
Conclusiones Generales

Mediante los estudios realizados en la presente tesis se llega a obtener una secuencia totalmente libre de cloro (TCF) que contiene una etapa de blanqueo con ozono (Z) y un tratamiento enzimático con xilanasa (X), con lo que se consigue obtener una pasta blanqueada de eucalipto con propiedades finales comparables a una secuencia ECF. Además, esta secuencia de blanqueo es aplicable a una pasta de paja de trigo, obteniéndose buenas propiedades finales. A continuación se presentan las conclusiones específicas que se han obtenido en cada una de las cuestiones estudiadas en este trabajo.

Utilización de Ozono en el Blanqueo de Pastas de Eucalipto

El ozono puede aplicarse como etapa de blanqueo de pasta de eucalipto sin disminuir la selectividad del proceso, ya que se resuelven los dos inconvenientes que se planteaban en un principio:

1. La obtención de una pasta ozonizada sensible a la degradación alcalina
2. La baja selectividad del propio estadio de blanqueo

Para el primero se llega a la conclusión que es conveniente realizar un “**postratamiento**” a la etapa Z, con el fin de reducir la sensibilidad de la celulosa a la degradación alcalina. El **borohidruro sódico** es el mejor reactivo para este postratamiento, y los resultados que se obtienen con éste son:

- Aumento de la blancura y la viscosidad de la pasta debido a que los grupos carbonilo formados durante el blanqueo con ozono, y que son susceptibles de producir una degradación de la celulosa en un estadio alcalino, son reducidos a grupos alcohol.
- Es un eficiente reductor de grupos carbonilo, que se corrobora por la disminución del número de cortes en la cadena celulósica (CS) producido por la presencia de estos grupos.
- Obtención de pastas con menor reversión de la blancura, debido a la eliminación de grupos carbonilo.

- Disolución de materia orgánica que principalmente se trata de lignina.
- Una dosis de 0,1% s.p.s. es suficiente para obtener su efecto beneficioso.

Para resolver el segundo inconveniente, se aplican diferentes “**pretratamientos**” y “**aditivos**” a la etapa Z. De los utilizados, se obtiene que los aditivos son más beneficiosos y en concreto los que se aplican a pH ácidos.

Se llega a la conclusión que en la secuencia TCF estudiada es conveniente realizar el blanqueo con ozono a pH ácidos (entre 2 y 3), ya que el pH tiene un efecto importante en la selectividad del blanqueo con ozono que está relacionado con la mayor formación de radicales hidroxilo a pH alcalinos, apoyado por los siguientes resultados obtenidos:

- El pH del estadio Z influye en su cinética de manera que la constante de deslignificación y de degradación de cromóforos disminuye a medida que aumenta el pH, mientras que la constante de degradación de la celulosa aumenta.
- Los valores de CS son mayores cuanto mayor es el pH.
- Las concentraciones de ozono generado y residual de ozonizaciones de agua destilada a diferentes pH muestran que el ozono se descompone más fácilmente a medida que aumenta el pH.

Mediante un estudio del número de cortes en la cadena de celulosa (CS) de los diferentes aditivos aplicados a pH alrededor de 2, se deduce que la **naturaleza del aditivo** utilizado también influye en la selectividad de la etapa Z, independientemente del efecto del pH.

De los diferentes aditivos estudiados y aplicados a pH ácidos, el más eficiente es el **ácido oxálico**, presentando un efecto “adicional” al resto de aditivos diferente del pH, ya que:

- El ácido oxálico tiene un efecto en la cinética de la etapa Z, puesto que al aumentar la dosis de ácido oxálico (manteniendo el pH) aumentan las constantes cinéticas de deslignificación y de eliminación de cromóforos y disminuye la de degradación de la celulosa.
- Las mediciones de concentración de ozono generado y residual en las ozonizaciones de agua destilada a diferentes pH y dosis de ácido oxálico, muestran que la descomposición del ozono se reduce a medida que aumenta la dosis de ácido oxálico, independientemente del pH.

