^6 , mientras que la del radical $^{\circ}\text{OH}$ es de 56 únicamente, lo que indica que los radicales hidroxilo que se formen durante la ozonización de la pasta degradarán fácilmente los hidratos de carbono.

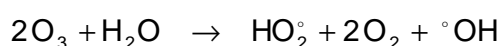
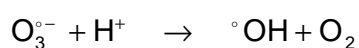
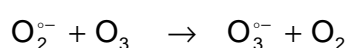
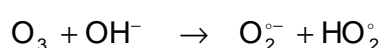


Según se obtiene de la bibliografía, las principales vías de formación de radicales hidroxilo son (SCHUCHMANN y VON SONNTAG, 1989; GERER y ZHANG, 1993; ERIKSSON y REITBERGER, 1995; Ni *et al.*, 1996; QUESADA *et al.*, 1998):

1. Reacciones del ozono con la lignina, de las que se muestran algunos ejemplos

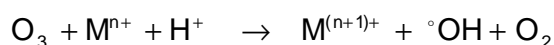
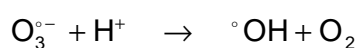
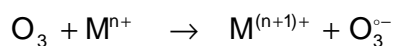


2. Descomposición del ozono catalizada por los iones OH⁻



Exp. 14-1

3. Descomposición del ozono catalizada por la presencia de iones metálicos

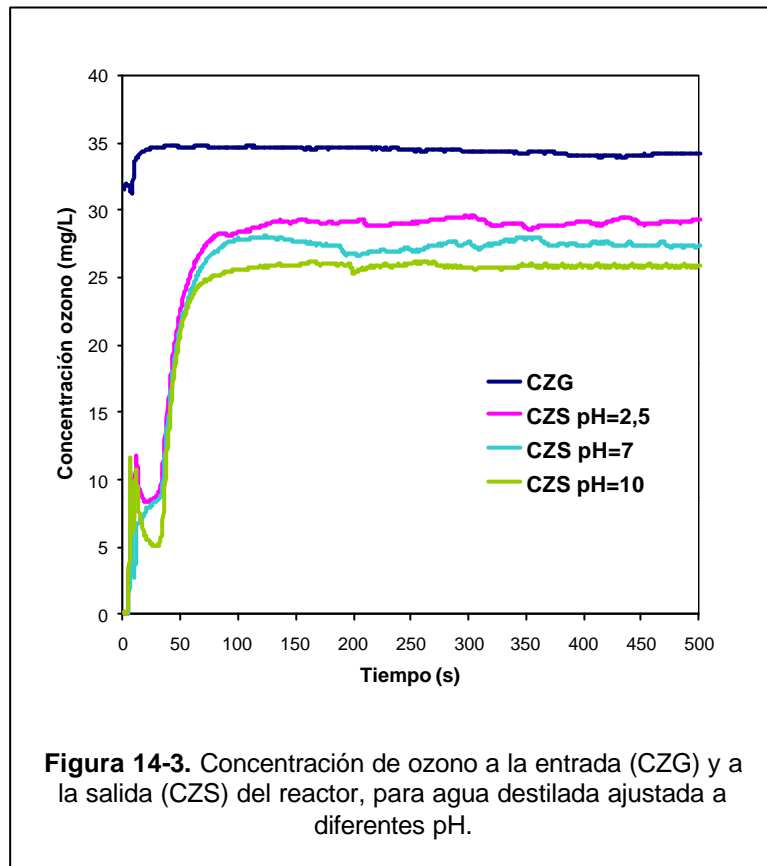


Exp. 14-2

Por tanto, cuanto mayor es el pH, mayor es la posibilidad de que se formen radicales hidroxilo, que son más reactivos y menos selectivos que el ozono, y por tanto, mayor será la degradación de la celulosa.

Con el fin de observar si se produce una mayor descomposición del ozono a pH alcalinos, se han realizado ozonizaciones de agua destilada ajustada a diferentes pH mediante ácido sulfúrico o hidróxido sódico, en el reactor de baja consistencia de la instalación del equipo de ozono del *Departamento de Ingeniería Textil y Papelera* de Terrassa (Capítulo 2: Materiales y métodos). En la Figura 14-3 se muestran las curvas de generación de ozono (CZG) y de ozono residual (CZS) de las muestras ozonizadas a diferentes pH. CZG es la concentración de ozono (mg/L) que entra en el reactor para reaccionar con la muestra (agua destilada ajustada a un pH determinado) y CZS es la concentración de ozono (mg/L) medida a la salida del reactor y que representa la cantidad de ozono residual que no ha reaccionado

con la muestra. CZG es siempre la misma para las diferentes muestras, puesto que lógicamente no depende de la muestra utilizada. En cambio, CZS cuando el proceso está estabilizado ($t > 50s$), es menor cuanto mayor es el pH de la muestra, lo que indica que cuanto mayor es el pH mayor es la cantidad de ozono que se consume dentro de la muestra. Por tanto, se corrobora que el ozono se descompone más fácilmente a medida que aumenta el pH, generando más radicales $^{\circ}OH$.



ERIKSSON *et al.* (1998) mostraron que la formación de radicales hidroxilo empieza a ser importante a partir de un $pH \geq 3$, y como ya se ha comentado anteriormente, en el estudio de la aplicación de diferentes aditivos, los menos efectivos son los realizados a pH superiores a 3 (Figura 14-1), lo que puede estar relacionado con la mayor formación de $^{\circ}OH$.

Otro parámetro que puede tenerse en cuenta es la solubilidad del ozono en función del pH de la solución. Según BOUCHARD *et al.* (1995) el ozono es 2,2 veces más soluble a pH 2 que a pH 7.

Por lo anteriormente comentado, se puede concluir que el pH tiene un efecto importante en el blanqueo con ozono que puede estar relacionado con la mayor formación de radicales

$^{\circ}\text{OH}$ a pH alcalinos, ya que el ozono se descompone más fácilmente a estos pH. Son muchos los autores (ERIKSSON y GIERER, 1985; EK *et al.*, 1989; JACOBSON *et al.*, 1991; GIERER y ZHANG, 1993; CHIRAT y LACHENAL, 1995; KANG *et al.*, 1995; REITBERGER *et al.*, 1995; GIERER, 1997; KISHIMOTO y NAKATSUBO, 1998; JOHANSSON *et al.*, 2000) que coinciden en considerar que los radicales hidroxilo provocan una importante degradación de la celulosa. KISHIMOTO y NAKATSUBO (1998) indican que los $^{\circ}\text{OH}$ contribuyen en un 40-70% en la degradación de los hidratos de carbono.

Concluyendo, es conveniente realizar el estadio Z en condiciones ácidas, que según el estudio cinético realizado, podría ser un pH 2,5 o bien un pH entre 2 y 3, lo que coincide con algunos autores (LINDHOLM 1990; JACOBSON *et al.* 1991; LIEBERGOTT *et al.* 1992; Ni *et al.*, 1996; ERIKSSON *et al.*, 1998; RAGNAR, 2000).

Llegado a este punto se nos plantea la pregunta de si el tipo de aditivo utilizado para alcanzar el pH deseado tiene o no influencia durante el blanqueo.

¿Influye en la etapa Z el tipo de aditivo utilizado a un pH ácido?

En la Figura 14-1 se puede observar como diferentes aditivos aplicados a pH alrededor de 2 muestran valores diferentes de CS. Esto indica que aún realizando el blanqueo con ozono a un pH ácido determinado, la naturaleza del aditivo puede influir en la mayor selectividad de dicha etapa. Por tanto, el pH no es el único factor que puede afectar en el blanqueo con ozono.

De los valores de viscosidad después de la etapa R obtenidos en el Capítulo 5 del estudio de aditivos en la etapa Z, se puede calcular el número de cortes en la cadena celulósica que se puede evitar al aplicar un determinado aditivo ($\text{CS}_{\text{NoA-R}}$) según la siguiente expresión:

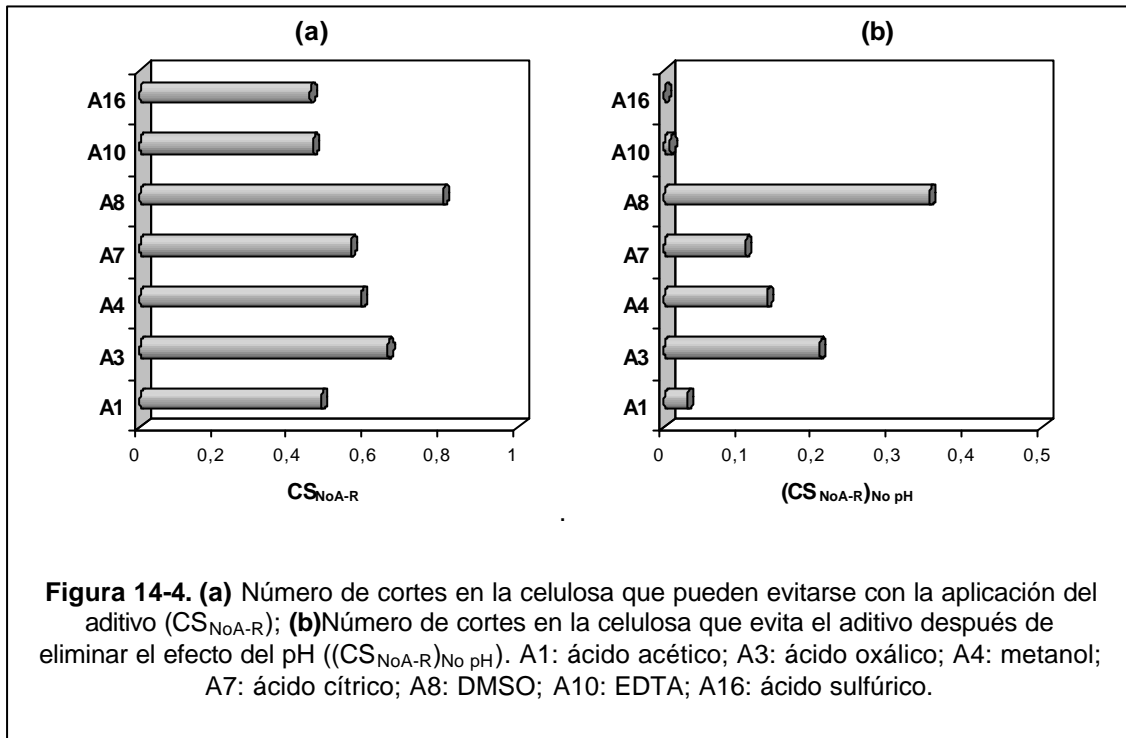
$$\text{CS}_{\text{NoA-R}} = \text{CS}_{\text{XOZR}} - \text{CS}_{\text{XOAZR}}$$

Donde:

$$\text{CS}_{\text{XOZR}} = \frac{\text{DP}_{\text{XO}} - \text{DP}_{\text{XOZR}}}{\text{DP}_{\text{XOZR}}}$$

$$\text{CS}_{\text{XOAZR}} = \frac{\text{DP}_{\text{XO}} - \text{DP}_{\text{XOAZR}}}{\text{DP}_{\text{XOAZR}}}$$

En la Figura 14-4 (a) se muestran representados estos valores para algunos de los aditivos aplicados a $\text{pH} \approx 2$ y con valores de $\text{CS}_{\text{NoA-R}}$ similares o superiores al aditivo ácido sulfúrico. Como puede observarse, todos los aditivos aquí mostrados evitan en gran medida una degradación de la celulosa, pero no con la misma eficiencia, incluso habiendo sido aplicados a un mismo pH.



Si a este valor de CS_{NoA-R} de cada aditivo se le resta el efecto propio del pH, que puede ser el correspondiente al ácido sulfúrico ((CS_{NoA-R})_{H2SO4}), se obtiene el número de cortes en la celulosa que se evita por la propia naturaleza del aditivo ((CS_{NoA-R})_{No pH}) según la siguiente expresión:

$$(CS_{NoA-R})_{No pH} = CS_{NoA-R} - (CS_{NoA-R})_{H2SO4}$$

Estos valores se muestran en la Figura 14-4 (b) y se corrobora claramente que la naturaleza del aditivo también influye en la menor degradación de la celulosa, siendo el DMSO el aditivo que mayormente evita la despolimerización, seguido del ácido oxálico.

Como ya se ha comentado anteriormente, durante el estudio de la aplicación de aditivos (Capítulo 5) y teniendo en cuenta las propiedades de las pastas, el no requerimiento de ácido sulfúrico y el porcentaje elevado de peróxido residual en la etapa P, se llega a la conclusión que el aditivo ácido oxálico es el más efectivo de los aquí estudiados.

El **ácido oxálico** presenta un efecto “adicional” positivo con relación al ácido sulfúrico, es decir, el ácido oxálico aporta un beneficio adicional al blanqueo con ozono que no puede ser

atribuido únicamente al efecto propio del pH. Este efecto adicional del ácido oxálico se ha demostrado también con el estudio cinético realizado en el Capítulo 9, en el que se ajusta el pH a 2,5 con ácido sulfúrico y se añaden diferentes dosis de ácido oxálico obteniéndose los siguientes resultados (Figura 9-11):

- La constante cinética de deslignificación (k_L) aumenta rápidamente con bajas dosis de ácido oxálico, estabilizándose a partir de una dosis de 5,4 ppm.
- La constante cinética de eliminación de cromóforos ($k_{(k/s)}$) sigue la misma tendencia que la anterior, estabilizándose también a partir de dosis de 5,4 ppm aproximadamente.
- La constante cinética de degradación de la celulosa (k_{DP}) disminuye a medida que aumenta la dosis de ácido oxálico, indicando una degradación de la celulosa más lenta.
- La selectividad del proceso definida, como el cociente entre k_L y k_{DP} , aumenta a medida que lo hace la concentración de ácido oxálico presente en la muestra.

Investigaciones realizadas por MENG y HSIEH (2000) muestran que a pH 2 conseguido con ácido sulfúrico o con ácido acético no existen diferencias en el consumo de ozono (respecto al ozono aplicado), por lo que no parece influir el tipo de ácido utilizado en el consumo de ozono. Para comprobarlo se han realizado ozonizaciones de agua destilada a pH 2,5 ajustado con ácido sulfúrico y a pH 10 ajustado con NaOH, y con adición de diferentes dosis de ácido oxálico, en el reactor de baja consistencia de la instalación del equipo de ozono del *Departamento de Ingeniería Textil y Papelera* de Terrassa (Capítulo 2: Materiales y métodos). En la Figura 14-5 (a) se muestran las curvas de generación de ozono (CZG) y de ozono residual (CZS) de las muestras ozonizadas a pH 2,5 con diferentes dosis de ácido oxálico. Como puede observarse en la zona de estabilización ($t > 50s$), a medida que aumenta la dosis de ácido oxálico, se descompone menor cantidad de ozono. Lo mismo ocurre a pH 10 con diferentes dosis de ácido oxálico (Figura 14-5 (b)). Esto indica que independientemente de cual sea el pH de la solución, el ácido oxálico reduce la descomposición del ozono. En la Figura 14-5 (c) aparecen las curvas de CZG y CZS a pH 2,5 y 10, con y sin ácido oxálico. A pH 2,5 se descompone menor cantidad de ozono que a pH 10 (efecto del pH) siendo más pronunciado este efecto cuando se adiciona ácido oxálico (efecto adicional del ácido oxálico). No obstante, el efecto de la disminución del pH en la descomposición del ozono es más acentuado que el de la adición de ácido oxálico.

Se corrobora que el ácido oxálico tiene un efecto adicional en:

1. La mejora de la selectividad de la etapa Z
2. La descomposición del ozono, independientemente de cual sea el pH

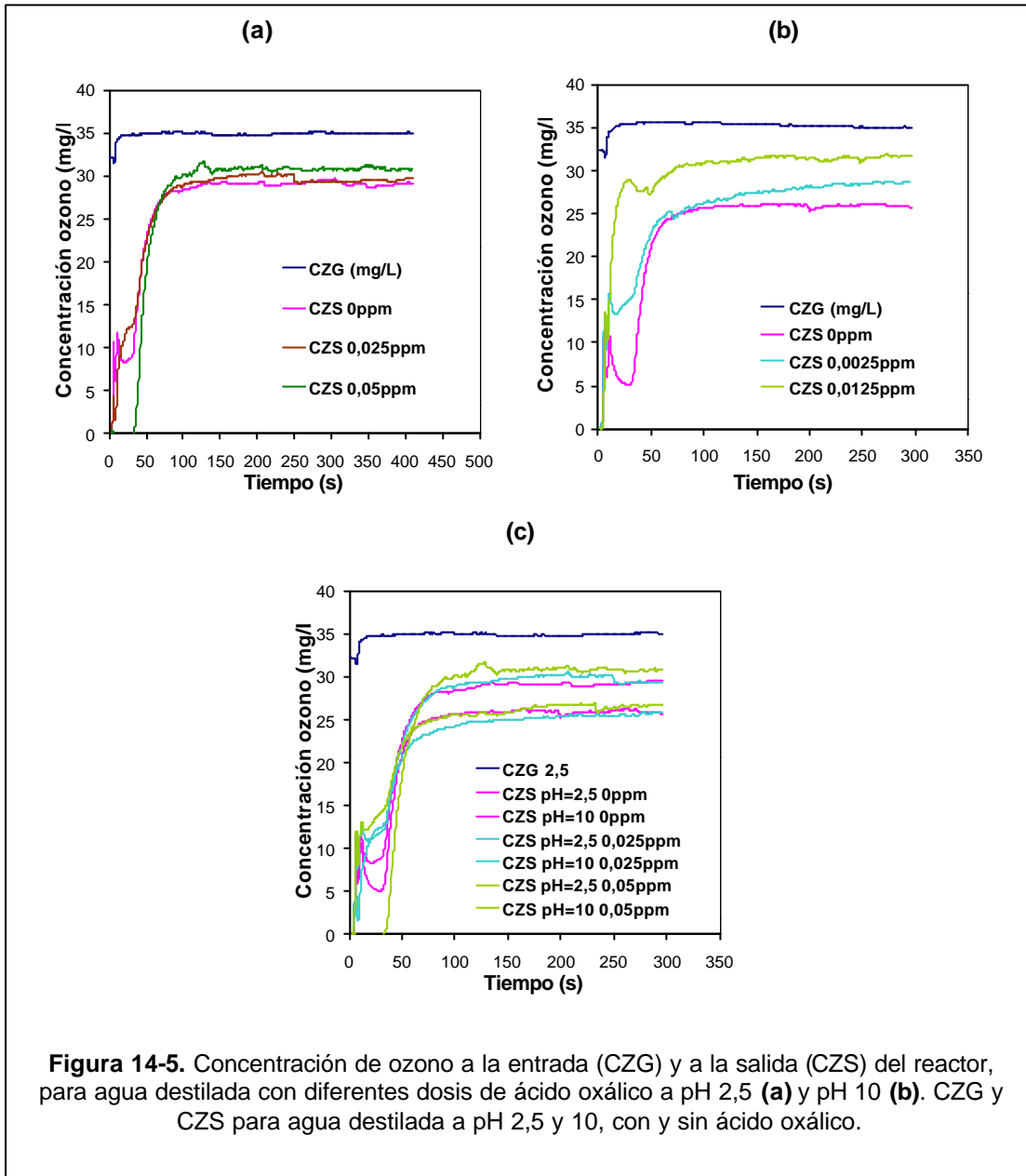


Figura 14-5. Concentración de ozono a la entrada (CZG) y a la salida (CZS) del reactor, para agua destilada con diferentes dosis de ácido oxálico a pH 2,5 (a) y pH 10 (b). CZG y CZS para agua destilada a pH 2,5 y 10, con y sin ácido oxálico.

¿A qué se debe el efecto adicional del ácido oxálico? ¿Cuáles son los factores que influyen en el efecto beneficioso del ácido oxálico?

Las razones del efecto adicional del ácido oxálico podrían ser de **tipo químico**, como por ejemplo: captador de radicales hidroxilo, efecto quelante de los iones metálicos, efecto catalizador de las reacciones del ozono y/o radicales con la lignina, y/o de **tipo físico** como: cambio en la solubilidad del ozono en presencia de ácido oxálico, estabilizador del ozono, menor hinchamiento de la celulosa en presencia de ácido oxálico.

A continuación se va a intentar esclarecer cuales son los factores beneficiosos y adicionales del ácido oxálico, teniendo en cuenta los resultados obtenidos y algunos de los aspectos antes mencionados.

Captador de radicales hidroxilo °OH

Como ya se ha comentado, el ozono es un agente de oxidación que reacciona preferentemente con estructuras presentes en la lignina, y no reacciona o reacciona muy poco con los hidratos de carbono. Sin embargo, el blanqueo con ozono sigue siendo no selectivo. Una de las razones (sinó la principal) es la formación de radicales hidroxilo que provocan la degradación de la celulosa, lo que confirma su baja selectividad ($Slc_{\text{°OH}} = 5-6$) frente a la del ozono molecular ($Slc_{\text{O}_3} = 10^5-10^6$). Estos radicales °OH pueden formarse durante la etapa Z a partir de las reacciones entre el ozono y la lignina, y por descomposición del ozono catalizada por la presencia de OH $\dot{\text{I}}$ y por la presencia de iones metálicos. Considerando que el blanqueo con ozono se realiza a pH ácido, se puede prever que no se formarán los radicales °OH por la vía de descomposición del ozono catalizada por la presencia de OH $\dot{\text{I}}$. Sin embargo, aún existen otras dos principales vías de formación de °OH que pueden influir en la menor selectividad del blanqueo con ozono.

Por tanto, una manera de reducir la degradación de la celulosa durante el blanqueo con ozono sería secuestrando o eliminando los radicales °OH o bien reduciendo la formación de los mismos, lo cual ya se consigue parcialmente disminuyendo el pH, pero tal vez la naturaleza del ácido utilizado también influya en esta reducción de °OH.

En la bibliografía se han hallado bastantes estudios sobre la aplicación en la etapa Z de diferentes aditivos a los que se les atribuyen propiedades de captación o de eliminación de radicales °OH (*radical scavenging ability*), como por ejemplo: metanol, etanol, alcohol terc-butílico, etilenglicol, DMSO, ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ... (JACOBSON *et al.*, 1991; GIERER y ZHANG, 1993; LIND *et al.*, 1994; SHIMADA *et al.*, 1994; KANG *et al.*, 1995; REITBERGER *et al.*, 1995; XU *et al.*, 1995; COGO *et al.*, 1996; ZHANG *et al.*, 1997; MAGARA *et al.*, 1998; BOUCHARD *et al.*, 2000; JOHANSSON *et al.*, 2000).

Volviendo a la Figura 14-4 (b), se observa que aparecen algunos de los reactivos que se han mencionado en el párrafo anterior. En esta figura se presenta el número de cortes de la celulosa que se evitan al aplicar el aditivo correspondiente y que es debido a la propia naturaleza del aditivo ($(CS_{\text{NoA-R}})_{\text{NoPH}}$), puesto que a este valor se le ha restado el efecto propio del pH ácido (es por ello que el ácido sulfúrico aparece con valor nulo). En el caso del ácido acético (A1), ácido oxálico (A3), metanol (A4) y DMSO (A8), la degradación que se evita al aplicar el aditivo se podría atribuir a la eliminación de radicales hidroxilo, puesto que a todos se les conoce la propiedad captadora de radicales.