Mediante los estudios realizados se deduce que este efecto adicional del ácido oxálico es debido a que con este aditivo se pueden dar conjuntamente una serie de factores que aumentan la selectividad de la etapa Z. Estos factores son:

- *Captador de radicales hidroxilo*: La constante cinética de reacción del radical hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) con el ácido oxálico es relativamente elevada, por lo que puede captar los radicales $^{\circ}\text{OH}$ que se forman de las reacciones del ozono con la lignina y

de la propia descomposición del ozono. Esta constante cinética es inferior a la de otros aditivos estudiados, pero aun así el ácido oxálico presenta un mayor efecto beneficioso, por lo que aún existen otros mecanismos asociados al ácido oxálico que previenen la degradación de la celulosa.

- *Estabilizador del ozono:* Se demuestra que la adición de ácido oxálico reduce la descomposición del ozono y por tanto la formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$ que facilitarían la degradación de la celulosa.
- *Disminución del hinchamiento de la celulosa:* Los estudios de cristalinidad muestran que con la adición de ácido oxálico se consigue mantener la cristalinidad durante el blanqueo con ozono, lo que indica que este aditivo actúa disminuyendo la accesibilidad de la celulosa cristalina y por tanto, evitando que el ozono u otras especies radicales degraden excesivamente la fracción de celulosa más ordenada. Los estudios de hidratos de carbono por HPLC confirman que en presencia de ácido oxálico se evita una degradación “descontrolada” debida al ozono o radicales.
- *Catalizador de las reacciones del ozono y/o radicales con la lignina:* Mediante los estudios cinéticos del efecto del ácido oxálico en el blanqueo con ozono se corrobora 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.

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

- *Donador de hidrógeno inhibiendo la formación de radicales hidroxilo:* Aceptando que el anión $\text{O}_2^{\circ-}$ es el primer radical que se forma durante el blanqueo con ozono, se puede reducir la formación de los radicales hidroxilo que se forman a partir del $\text{O}_2^{\circ-}$ aumentando la actividad protónica del medio. El ácido oxálico es un buen candidato a ser donador de hidrógeno ya que posee un valor bajo de pK_a facilitando la sustracción del protón.
- *Quelante de iones metálicos:* Es importante que durante el estadio Z esté presente el ácido o el quelante para que pueda inhibir la acción de los iones metálicos en la descomposición del propio ozono y/o del peróxido de hidrógeno formado. El ácido oxálico 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.

En los anteriores puntos se resumen las condiciones que ha de cumplir un aditivo para ser efectivo durante el blanqueo con ozono y se concluye por tanto que para aumentar la eficiencia y selectividad del ozono se puede:

- Realizar un postratamiento con borohidruro sódico

- Aplicar ácido oxálico como aditivo durante el blanqueo con ozono

puesto que ha sido corroborado el efecto beneficioso de ambos tratamientos.

Problemática de la Formación de Ácido Oxálico

El ácido oxálico puede formarse durante el blanqueo de la pasta apareciendo en el efluente lo que puede dar lugar a serios problemas de depósitos e incrustaciones en el circuito del proceso.

En la presente tesis se obtiene que el ácido oxálico es un aditivo para la etapa Z muy eficiente. La dosis necesaria es muy pequeña e incluso inferior a la que se forma en el propio estadio. Por tanto, en caso de cierre de circuitos, se podría realizar una recirculación del efluente dentro del estadio Z, aprovechando el propio ácido oxálico que se forma en esta etapa.

Utilización de un Tratamiento Enzimático en el Blanqueo de Pastas de Eucalipto

En el estudio del pretratamiento enzimático con xilanasa aplicado en una secuencia TCF de pasta de eucalipto se obtiene un efecto “estimulador” del blanqueo. Los aspectos más importantes obtenidos con este tratamiento son:

- Incremento de la facilidad de blanqueo en los posteriores estadios de la secuencia. Esto es debido a que con el tratamiento con xilanasa (X) se produce una eliminación de xilanos que actúan como barrera física a la penetración de agentes de blanqueo y a la eliminación de lignina.
- Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran que las fibras sin tratamiento enzimático muestran superficies más lisas, pulidas y uniformes, mientras que en las fibras tratadas con enzimas se aprecia una superficie más rugosa y con hendiduras, es decir, una superficie más abierta y accesible a los posteriores estadios de blanqueo.
- En los estudios cinéticos realizados se observa que con X se elimina una porción de lignina que no se consigue eliminar durante el blanqueo con ozono, por lo que la fracción de lignina final inaccesible (IK_{∞}) de la pasta XOZ es menor que la de la pasta OZ. Esto es importante, puesto que una de las fuentes de formación de radicales hidroxilo es la reacción del ozono con la lignina.
- Mediante el tratamiento X se eliminan grupos hexenurónicos (HexA) lo que contribuye en la disminución del consumo de reactivos en los siguientes estadios de blanqueo.
- Obtención de buenas propiedades finales de resistencia del papel en comparación con secuencias sin tratamiento enzimático.

Mediante el estudio de hidratos de carbono por HPLC se corrobora que con el tratamiento enzimático con xilanasa se hidrolizan xilanos, puesto que se reduce el contenido en xilosa. Algunos de estos xilanos suelen estar depositados en la superficie de la fibra, de manera que actúan impidiendo la penetración de reactivos de blanqueo y la disolución de la lignina, incrementando la DQO del efluente. Al ser eliminados, se facilita el blanqueo por lo que se reduce la cantidad de reactivo necesario para blanquear la pasta.

Por tanto, los métodos utilizados han servido para evidenciar el efecto positivo del tratamiento enzimático con xilanasa en el blanqueo TCF de pasta de eucalipto.

Utilización de Pasta de Eucalipto y de Paja de Trigo en el Blanqueo TCF

La secuencia XOAZRP hallada y aplicada en pasta de eucalipto da lugar a buenas propiedades de la pasta y propiedades físicas del papel y de los efluentes, comparables con secuencias ECF.

Esta misma secuencia puede aplicarse a una pasta de paja de trigo, modificando algunas condiciones de las etapas, como la dosis de ácido oxálico, de ozono y de peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos no son tan favorables como en el eucalipto, aunque son realmente elevados para tratarse de una pasta de paja.

Los estudios básicos realizados en pasta de paja sirven para corroborar los resultados obtenidos en pasta de eucalipto.

Conclusión final

Mediante la presente tesis se ha conseguido hallar una secuencia de blanqueo TCF que da lugar a pastas con propiedades finales comparables con pastas ECF. Dicha secuencia contiene una etapa de blanqueo con ozono en la que se ha conseguido incrementar su selectividad, de manera que puede ser aplicada sin problemas. También contiene un tratamiento enzimático que permite un ahorro importante de reactivo debido al efecto “potenciador” del blanqueo.

Las técnicas de análisis utilizadas -determinación de hidratos de carbono mediante HPLC, observación de la superficie de la fibra mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) o de transmisión (TEM), determinación de cationes metálicos por espectroscopía de absorción atómica, diferentes técnicas para la determinación de la cristalinidad y el grado de oxidación de las fibras, estudios cinéticos de la etapa de blanqueo con ozono y determinación de grupos hexenurónicos por espectroscopia UV- han permitido una mayor comprensión de los mecanismos de actuación que tienen lugar en la secuencia estudiada. Así, *estudiando el efecto del ácido oxálico, se consigue saber cuales son los requisitos que debe cumplir un aditivo para ser lo más eficiente posible en el blanqueo con ozono.*

Esta secuencia TCF ha sido aplicada exitosamente en pasta de paja de trigo.

Por tanto, el interés y los beneficios de este proyecto consisten en:

- ❖ La utilización de tecnologías respetables con el medio ambiente con una minimización del nivel de contaminación de las secuencias de blanqueo,
- ❖ La obtención de una secuencia TCF aplicable a pastas de eucalipto y paja de trigo,
- ❖ La posibilidad de emplear ozono como agente blanqueante, incrementando la selectividad de dicha etapa,
- ❖ El refuerzo del uso de xilanasas en el blanqueo de pastas,
- ❖ La mejor comprensión de los mecanismos de actuación,
- ❖ La obtención de pastas con propiedades finales perfectamente comparables con las convencionales,
- ❖ La importancia de la utilización de eucalipto como materia prima maderera y
- ❖ El aprovechamiento de residuos agrícolas para la fabricación de pastas y papel.