El aditivo que principalmente evita la degradación de la celulosa ($(CS_{\text{NoA-R}})_{\text{NoPH}}$ mayor) es el DMSO. Son bastantes los autores que indican que el DMSO es un eficiente captador de radicales hidroxilo (LIND *et al.*, 1994; BYVOET *et al.*, 1995; DAS *et al.*, 1997; GAO *et al.*, 1998;

LOMONOSOVA *et al.*, 1998), por tanto la menor degradación de la celulosa puede ser atribuida a la eliminación de estos radicales. De hecho, la constante cinética del radical $^{\circ}\text{OH}$ con el DMSO es realmente elevada, siendo del orden de $7 \cdot 10^9$ L/mol·s (NDRL Radiation Chemistry Data Center, 2001). Sin embargo, en el estudio de este aditivo en el Capítulo 5 no se considera como eficiente puesto que, aunque permite disminuir en mayor medida la degradación de la celulosa (lo cual significa que realiza un mayor efecto protector de la celulosa), la blancura es claramente inferior al resto de aditivos y el índice kappa es similar. El DMSO parece evitar la degradación de la celulosa pero al mismo tiempo no permite o inhibe parcialmente aquellas reacciones que dan lugar a un incremento de blancura. Según RAGNAR (2000), el radical hidroxilo no es un agente blanqueante, por lo que su eliminación no va a afectar la obtención de una mayor o menor blancura. LIND *et al.* (1994) observaron que el DMSO además de ser un buen captador de radicales (mejor que algún alcohol, como por ejemplo el etanol), también reacciona con el ozono con una constante de velocidad del mismo orden que la constante de velocidad del ozono con la pasta. Esto significa que el DMSO puede evitar la degradación de los hidratos de carbono debida a los radicales hidroxilo, pero también puede competir con la lignina en las reacciones con el ozono, minimizando o no permitiendo que el ozono reaccione con los grupos cromóforos de la pasta con el fin de conseguir una mayor blancura. Es por ello que el DMSO, aunque es un buen captador de radicales, no es un aditivo eficiente para la etapa de blanqueo con ozono ya que inhibe o minimiza las reacciones que dan lugar a una mayor blancura.

Otros aditivos aplicados en este estudio, que son considerados buenos captadores de radicales hidroxilo son el ácido acético y el metanol. En la Tabla 14-I se muestran las constantes cinéticas del radical hidroxilo con el ácido acético, el metanol y también con los ácidos cítrico y oxálico (LEITNER y DORÉ, 1997; ZHANG *et al.*, 1997; NDRL Radiation Chemistry Data Center, 2001). Como puede observarse, aunque los cuatro aditivos tienen una elevada constante cinética de reacción con los radicales hidroxilo, el metanol es el que presenta una mayor constante. Teniendo en cuenta la concentración aplicada de aditivo, se puede realizar un cálculo aproximado de la “capacidad captadora” de radicales $^{\circ}\text{OH}$ por parte del aditivo que se muestra en la misma tabla. El metanol es el que posee una mayor capacidad de captación de radicales, seguido por los ácidos cítrico, acético y finalmente el oxálico. Para tener la misma capacidad captadora de $^{\circ}\text{OH}$ del metanol, se debería adicionar 20 veces más de ácido cítrico, 50 veces más de ácido acético y 500 veces más de ácido oxálico. Por tanto, de entre estos aditivos, el que captura más eficientemente los radicales $^{\circ}\text{OH}$ es el metanol y por consiguiente es el que puede evitar mayormente la degradación de los hidratos de carbono debida a estos radicales. Volviendo a la Figura 14-4 (b), se observa que el metanol (A4) evita en mayor medida la degradación de la celulosa, comparado con el ácido acético (A1) y el ácido cítrico (A7), lo que confirma lo anteriormente expresado. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el ácido oxálico (A3) que evita la degradación de los hidratos de carbono incluso más que el metanol, por lo que la captación de $^{\circ}\text{OH}$ no puede ser el único factor atribuido al ácido oxálico. Por tanto, parte de la degradación que evita el

ácido oxálico puede ser explicada por una inhibición parcial de los radicales hidroxilo, pero esta capacidad captadora de radicales no puede ser la única razón de la mayor eficiencia obtenida con este ácido.

Tabla 14-I

Concentración, constantes cinéticas de reacción con el radical $^{\circ}\text{OH}$ ($k_{^{\circ}\text{OH}}$) y capacidad captadora de radicales $^{\circ}\text{OH}$ del ácido acético, del metanol, del ácido cítrico y del ácido oxálico

| Aditivo | Concentración (mol/L) | $k_{^{\circ}\text{OH}}$ (L/mol·s) | Capacidad captadora $^{\circ}\text{OH}$ (s^{-1}) |
|----------------------|------------------------------|---|--|
| Acido acético | 0,31 | $1,6 \cdot 10^7$ | $0,05 \cdot 10^8$ |
| Metanol | 0,31 | $1,0 \cdot 10^9$ | $3 \cdot 10^8$ |
| Acido cítrico | 0,31 | $5,0 \cdot 10^7$ | $0,15 \cdot 10^8$ |
| Acido oxálico | 0,31 | $1,4 \cdot 10^6$ | $0,004 \cdot 10^8$ |

Estabilizador del ozono y disminución del hinchamiento de la celulosa (de la accesibilidad)

Según LEITNER y DORÉ (1997) el ozono no reacciona con el ácido oxálico y tampoco lo hace el metanol (LIND *et al.*, 1994). Por tanto, ni el metanol ni el ácido oxálico van a consumir ozono. En las gráficas de la Figura 14-5 se observa que al adicionar ácido oxálico, se reduce la descomposición del ozono tanto a pH 2,5 como a pH 10. Esto indica que el ácido oxálico podría actuar como estabilizador del ozono y/o aumentar su solubilidad. En todo caso, lo que indica esta figura es que cuando el ácido oxálico está presente:

- Se reduce la descomposición del ozono y por tanto la formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ que facilitarían la degradación de la celulosa
- Existe una mayor cantidad de ozono disponible para reaccionar con la lignina, teniendo en cuenta que el ozono es más selectivo que los radicales $^{\circ}\text{OH}$
- El ozono no es consumido por el ácido oxálico

En el estudio del CS realizado en el Capítulo 6 (Figura 6-5) comparando la secuencia con y sin ácido oxálico, se observa que cuando se aplica ácido oxálico el número total de cortes en la celulosa (CS_{total}) se reduce en un 27% y el número de cortes en la celulosa debido al ataque directo del ozono y/o de los radicales hidroxilo (CS_{G}) se reduce en un 55,3%. Esto puede ser debido a lo anteriormente comentado de que el ozono se descompone menos en

presencia de ácido oxálico, y por tanto genera menos radicales °OH que pueden provocar la degradación de la celulosa.

Pero también podría existir un menor hinchamiento de la celulosa y por tanto una menor accesibilidad de la misma a los reactivos oxidantes. Algunos autores (MBACHU y MANLEY, 1981; KAMISHIMA *et al.*, 1984; RUIZ *et al.*, 1997; BOUCHARD *et al.*, 2000) afirman que se produce una disminución del hinchamiento de la celulosa en presencia de ácidos orgánicos. KAMISHIMA *et al.* (1984) consideran que el efecto positivo del ácido oxálico y del metanol es debido a un menor hinchamiento de la celulosa en presencia de estos aditivos. Este menor hinchamiento de la celulosa limitaría el acceso del ozono y radicales hacia la fibra o hacia determinados lugares de la fibra, lo que se traduciría en una menor degradación de la celulosa.

Una forma de evaluar el hinchamiento o la accesibilidad de la fibra en diferentes medios es mediante el cálculo del índice de retención de agua (IRA), que indica la capacidad de retención de agua por las fibras después de un centrifugado enérgico. Se han realizado mediciones del IRA en pasta XO de eucalipto en diferentes medios acuosos variando el pH y con o sin adición de ácido oxálico. Los resultados se muestran en la Tabla 14-II. Como puede observarse, el IRA es mayor a pH 10 que a pH 2,5 (con ácido sulfúrico), indicando que la fibra se hidrata más a pH alcalino, es decir, es más accesible al agua lo que puede ser debido a un mayor hinchamiento de la fibra. Cuando se adiciona ácido oxálico a la solución junto con el ácido sulfúrico, el IRA disminuye, y cuando únicamente se añade ácido oxálico, el IRA todavía es menor. Por tanto, a medida que se adiciona ácido oxálico, la fibra tiene menor capacidad de retener agua lo que puede estar relacionado con un menor hinchamiento de la fibra debido a la presencia de este aditivo.

Tabla 14-II
Índice de retención de agua (IRA) de pasta XO de eucalipto para diferentes pH y adición de ácido oxálico

| pH | Reactivo | Acido oxálico (ppm) | IRA (%) |
|------|--------------------------------|---------------------|---------|
| 10,5 | NaOH | - | 123,1 |
| 2,5 | H ₂ SO ₄ | - | 120,0 |
| 2,5 | H ₂ SO ₄ | 125 | 118,8 |
| 2 | - | 200 | 116,9 |

De hecho, en el estudio de cristalinidad realizado en el Capítulo 12 se observa que los tratamientos con ozono disminuyen ligeramente la cristalinidad (Crl) tanto a pH 10 como pH 2,5 con ácido sulfúrico. A altas dosis de ozono y a pH 2,5 (con ácido sulfúrico), el ozono parece reaccionar preferentemente con las partes más cristalinas de la celulosa disminuyendo el Crl, mientras que a pH 10 parece reaccionar indistintamente con la celulosa amorfa y cristalina. Sin embargo, a pH 2,5 con ácido oxálico, se consigue mantener el grado de cristalinidad, lo que indica que el ácido oxálico podría actuar disminuyendo la accesibilidad de la celulosa cristalina y por tanto, evitando que el ozono u otras especies radicales degraden excesivamente fracción de celulosa más ordenada.

En el estudio de hidratos de carbono por HPLC (Capítulo 10) se confirma que durante el estadio Z se degrada celulosa, pero cuando se aplica el ácido oxálico parece tratarse de celulosa de bajo peso molecular, ya que la viscosidad es mayor. Por tanto, parece que en presencia de ácido oxálico se evita una degradación “descontrolada” de la pasta por el ozono, es decir, el ácido oxálico parece dirigir las reacciones del ozono hacia zonas más heterogéneas y de menor peso molecular que se hallan principalmente en la superficie de la fibra, preservando las zonas más cristalinas y de mayor peso molecular localizadas principalmente en las paredes intermedias (S_2) de la fibra, lo que podría estar relacionado con una menor accesibilidad de la celulosa.

Sin embargo, en la Figura 6-5 (Capítulo 6) antes mencionada también se observa que en presencia de ácido oxálico se produce un incremento del 16% en el número de cortes en la celulosa debido a la presencia de grupos carbonilo ($CS_{C=O}$), indicando que se ha producido una mayor formación de estos grupos. CHIRAT y LACHENAL (1995) indican 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 formarse por los radicales hidroxilo. Se ha visto que el ozono se descompone menos en presencia de ácido oxálico, lo que indica que existe una mayor cantidad de ozono con posibilidades de reaccionar con la lignina o los hidratos de carbono. Aunque se tome como cierto el menor hinchamiento de la celulosa en presencia de ácido oxálico, no se puede evitar totalmente la accesibilidad del ozono hacia la celulosa. Aceptando lo sugerido por CHIRAT y LACHENAL (1995) y DENCE y REEVE (1996), la mayor cantidad de ozono molecular daría lugar a una mayor formación de grupos carbonilo en la celulosa, lo que se confirma con el resultado de $CS_{C=O}$ obtenido.

Incluso así, el incremento de formación de grupos carbonilo es muy pequeño, por lo que la teoría de menor hinchamiento y por tanto menor accesibilidad podría darse conjuntamente con la mayor estabilidad del ozono en presencia de ácido oxálico.

Sin embargo, estas propiedades del ácido oxálico también podrían atribuirse al metanol, ya que KAMISHIMA *et al.* (1984) y BOUCHARD *et al.* (2000) manifiestan que este alcohol disminuye el hinchamiento de la celulosa. También BROLIN *et al.* (1993), GIERER y ZHANG (1993) y RUIZ *et al.* (1997) comentan que el ácido acético es un excelente estabilizador del

ozono. Como que existen diferencias en la mejora de la selectividad por parte de estos aditivos, está claro que aún existe otro factor atribuible al ácido oxálico que lo hace ser más selectivo que los otros aditivos.

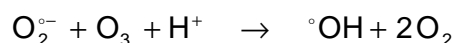
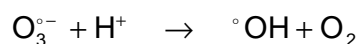
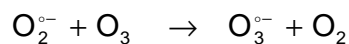
Efecto catalizador de las reacciones del ozono y/o radicales con la lignina.

Anteriormente se ha comentado el efecto del ácido oxálico en la cinética de la etapa Z (Capítulo 9). En el estudio realizado se obtiene que a medida que se añade ácido oxálico, la constante cinética de deslignificación (k_L) aumenta rápidamente aunque acaba estabilizándose y la de degradación de la celulosa (k_{DP}) disminuye continuamente. Queda claro que el ácido oxálico tiene un efecto catalizador de las reacciones del ozono y/o radicales con la lignina, mientras que inhibe parcialmente las reacciones con los hidratos de carbono. Esto puede estar relacionado con el menor hinchamiento de la celulosa en presencia de ácido oxálico, como se ha comentado anteriormente. Pero KAMISHIMA *et al.* (1984) también proponen que el mecanismo de protección de los hidratos de carbono en presencia de metanol es debida a los efectos combinados de incremento de la velocidad de deslignificación y la disminución de la reactividad de la celulosa con el ozono. Por consiguiente, no existirían diferencias entre estos dos aditivos, lo que no coincide con los resultados obtenidos en este trabajo, puesto que el ácido oxálico es más selectivo que el metanol.

Por consiguiente, sigue existiendo un efecto positivo atribuible al ácido oxálico en comparación con el resto de aditivos.

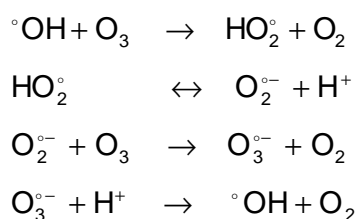
Inhibidor de formación de °OH

Es conocido que en la descomposición del ozono se forman radicales hidroxilo. Pero, ¿es éste el primer radical que se forma?. Según REITBERGER *et al.* (1995) el primer radical que se forma es el anión superóxido ($O_2^{\circ-}$), lo cual han demostrado en los últimos años (ERIKSSON *et al.*, 1998). Estos autores comentan que la principal causa de la baja selectividad en la etapa Z es debida a la reacción en cadena mediada por el anión radical superóxido que da lugar a la formación de radicales hidroxilo. Es decir, el primer radical que se forma es el anión $O_2^{\circ-}$ que posteriormente reacciona con el ozono con una constante cinética de $10^9 M^{-1}s^{-1}$, generando el radical °OH según las siguientes expresiones:



Exp. 14-3

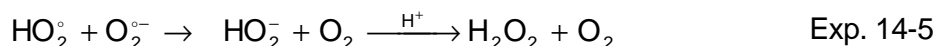
A su vez, el radical hidroxilo formado puede reaccionar con el ozono dando lugar a una reacción en cadena que genera más radicales °OH según las siguientes expresiones:



Según algunos autores (REITBERGER *et al.*, 1995; GIERER, 1997; RAGNAR, 2000), los radicales °OH no son especies que se difundan ya que tienen un tiempo de vida corto y no pueden moverse por la solución ni penetrar en las fibras. Por tanto, estas especies reaccionarán cerca del lugar donde se formen. En cambio, el radical $\text{O}_2^{\circ-}$ es una especie que posee un tiempo de vida largo por lo que sobrevive el tiempo necesario para su difusión dentro de la fibra. GIERER (1997) y RAGNAR (2000) afirman que el radical $\text{O}_2^{\circ-}$ es selectivo ya que no reacciona o reacciona insignificamente con los hidratos de carbono, por lo que en principio su existencia no es un problema desde el punto de vista de degradación de los hidratos de carbono. Sin embargo, una vez dentro de la fibra, el radical $\text{O}_2^{\circ-}$ puede dar lugar a la formación de radicales °OH (Exp. 14-3) que provocarán la degradación de la celulosa. Por tanto, el radical $\text{O}_2^{\circ-}$ incrementa la generación de radicales °OH y además sirve como medio de transporte del °OH dentro de la fibra y a lugares donde por sí no llegaría para reaccionar con la celulosa.

De acuerdo con esto, si se elimina el radical $\text{O}_2^{\circ-}$, se formarán menos radicales hidroxilo. Todo parece indicar que una forma de controlar la formación de °OH y, en definitiva, la selectividad del blanqueo con ozono, es captando o eliminando el radical $\text{O}_2^{\circ-}$. De esta manera se evitaría que se formaran °OH cuando el $\text{O}_2^{\circ-}$ entrara dentro de la fibra. De hecho, en el estudio de hidratos de carbono por HPLC (Capítulo 10) se obtiene que durante el estadio Z se degrada celulosa, pero cuando se aplica el ácido oxálico parece tratarse de celulosa de bajo peso molecular (ya que la viscosidad es mayor). También en el estudio de cristalinidad (Capítulo 12) se observa que se mantiene el grado de cristalinidad al aplicar ácido oxálico, lo que indica que existe una menor accesibilidad hacia la celulosa cristalina. En general, la celulosa es más cristalina cuanto más al interior de la fibra se halla, siendo más amorfa en la superficie de la misma. Si se evita o dificulta la entrada de los $\text{O}_2^{\circ-}$ en el interior de la fibra, se evitará la formación de °OH en las partes internas, disminuyendo el ataque de la celulosa cristalina, manteniéndose así la cristalinidad. Los radicales °OH que se generen por otras vías que no sean a partir del $\text{O}_2^{\circ-}$, se formarán en la superficie de la fibra y como los °OH no se difunden, reaccionarán *in situ* atacando la superficie de la fibra donde se hallan las zonas más amorfas o la celulosa de menor peso molecular. Estas hipótesis parecen concordar con los resultados de HPLC y cristalinidad.

¿Cómo puede anularse la acción del anión radical $O_2^{\circ-}$? El anión $O_2^{\circ-}$ puede ser eliminado aportando protones al sistema manteniendo un pH ácido, dando lugar a la formación de peróxido de hidrógeno:



La reacción 14-5 ocurre con una constante cinética de aproximadamente $10^9 M^{-1}s^{-1}$, que es del mismo orden que la reacción del radical $O_2^{\circ-}$ con el ozono (Exp. 14-3). El radical HO_2° formado en Exp. 14-4 puede reaccionar con el ozono según la reacción 14-6 generando radicales $^{\circ}OH$, pero lo hace con una constante cinética muy baja ($10^4 M^{-1}s^{-1}$) (ERIKSSON *et al.*, 1998):



Por consiguiente, para que se produzca una eliminación eficiente del radical $O_2^{\circ-}$ (Exp. 14-4 y 14-5) se requiere una elevada actividad protónica en el medio. No obstante, un pH muy bajo puede producir la hidrólisis de hidratos de carbono. Por tanto, el efecto positivo "adicional" del ácido oxálico en comparación con otros ácidos (como el ácido sulfúrico) podría ser debido a que proporciona una elevada actividad protónica a un determinado pH. La hipótesis que se plantea es que el ácido oxálico (H_2A) podría actuar como donador de hidrógeno al radical $O_2^{\circ-}$ según la siguiente reacción:



El radical HO_2° formado puede reaccionar con el ozono para dar radicales $^{\circ}OH$ según Exp. 14-6, pero a una velocidad mucho menor ($10^4 M^{-1}s^{-1}$) que su reacción con el radical $O_2^{\circ-}$ ($10^9 M^{-1}s^{-1}$) para dar peróxido de hidrógeno según la Exp. 14-5. Esto significa que se reduciría la formación de radicales $^{\circ}OH$ lo que permitiría conseguir una mayor selectividad durante el blanqueo con ozono.

Es importante que la resistencia del enlace H-AH sea baja para permitir que el radical $O_2^{\circ-}$ pueda sustraer fácilmente el protón. Este prerrequisito sólo se obtiene en ácidos que tengan un valor bajo de pK_a . El ácido oxálico es un candidato ideal puesto que su primer valor pK_a es 1,23. Otra propiedad importante del ácido oxálico es que no reacciona con el ozono o lo hace a bajas velocidades (LEITNER y DORÉ, 1997), por lo que muy posiblemente reaccione más rápidamente con el radical superóxido que con el ozono. De hecho, según BABLON *et al.*

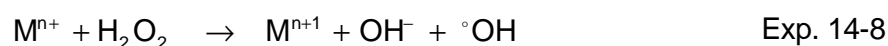
(1991) la constante cinética del ozono con el ácido oxálico a 20°C es del orden de $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En estudios enzimáticos de la aplicación de hongos y enzimas ligninolíticas hallados en la bibliografía (KUAN y TIEN, 1993; DUTTON y EVANS, 1996; SHIMADA *et al.*, 1997; ZAPANTA y TIEN, 1997) se comenta que el ácido oxálico participa en las reacciones de hidrólisis enzimática, actuando como donador de hidrógeno y también como quelante de iones metálicos.

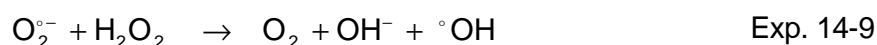
En otro estudio sobre la utilización de antioxidantes para la estabilidad de pigmentos artificiales (UQUICHE y ROMO, 2000) se comenta que el ácido cítrico actúa como donador de hidrógeno para reactivar los antioxidantes, y además como agente quelante de iones metálicos. En el Capítulo 5 se obtiene que el ácido cítrico también da lugar a buenos resultados. Podría ser que también actuara como donador de hidrógeno. Pero su efecto protector en el número de cortes en la celulosa no es tan significativo como en el caso del ácido oxálico (Figura 14-4). Esto puede ser debido a que el primer pK_a del ácido cítrico es de 3,14 por lo que le hace más difícil al radical $\text{O}_2^{\circ-}$ sustraer el protón en comparación con el ácido oxálico.

Quelante de iones metálicos

La idea de que el ácido oxálico actúe como donador de hidrógeno al superóxido para evitar la formación del radical hidroxilo es muy interesante y aceptable. Sin embargo, no se puede pasar por alto el problema que puede suponer esta eliminación de radicales $\text{O}_2^{\circ-}$ por la vía del aporte de protones, en la que se genera peróxido de hidrógeno (Exp. 14-4, 14-7 y 14-5). Es conocido que el peróxido puede descomponerse en presencia de iones metálicos dando lugar a la formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ según la siguiente reacción (BACKA *et al.*, 1992; GIERER *et al.*, 1998; HYDE y WOOD, 1997; GRÖNROOS *et al.*, 1998; LAMBERT, 1999; RAGNAR, 2000):

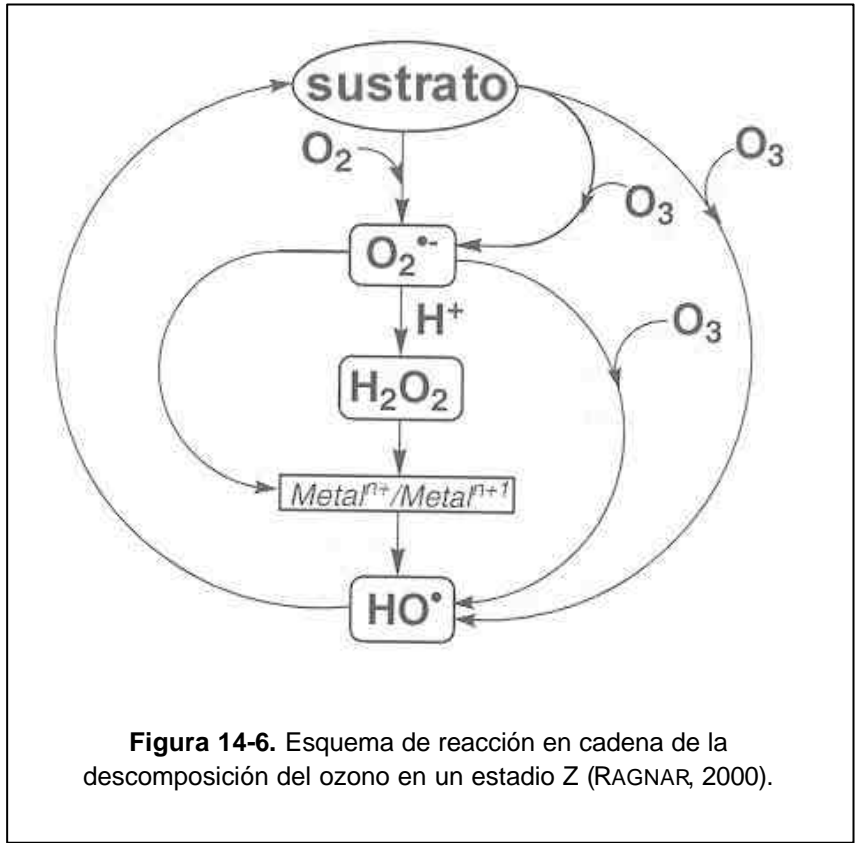


Además, el radical $\text{O}_2^{\circ-}$ también puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno para dar radicales $^{\circ}\text{OH}$ (GIERER *et al.*, 1998; GUILLÉN *et al.*, 2000):

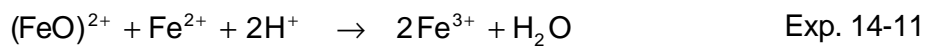


En la Figura 14-6 se muestra un esquema de reacción en cadena propuesto por RAGNAR (2000) que resume claramente las reacciones que tienen lugar en la descomposición del ozono.

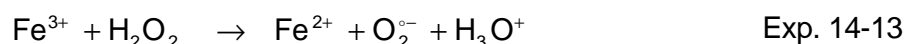
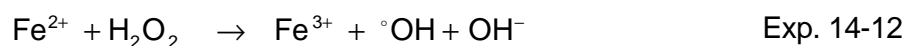
Anteriormente también se ha indicado que los iones metálicos pueden catalizar la descomposición del ozono formando radicales °OH (Exp. 14-2). No obstante, ERIKSSON y REITBERGER (1995) y RAGNAR (2000) comentan que el ozono no es tan sensible a la presencia de iones metálicos como lo es el peróxido de hidrógeno, debido probablemente a la elevada velocidad de reacción del ozono con la lignina residual.



Sin embargo, LAMBERT (1999) comenta que el ozono reacciona muy rápidamente con el Fe²⁺ según las siguientes expresiones:



y que el peróxido de hidrógeno puede reaccionar con este ión metálico según:



y defiende que en las condiciones normales del estadio Z, el ozono reaccionará más rápidamente con el Fe^{2+} (Exp. 14-10) que el peróxido de hidrógeno (Exp. 14-12), dando lugar a Fe^{3+} y evitando que se forme el radical $^\circ\text{OH}$.

No obstante, el Fe^{3+} puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno (Exp. 14-13) formando el radical $\text{O}_2^{\circ-}$ que, si no es eliminado, puede dar lugar a la formación de radicales $^\circ\text{OH}$.

En todo caso, existe el riesgo de que el peróxido de hidrógeno se descomponga en presencia de iones metálicos formando radicales hidroxilo o superóxido, provocando así la degradación de la celulosa.

Mediante pretratamientos ácidos se pueden eliminar los iones metálicos de las partes hidrofílicas de la pasta, pero los que se hallen en las partes lipofílicas (lignina) pueden permanecer después del tratamiento ácido o quelante. Por ello es más conveniente que el ácido o el quelante esté presente durante el blanqueo con ozono, ya que parte de estos iones metálicos pueden ser liberados o quedar más accesibles, debido a las reacciones de oxidación que tienen lugar durante el blanqueo. Esto puede explicar parcialmente que:

- En el estudio de pretratamientos (Capítulo 4) y aditivos (Capítulo 5), los aditivos son más eficientes puesto que están presentes durante el estadio Z
- El efecto del pH en la etapa Z es importante, siendo más efectiva a pH ácidos ya que pueden eliminarse iones metálicos

Asimismo, el ácido oxálico también podría participar en este aspecto. Además de aportar el pH idóneo durante el blanqueo y de estar presente durante el mismo, puede actuar como quelante de los iones metálicos que se van liberando de las zonas donde estaban atrapados y que eran de difícil acceso antes de las reacciones de oxidación de la etapa Z.

El EDTA es un buen quelante de los iones metálicos y el ácido sulfúrico también los elimina. Aun así, no superan al ácido oxálico en su incremento de la selectividad de la etapa Z, como puede observarse en la Figura 14-4 en la que se muestra el número de cortes en la celulosa que pueden evitar estos aditivos. Lo que hace suponer que el ácido oxálico tiene una mayor o más efectiva capacidad quelante de los iones metálicos. De hecho, según HYDE y WOOD (1997), CAMESELLE *et al.* (1998) y LUHTA y ÅKERHOLM (1998), el ácido oxálico forma fuertes complejos con el hierro, lo que es muy posible puesto que reúne una propiedad quelante importante que es la de poseer dos extremos carboxílicos (DEVENYNS *et al.*, 1998).

Resumiendo, se demuestra que existe un efecto adicional del ácido oxálico respecto al resto de ácidos y quelantes utilizados. Este efecto adicional puede ser debido a que con el ácido

oxálico se pueden dar conjuntamente una serie de factores que aumentan la selectividad de la etapa Z. Estos factores son:

- Captador de radicales hidroxilo
- Estabilizador del ozono
- Disminución del hinchamiento de la celulosa
- Catalizador de las reacciones del ozono y/o radicales con la lignina

Y los más importantes y que además lo diferencian del resto de aditivos son:

- No reacciona con el ozono
- Actúa como donador de hidrógeno de forma eficiente (fácil sustracción del protón) eliminando el radical superóxido y por tanto evitando la formación de radicales hidroxilo
- Eficiente secuestrante de iones metálicos que se liberan durante la oxidación de la pasta y que podrían descomponer el peróxido de hidrógeno generando radicales hidroxilo

UTILIZACIÓN DE UN TRATAMIENTO ENZIMÁTICO EN EL BLANQUEO DE PASTAS DE EUCALIPTO

En el blanqueo de pastas, una de las nuevas tecnologías que está avanzando rápidamente es el blanqueo biológico y, concretamente, el empleo de enzimas tipo xilanasas.

En este estudio se ha aplicado un pretratamiento enzimático con xilanasas (X) antes de la etapa de deslignificación con oxígeno (O) y se ha estudiado su efecto en las diferentes propiedades de la pasta.

Efecto “estimulador” del blanqueo

El estudio de la influencia de este tratamiento se realiza en el Capítulo 8, donde se observa que la etapa X ejerce un efecto “estimulador” o “potenciador” del blanqueo, ya que incrementa la facilidad de blanquear en los posteriores estadios.

Esta influencia se corrobora en el Capítulo 9 donde se estudia el efecto del tratamiento X en la cinética del blanqueo con ozono y se obtiene que:

- La constante cinética de degradación de celulosa (k_{DP}) es algo superior en la pasta XOZ que en la OZ, debido a una eliminación de hidratos de carbono de bajo peso molecular (xilanos) que se confirma con el estudio de hidratos de carbono por HPLC (Capítulo 10).

- La constante cinética de eliminación de cromóforos ($k_{(k/s)}$) de la pasta XOZ es superior a la de la pasta OZ, indicando que las fibras se blanquean más fácil y rápidamente cuando han sido tratadas enzimáticamente.
- La constante cinética de deslignificación (k_i) es similar en ambas pastas XOZ y OZ. Sin embargo, se observa que con el tratamiento enzimático se consigue eliminar una porción de lignina que no se consigue eliminar durante la etapa Z, por lo que la fracción de lignina final inaccesible (IK_{∞}) de la pasta XOZ es menor que la de la pasta OZ.

Este último apartado es muy importante, puesto que una de las fuentes de generación de radicales hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) es las reacciones del ozono con la lignina (SCHUCHMANN y VON SONNTAG, 1989; GIERER y ZHANG, 1993; ERIKSSON y REITBERGER, 1995; Ni *et al.*, 1996; QUESADA *et al.*, 1998). Si se entra en la etapa Z con menor contenido en lignina, en principio será menor la cantidad de radicales $^{\circ}\text{OH}$ que pueden formarse.

Esta formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ vía ozono-lignina depende de la naturaleza de la lignina, ya que las estructuras fenólicas de la lignina dan lugar a una mayor cantidad de radicales $^{\circ}\text{OH}$ que las estructuras no fenólicas, aunque también depende del pH. Así, las estructuras fenólicas empiezan a generar radicales a partir de un $\text{pH} \geq 3$, mientras que las no fenólicas lo hacen a partir de $\text{pH} \geq 9$ (GIERER y ZHANG, 1993; ERIKSSON y REITBERGER, 1995; KANG *et al.*, 1995; RAGNAR, 2000).

El interés de la realización de una etapa de deslignificación con oxígeno (O) antes de la etapa Z puede centrarse también en este aspecto ya que durante la etapa O se reduce la cantidad de unidades fenólicas, de manera que se generarán menos radicales $^{\circ}\text{OH}$ durante el estadio Z (GIERER y ZHANG, 1993).

Ahorro de reactivos de blanqueo

Se ha observado también que a igualdad de blancura, viscosidad e índice kappa finales, con la aplicación del tratamiento enzimático se puede ahorrar como mínimo un 27% de la dosis de ozono aplicada en la etapa Z y aún existe la posibilidad de disminuir la dosis de peróxido de hidrógeno del estadio P en un 28%.

Este ahorro de reactivo puede estar parcialmente relacionado con una reducción del contenido en grupos hexenurónicos (HexA). Con el tratamiento enzimático se consigue disminuir la cantidad de HexA debido a una eliminación de xilanos que contienen estos HexA (estudio realizado en el Capítulo 8).

Las ventajas de la eliminación de HexA mediante el pretratamiento enzimático son:

- Disminución de consumo de reactivos en los siguientes estadios de blanqueo, con la consiguiente reducción de los costos del proceso.
- Obtención de pastas con mayor estabilidad a la blancura.

- Reducción de la formación de ácido oxálico a partir de la oxidación de HexA por el ozono.
- Reducción de la necesidad de quelantes para disminuir el contenido de iones metálicos

Los ácidos HexA tienen un fuerte efecto quelante. Su destrucción eliminará o liberará los iones metálicos que tiene atrapados. Si cuando se destruyen los grupos HexA se llevan consigo los iones metálicos, se reducirá la necesidad de utilizar quelantes en los posteriores estadios de blanqueo. Pero, si al destruirse, liberan los iones metálicos dentro de la pasta, el efecto será el contrario. En todo caso, la utilización del ácido oxálico durante la etapa Z solucionará este problema por su eficiente poder quelante, como se ha expuesto anteriormente.

Efecto en la propiedades de resistencia del papel

Respecto a las propiedades físicas obtenidas con la pasta pretratada con enzima se observa que son claramente comparables con las pastas no pretratadas, por lo que su aplicación no influye negativamente en las propiedades de resistencia del papel. Con el tratamiento X, en un principio la tracción es ligeramente inferior pero se recupera con el refinado, mientras que el desgarrado es siempre mayor. La permeabilidad es algo superior a las secuencias sin enzima.

Mecanismo de actuación de la xilanasa

Las enzimas son catalizadores proteínicos producidos a partir de organismos vivos. Aceleran la velocidad de las reacciones químicas y son altamente específicas del tipo de reacción que catalizan. En concreto, las xilanasas son enzimas que catalizan la hidrólisis de xilanos, que forman parte de las hemicelulosas presentes en las fibras celulósicas (GRANT, 1992; SENIOR y HAMILTON, 1992). Estas hemicelulosas se encuentran, en cierta manera, en una situación intermedia entre las cadenas ordenadas de celulosa y la fracción amorfa de lignina. El efecto positivo de la xilanasa en general se atribuye a la eliminación de estos xilanos, haciendo que desaparezca la unión existente entre la celulosa y la lignina, por lo que, al encontrarse más libre esta última, se facilita su eliminación en las posteriores etapas de blanqueo (TURNER *et al.*, 1992; PHAM *et al.*, 1995).

Mediante el estudio de hidratos de carbono por HPLC (Capítulo 10) se corrobora que el tratamiento enzimático produce una hidrólisis de los xilanos, reduciendo en un 13,4% el contenido en xilosa (XYL) (siendo este tratamiento más efectivo cuando se realiza antes de la deslignificación con oxígeno). En contrapartida, esta hidrólisis de xilanos produce un aumento de la DQO en el efluente de este estadio X (Capítulo 8), lo que deberá tenerse en cuenta.

Los xilanos que elimina el tratamiento X suelen estar depositados en la superficie de la fibra, de manera que actúan como barrera física a la penetración de agentes de blanqueo. Al ser eliminados, el flujo de los reactivos de blanqueo hacia el interior de la fibra es más fácil, justificando así el efecto “estimulador” o “potenciador” de la enzima, facilitando la difusión de la lignina hacia el exterior.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) del Capítulo 11 permiten observar que la aplicación de la xilanasa provoca un cambio en la superficie de las fibras. Las fibras sin tratamiento enzimático muestran superficies más lisas, pulidas y uniformes. Sin embargo, en las fibras que han sufrido un tratamiento enzimático se aprecia una superficie más rugosa, estriada y con hendiduras, es decir, una superficie más abierta y accesible, confirmando la eliminación de xilanos depositados en la superficie de la fibra.

En los estudios realizados sobre el grado de cristalinidad (Crl) en el Capítulo 12 se observa que tanto el tratamiento enzimático como la deslignificación con oxígeno aumentan la cristalinidad, lo que afecta a la relación de zonas cristalinas y amorfas, pero lo hacen de forma diferente, influyendo en la eliminación de hemicelulosas y lignina. En la deslignificación con oxígeno, parte del aumento de la cristalinidad es debido probablemente a que el oxígeno parece degradar preferentemente a la celulosa de la fracción amorfa. El tratamiento enzimático aumenta el valor de Crl debido principalmente a una eliminación de xilanos. Contrariamente, los valores de IRA de la pasta X de eucalipto no se relacionan con el aumento del Crl, lo que puede ser debido a que durante este tratamiento se produce una fibrilación de la fibra que aumentaría las zonas accesibles susceptible de absorber agua.

Las metódicas utilizadas han servido para evidenciar el efecto positivo del tratamiento enzimático, el cual ejerce un efecto “estimulador” del blanqueo, facilitando el acceso de los posteriores agentes de blanqueo, y reduciendo el contenido en grupos HexA y el contenido de lignina no eliminable durante el estadio Z.

UTILIZACIÓN DE PASTA DE EUCALIPTO Y DE PAJA DE TRIGO EN EL BLANQUEO TCF

Tanto la pasta de eucalipto como la pasta de paja de trigo tienen un interés estratégico para el sector papelerero español. Se utilizan ambas pastas en este trabajo, para observar su comportamiento frente a la secuencia TCF estudiada.

La secuencia XOAZRP es la que se halla en el estudio realizado sobre pasta de eucalipto. Las propiedades de la pasta, del efluente y las propiedades físicas del papel de esta secuencia TCF se comparan con una secuencia ECF del tipo XODPD (Capítulo 6), y se llega a la conclusión que la secuencia XOAZRP puede aplicarse en pasta kraft de eucalipto y obtenerse propiedades finales perfectamente comparables con las pastas convencionales.

Pero lo interesante es ver si esta secuencia TCF hallada puede ser aplicada eficientemente sobre otro tipo de pasta, como pueda ser la pasta de paja de trigo (Capítulo 7). Puesto que

la composición de la pasta de paja es diferente a la de eucalipto, se han tenido que modificar algunas condiciones de las etapas de blanqueo, como:

- Incremento de la dosis de ácido oxálico en la etapa A.
- Incremento del tiempo de reacción de la etapa A.
- Incremento de la dosis de ozono en la etapa Z.
- Incremento de la dosis de peróxido de hidrógeno en la etapa P.

La manipulación de la pasta de paja es más complicada que la de eucalipto ya que la primera contiene una gran cantidad de elementos no fibrosos, de pequeñas dimensiones, que dificultan su lavado y filtrado. Sin embargo, a medida que se blanquea, la cantidad de materia no fibrosa va disminuyendo y se va haciendo más fácil la manipulación de esta pasta.

Las propiedades con la secuencia XOAZRP en pasta de paja no son tan favorables como en el eucalipto, sin embargo, son elevadas para tratarse de una pasta de paja. Un detalle que se ha observado en la pasta de paja es la baja selectividad de la etapa P que podría ser debido a un elevado contenido de iones metálicos, aunque no ha sido corroborado. La considerable degradación que se produce en el estadio P se traduce en una elevada DQO en el efluente. Por tanto, sería interesante el estudio de la optimización del blanqueo con peróxido de hidrógeno en pasta de paja con el fin de disminuir la degradación de celulosa que se produce durante el mismo, no siendo sin embargo, el objetivo de estudio de esta tesis.

Las propiedades físicas en la pasta de paja son algo diferentes a la de eucalipto, destacando la baja permeabilidad que muestra la primera. No obstante, la pasta de paja tiene una buena aptitud frente al refinado, ya que se necesita menos revoluciones PFI para obtener similares valores de resistencia a la tracción, al estallido y al plegado que con la pasta de eucalipto.

En todo caso, lo importante es que esta secuencia XOAZRP puede aplicarse a pasta de paja de trigo y obtenerse buenas propiedades finales.

Los posteriores estudios realizados de cinética, microscopía SEM y TEM, cristalinidad, ... muestran efectos o tendencias similares en ambos tipos de pasta, lo que sirve para corroborar los resultados obtenidos.

PROBLEMÁTICA DE LA FORMACIÓN DE ÁCIDO OXÁLICO

La formación de ácido oxálico a lo largo del blanqueo de pastas ha sido recientemente objeto de varios estudios. El ácido oxálico puede formar fácilmente cristales sólidos de oxalato cálcico, que pueden precipitar y dar lugar a serios problemas de depósitos e incrustaciones en el circuito del proceso. El problema se vuelve más serio cuando se quiere

poner en práctica el cierre de circuitos, ya que la cantidad de ácido oxálico en el efluente puede ir aumentando (NILVEBRANT y REIMANN, 1996; BERGNOR-GIDNERT *et al.*, 1998; DA COSTA *et al.*, 2000; ELSANDER *et al.*, 2000; RUDIE, 2000).

El oxalato de calcio ya está presente en la madera, sobre todo en la corteza. Pero realmente el problema está en el ácido oxálico que se forma durante el proceso kraft y el blanqueo de la pasta.

Durante la cocción kraft se genera ácido oxálico, pero la fuerte alcalinidad de la lejía negra favorece la formación de carbonato cálcico y no la de oxalato cálcico, por lo que, en este estadio, el ácido oxálico no es tan importante.

Durante el blanqueo de la pasta se libera ácido oxálico en los efluentes, que si poseen una importante cantidad de calcio pueden formar el oxalato correspondiente. Esto no es perjudicial si el efluente es suficientemente ácido o alcalino. En el segundo caso predomina la formación de oxalato cálcico, y a $\text{pH} < 4$ el anión oxalato está protonado y no se asocia al calcio (LINDEBERG, 1996; DA COSTA *et al.*, 2000; ELSANDER *et al.*, 2000; RUDIE, 2000). Por tanto, la formación de oxalato cálcico se producirá a pH entre 4 y 8.

La formación de ácido oxálico debido a la reacción de los agentes de blanqueo con los compuestos de la pasta es muy difícil de evitar ya que el ácido oxálico representa el producto de degradación final de estos compuestos. La lignina ha sido considerada la principal fuente de formación de ácido oxálico cuando la pasta se blanquea con agentes oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno, el cloro y el dióxido de cloro. Algunos autores han mostrado que la cantidad de ácido oxálico formado durante el blanqueo se correlaciona perfectamente con el contenido de lignina. ELSANDER *et al.* (2000) han hallado que la formación de ácido oxálico durante el blanqueo aumenta linealmente con la reducción del índice kappa y que la lignina es la mayor fuente de formación de ácido oxálico durante el blanqueo de pasta kraft. Sin embargo, algunos consideran que parte de la formación de ácido oxálico es también debida al contenido de ácidos HexA (VUORINEN *et al.*, 1997; BERGNOR-GIDNERT *et al.*, 1998; LUHTA y ÅKERHOLM, 1998; SILTALA *et al.*, 1998). Incluso NILVEBRANT y REIMANN (1996) afirmaron que son los xilanos los que contribuyen en mayor proporción en la formación de ácido oxálico, después de haber realizado diferentes tratamientos con ozono de modelos de xilano, celulosa y lignina. RÄSÄNEN y VUORINEN (1998) mostraron que la cantidad de ácido oxálico formado a partir de la lignina podría ser igual a la cantidad formada a partir de los grupos HexA. Sin embargo, se necesitan más equivalentes de ozono para producir oxálico de la lignina (0,2 eq. ácido oxálico/lignina) que de los HexA (0,5 eq. ácido oxálico/HexA).

Según HOLEN *et al.* (1996) y QUESADA *et al.* (1998) el ácido oxálico se forma como producto de degradación de bajo peso molecular durante la ozonización de la lignina, pero a elevadas cargas de ozono, por lo que se trata de un producto final de degradación. Por tanto, normalmente en las condiciones habituales de blanqueo, no se formará ácido oxálico o, al menos, no en elevada dosis. LUHTA y ÅKERHOLM (1998) hallaron, en una prueba industrial,

que la cantidad de ácido oxálico formada durante la etapa Z era relativamente baja, lo que atribuyen a que posiblemente el tipo de pasta que utilizan no tiene elevadas cantidades de HexA. LAMBERT (1999) obtiene que después de un estadio de deslignificación con oxígeno, una etapa Z genera menos ácido oxálico que una etapa D (dióxido de cloro); sin embargo, comenta que en el caso de la recirculación de efluentes, puede haber generación de ácido oxálico debido a la oxidación repetida de hidratos de carbono ya oxidados presentes en el efluente.

En definitiva, si la intención es el cierre de circuitos, se debe cuantificar la dosis de ácido oxálico formado en los estadios de blanqueo y que aparece en el efluente, y actuar en función de lo obtenido.

Así, si en el proceso de blanqueo se tienen que mezclar efluentes de diferentes pH, se deberá tener en cuenta que el oxalato de calcio se forma a pH comprendidos entre 4 y 8, ya que una gestión apropiada de la mezcla de efluentes con control del pH puede limitar el riesgo de formación de depósitos.

Puede ser necesaria una modificación de la secuencia de blanqueo, y entonces se deberá tener en cuenta que algunos agentes de blanqueo producen más ácido oxálico que otros. Un tratamiento enzimático puede eliminar los grupos HexA, como también lo puede hacer un estadio de hidrólisis ácida, que además eliminará iones metálicos que catalizan la descomposición de muchos agentes de blanqueo y por tanto disminuirá el contenido en calcio. Sin embargo, hay que considerar el hecho de que la hidrólisis ácida puede producir una degradación adicional de la pasta, puesto que algunas etapas de hidrólisis ácida propuestas para la eliminación de grupos HexA son muy severas (PRESLEY *et al.*, 1997; VUORINEN *et al.*, 1999).

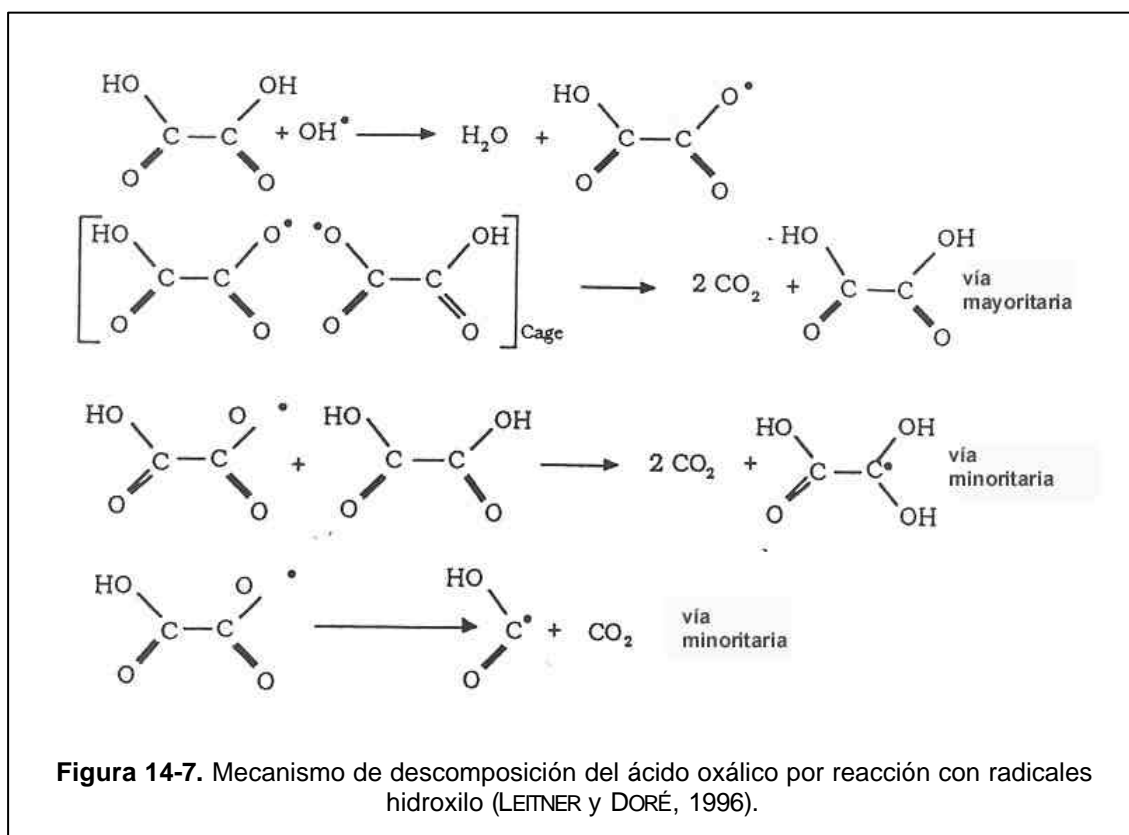
La adición de algunos aditivos como el EDTA o DTPA puede disminuir la formación del precipitado de oxalato, acomplejando o eliminando el calcio. Estos aditivos también aumentan la solubilidad del oxalato de calcio con sólo aumentar la temperatura por debajo de 50°C (ELSANDER *et al.*, 2000). Pero son agentes que contienen nitrógeno, por lo que pueden causar problemas medioambientales y problemas en el cierre de circuitos (VUORINEN *et al.*, 1996).

O bien, en todo caso se puede recurrir también a la destrucción del ácido oxálico. Los estudios realizados por NAKAMURA *et al.* (1996) muestran que el ácido oxálico podría ser degradado mediante lodos activados. LUHTA y ÅKERHOLM (1998) hallan que el ácido oxálico se descompone con un estadio de deslignificación con oxígeno, favoreciendo esta degradación con una presión y temperatura elevadas.

Pero también existe la posibilidad de destruir el ácido oxálico mediante ozono. ANDREOZZI *et al.* (1997) mostraron que los iones Mn^{2+} permiten catalizar la degradación del ácido oxálico por el ozono. LAMBERT (1999) destruye eficientemente el ácido oxálico de un efluente mediante ozonización y en presencia de un catalizador, dando lugar a la formación de

dióxido de carbono que es el parámetro que controlan. El sistema que plantea permite evitar la acumulación de ácido oxálico en el efluente de manera que se facilitaría el cierre de circuitos del proceso de fabricación de pastas.

LEITNER y DORÉ (1997) estudian la eliminación de diferentes ácidos alifáticos, entre ellos el ácido oxálico, en una solución acuosa y mediante los radicales hidroxilo formados por la fotólisis del peróxido de hidrógeno y por el sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$. Observan que en el sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, las curvas de evolución de concentración de ácido oxálico y dióxido de carbono se superponen perfectamente, lo que indica que el ácido oxálico se oxida totalmente a CO_2 . Sin embargo, observan que en las condiciones estudiadas, la acción del ozono molecular sobre los ácidos estudiados es despreciable, sugiriendo que son los radicales que se forman los que degradan estos ácidos. El ácido oxálico es degradado formando dióxido de carbono, mediante radicales $^{\circ}\text{OH}$ y las reacciones que estos autores plantean que tienen lugar son las que se muestran en la Figura 14-7. Estos autores observan que en presencia de peróxido de hidrógeno se forman más radicales hidroxilo, facilitando así la descomposición del ácido oxálico. Pero la dosis de peróxido de hidrógeno debe controlarse puesto que puede entrar en competición con el ácido oxálico por los radicales $^{\circ}\text{OH}$ ($k_{\text{H}_2\text{O}_2/^{\circ}\text{OH}} = 2,7 \cdot 10^7$).



En todo caso, el problema de formación de ácido oxálico debe estudiarse en función del tipo de secuencia de blanqueo, para poder tomar la solución apropiada en el caso de cierre de circuitos.

En el estudio cinético realizado en esta tesis, se obtiene que una dosis de 5,4 ppm (que corresponde a 0,0486 kg oxálico/t pasta a media consistencia) es suficiente para tener el efecto beneficioso de este aditivo. En la Tabla 14-III se muestran algunos valores de ácido oxálico formado durante un estadio Z hallados en la bibliografía (LINDEBERG, 1996; NILVEBRANT y REIMANN, 1996). Como puede observarse, la dosis generada de ácido oxálico supera la dosis aplicada para la mejora de la selectividad. De manera que si se acepta el ácido oxálico como un eficiente aditivo a la etapa de blanqueo, podría realizarse una recirculación del efluente dentro del propio estadio Z, aprovechando así el propio ácido oxálico que se forma en esta etapa. Este sería un tema interesante de estudio pero que sobrepasa el planteamiento de la presente tesis.

Tabla 14-III
Formación de ácido oxálico en un estadio Z
(LINDEBERG, 1996¹; NILVEBRANT y REIMANN, 1996²)

| Ozono introducido (% s.p.s.) | Acido oxálico (kg/t pasta) ¹ | Acido oxálico (kg/t pasta) ² |
|------------------------------|---|---|
| 0,1 | 0,15 | - |
| 0,25 | - | 0,05 |
| 0,3 | 0,54 | - |
| 0,5 | 0,88 | 0,5 |
| 0,75 | - | 1,5 |
| 1 | - | 2,5 |

REFERENCIAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; NSOLA, A.; MAROTTA, R.; TUFANO, V. (1997). Kinetics of oxalic-acid ozonation promoted by heterogeneous MnO₂ catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(11): 4774-4778.

BABLON, G.; BELLAMY, W.D.; BOURBIGOT, M.M.; DANIEL, F.B.; DORE, M.; ERB, F.; GORDON,

- G.; LANGLAIS, B.; LAPLANCHE, A.; LEGUBE, B.; MARTIN, G.; MASSCHELEIN, W.; PACEY, G.; RECKHOW, D.A.; VENTRESQUE, C. (1991). Fundamental Aspects. En: LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D.R. (ed.). *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering*. USA: Awwa Research Foundation and Lewis Publishers, Inc., p. 11-132.
- BACKA, S.; GIERER, J.; REITBERGER, T.; NILSSON, T. (1992). Hydroxyl radical activity in brown-rot fungi studied by a new chemiluminescence method. *Holzforschung*, 46(1): 61-67.
- BERGNOR-GIDNERT, E.; TOMANI, P.E.; DAHLMAN, O. (1998). Influence on pulp quality during the removal of hexenuronic acids. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 185-193.
- BIERMANN, C.J.; KRONIS, J.D. (1997). Bleaching chemistry: oxidation potentials of bleaching agents. *Progress in Paper Recycling*, 6 (3): 65-70.
- 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.
- BOUCHARD, J.; MORELLI, E.; BERRY, R.M. (2000). Gas-phase addition of solvent to ozone bleaching of kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (1): 30-35.
- BROLIN, A.; GIERER, J.; ZHANG, Y. (1993). On the selectivity of ozone delignification of softwood kraft pulps. *Wood Science and Technology*, 27(2): 115-129.
- BYVOET, P.; BALIS, J.U.; SHELLEY, S.A.; MONTGOMERY, M.R.; BARBER, M.J. (1995). Detection of hydroxyl radicals upon interaction of ozone with aqueous-media or extracellular surfactant – The role of trace iron. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 319 (2): 464-469.
- CAMESELLE, C.; NÚÑEZ, M.J.; LEMA, J.M. (1998). Bioblanqueo de caolines con *Aspergillus niger*. *Afinidad*, LV(478): 397-406.
- CHIRAT, C.; LACHENAL, D. (1995). Effect of hydroxyl radicals on cellulose and pulp and their occurrence during ozone bleaching. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. I, p. 293-299.
- COGO, E.; BAIG, S.; BRIOIS, L.; MOLINIER, J.; COSTE, C.; BAILLI, A.; THIEBLIN, E. (1996). Optimisation des conditions d'ozonation de la pâte à papier à haute consistance en présence de tert-butanol. *ATIP*, 50 (06): 219-227.
- COLODETTE, J.L.; SINGH, U.P.; GHOSH, A.K.; SINGH, R.P. (1993). Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. *Pulp & Paper*, 67 (6): 139-147.
- DA COSTA, M.M.; CORREIA, F.M.; BSSIATI, J.I.; MOLINAR, P. (2000). Estudos de solubilização química de incrustações no estágio D₂ da seqüência ECF-D₀EoD₁D₂. *O Papel*, 2: 52-59.
- DAS, D.; BANDYOPADHYAY, D.; BHATTACHARJEE, M.; BANERJEE, R.K. (1997). Hydroxyl radical is the major causative factor in stress-induced gastric-ulceration. *Free Radical Biology*

and Medicine, 23 (1): 8-18.

- DENCE, C.W.; REEVE, D.W. (1996). Pulp Bleaching. Principles and Practice. *TAPPI PRESS*, Atlanta, U.S.A.
- DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E.; MÄRTENS, H. (1998). Uronic acids and metals control. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 151-157.
- DUTTON, M.V.; EVANS, C.S. (1996). Oxalate production by fungi: its role in pathogenicity and ecology in the soil environment. *Can. J. Microbiol.*, 42: 881-895.
- EK, M.; GIERER, J., JANSBO, K. (1989). Study on the selectivity of bleaching with oxygen-containing species. *Holzforschung*, 43(6): 391-396.
- ELSANDER, A.; EK, M.; GELLERSTEDT, G. (2000). Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. *Tappi Journal*, 83(2): 73-77.
- ERIKSSON, T.; GERER, J. (1985). Studies on the ozonation of structural elements in residual kraft lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 5(1): 53-84.
- ERIKSSON, T.; REITBERGER, T. (1995). Formation of hydroxyl radicals from direct ozone reactions with pulp constituents. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. II, p. 349-354.
- ERIKSSON, T.; RAGNAR, M.; REITBERGER, T. (1998). Studies on the radical formation in ozone reactions with lignin and carbohydrate model compounds. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland. Proceedings, Book 1, Oral presentations, p. 119-126.
- GAO, D.Y.; TAWA, R.; MASAKI, H.; OKANO, Y.; SAKURAI, H. (1998). Protective effects of Baicalein against cell-damage by reactive oxygen species. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 46 (9): 1383-1387.
- GIERER, J.; ZHANG, Y. (1993). The role of hydroxyl radicals in ozone bleaching processes. *7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Beijing, China, Proceedings, Vol. 2, p. 951-960.
- GIERER, J. (1997). Formation and involvement of superoxide ($O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$) and hydroxyl (OH^{\cdot}) radicals in TCF bleaching processes: a review. *Holzforschung*, 51 (1): 34-46.
- GIERER, J.; JANSBO, K.; YOON, B-H. (1998). On the participation of hydroxyl radicals in oxygen and hydrogen peroxide bleaching processes. Documento proporcionado por el propio autor.
- GRANT, R. (1992). Enzymes reveal plenty more potential. *Pulp and Paper International*, 34(12): 75-76.
- GRÖNROOS, A.J.; PTKÄNEN, M.; VUOLLE, M. (1998). Radical formation in peroxide-bleached kraft pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 24 (9): 286-290.
- GUILLÉN, F.; MUÑOZ, C.; GÓMEZ-TORIBIO, V.; MARTÍNEZ, A.T.; MARTÍNEZ, M.J. (2000). Oxygen

- activation during oxidation of methoxyhydroquinones by Laccase from *Pleurotus Eryngii*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (1): 170-175.
- HOIGNÉ, J.; BADER, H. (1983(a)). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I. Non-dissociating organic compounds. *Water Res.*, 17: 173-183.
- HOIGNÉ, J.; BADER, H. (1983(b)). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II. Dissociating organic compounds. *Water Res.*, 17: 185-194.
- HYDE, S.M.; WOOD, P.M. (1997). A mechanism for production of hydroxyl radicals by the brown-rot fungus *Coniophora puteana*: Fe(III) reduction by cellobiose dehydrogenase and Fe(II) oxidation at a distance from the hyphae. *Microbiology*, 143: 259-266.
- JACOBSON, B.; LINDLAD, P-O.; NILVEBRANT, N-O. (1991). Lignin reactions affect the attack of ozone on carbohydrates. *International Pulp Bleaching Conference*. Stockholm, Vol. 2, p. 45-58.
- JOHANSSON, E.E.; LIND, J.; LJUNGGREN, S. (2000). Aspects of the chemistry of cellulose degradation and the effect of ethylene glycol during ozone delignification of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (7): 239-244.
- 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 bleaching. *The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. I, p. 345-352.
- KISHIMOTO, T.; NAKATSUBO, F. (1998). Non-chlorine bleaching of kraft pulp. *Holzforschung*, 52(2): 185-190.
- KUAN, F.C.; TIEN, M. (1993). Stimulation of Mn peroxidase activity: A possible role for oxalate in lignin biodegradation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 90: 1242-1246.
- LACHENAL, D.; BOKSTRÖM, M (1986). Improvement of ozone prebleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 12 (2): 50-53.
- LAMBERT, F. (1999). Nouvelles utilisations de l'ozone dans le blanchiment des pâtes à papier chimiques. Tesis doctoral, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, Francia.
- LEITNER, N.K.V.; DORE, M. (1997). Mécanisme d'action des radicaux OH^o sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse: incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂. *Water Research*, 31 (6): 1383-1397.

- LIEBERGOTT, N.; VAN LIEROP, B.; SKOTHOS, A. (1992). A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 1. *Tappi Journal*, 145-152.
- LIND, J.; MERÉNYI, G.; EK, M.; WÄGNER, K. (1994). The chemistry of ozone during pulp bleaching. *Journal Wood Chem. Tech.*, 17 (3): 297-326.
- LINDEBERG, O. (1996). Concurrent Bleaching and Metal Management by Addition of EDTA to Chlorine Dioxide and Ozone Stages. Degradation of EDTA and Formation of Oxalic Acid. *International Pulp Bleaching Conference*. Tappi Proceedings, Book 1, p. 323-330.
- LINDHOLM, C-A. (1990). Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching.- Part 6. Strength properties. *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 1: 22-27.
- LOMONOSOVA, E.E.; KIRSCH, M.; DEGROOT, H. (1998). Calcium vs. iron-mediated processes in hydrogen-peroxide toxicity to L929 cells – Effects of glucose. *Free Radical Biology and Medicine*, 25 (4-5): 493-503.
- LUHTA, U.; ÅKERHOLM, M. (1998). Formation of oxalic acid in the kraft pulping process of Metsä-Rauma. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 289-294.
- MAGARA, K.; IKEDA, T.; TOMIMURA, Y.; HOSOYA, S. (1998). Accelerated degradation of cellulose in the presence of lignin during ozone bleaching. *Journal of Pulp and Paper Science*, 24(8): 264-268.
- 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.
- MENG, M.X.; HSIEH, J.S. (2000). Improved ozone efficiency at reduced charges – An electrochemical model and new experimental approach. *Tappi Journal Peer Reviewed Paper*, 83 (9): 1-11.
- NAKAMURA, Y.; SAWADA, T.; KOBAYASHI, F.; GODLIVING, M. (1996). Microbial treatment of kraft pulp wastewater pretreated with ozone. *5th IAWQP Symposium on Forest Industry Wastewaters*. Vancouver, Canada, Symposium Preprints, p. 291-296.
- NDRL Radiation Chemistry Data Center. (2001). [En línea]. Página web, URL <<http://allen.rad.nd.edu>>. [Consulta el 27 de marzo de 2001].
- 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.
- NILVEBRANT, N-O.; REIMANN, A. (1996). Xylan as a source for oxalic acid during ozone bleaching. *Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Stresa, Italy, p. 485-491.
- NOMPEX, P.; DORE, M. ; DE LAAT, M. ; BAWA, M.; LEGUBE, B. (1991). Ozonisation of selected

- molecules constituting cellular matter. *Ozone Science Engineering*, 13: 256-286.
- PHAM, P.L.; ALRIC, I.; DELMAS, M. (1995). Incorporation of xylanase in total chlorine free bleach sequences using ozone and hydrogen peroxide. *Appita Journal*, 48(3): 213-217.
- PRESLEY, J.R.; HILL, R.T.; CHAUVEHEID, E.; DEVENYNS, J. (1997). New metals control technique improves bleaching performance. En: PATRICK, K.L. (ed.). *Advances in Bleaching Technology*. San Francisco, California, p. 91-95.
- QUESADA, J.; RUBIO, M.; GÓMEZ, D. (1998). Actuación directa del ozono molecular sobre la lignina y sus compuestos modelo. *Afinidad*, LV(478): 413-421.
- RAGNAR, M. (2000). On the importance of radical formation in ozone bleaching. Tesis doctoral, Kungliga Tekniska Högskolan (KTH), Estocolmo, Suecia.
- RÄSÄNEN, E.; VUORINEN, T. (1998). Formation mechanisms of oxalate and chemical-consuming species in TCF bleaching. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 2, p. 539-542.
- REITBERGER, T.; ERIKSSON, T.; EK, M.; IHREN, G. (1995). On the importance of radical species in TCF-bleaching. *The 8th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*. Helsinki, Finland, Vol. I, p. 301-307.
- RUDIE, A. (2000). Calcium in pulping and bleaching. *Tappi Journal*, 83 (12): 36-37.
- 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.
- SCHUCHMANN, M.N.; VON SONNTAG, C. (1989). Reactions of ozone with D-glucose in oxygenated aqueous solution-direct action and hydroxyl radical pathway. *JWSRT-Aqua*, 38: 311-317.
- SENIOR, D.J.; HAMILTON, J. (1992). Biobleaching with xylanases brings biotechnology to reality. *Pulp & Paper*, 66(9): 111-114.
- SHIMADA, M.; MA, D.-B.; AKAMATSU, Y.; HATTORI, T. (1994). A proposed role of oxalic acid in wood decay systems of wood-rotting *basidiomycetes*. *FEMS Microbiology Reviews*, 13: 285-296.
- SHIMADA, M.; AKAMATSU, Y.; TOKIMATSU, T.; MI, K.; HATTORI, T. (1997) Possible biochemical roles of oxalic acid as a low molecular weight compound involved in brown-rot and white-rot wood decays. *Journal of Biotechnology*, 53: 103-113.
- SILTALA, M.; WINBERG, K.; HENRICSON, K.; LÖNNBERG, B. (1998). Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCF₂ bleaching of kraft pulp. *International Pulp Bleaching Conference*. Helsinki, Finland, Book 1, p. 279-287.
- TURNER, J.C.; SKERKER, P.S.; BURNS, B.J.; HOWARD, J.C.; ALONSO, M.A.; ANDRES, J.L. (1992). Bleaching with enzymes instead of chlorine-mill trials. *Tappi Journal*, 75(12): 83-

89.

- UQUICHE, E.; ROMO, C. (2000). Estabilizado de carotenoproteínas recuperadas de desechos líquidos de krill antártico (*Euphausia superba*) mediante el uso de antioxidantes. *Afinidad*, LVII (486): 135-138.
- VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; TENKANEN, M.; FAGERSTRÖM, P. (1996). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *International Pulp Bleaching Conference*. Washington, D.C., USA, p. 43-51.
- VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; RÄSÄNEN, E.; VIKKULA, A.; HENRICSON, K.; TELEMAN, A. (1997). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. *9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. Montréal, Québec, Canada, Oral Presentations, p.M4-1 – M4-4.
- VUORINEN, T.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M.; TELEMAN, A. (1999). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25 (5): 155-166.
- XU, J.; COGO, E.; BRIOIS, L.; DUPRAT, S.; MOLINIER, J.; COSTE, C.; KALCK, P. (1995). Towards a Selective Ozone Bleaching Stage by Addition of Organic Oxygenates. *Pulp and Paper Canada*, 96 (9): 49-53.
- ZAPANTA, L.S.; TIEN, M. (1997). The roles of veratryl alcohol and oxalate in fungal lignin degradation. *Journal of Biotechnology*, 53: 93-102.
- 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.