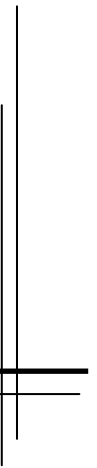


## **CAPÍTULO 6**

### **TRATAMIENTOS OXIDATIVOS QUÍMICOS**

---



*Con el objetivo de comparar el efecto de oxidación y delignificación enzimática con el efecto de oxidación y delignificación de un reactivo químico sobre una pulpa altamente lignificada, en la Parte A de este capítulo se estudia la acción de distintas cargas de ozono sobre una pulpa completa kraft no blanqueada reciclada de coníferas y, en la Parte B, la acción del ozono sobre la fracción fibrosa exclusivamente. Se evalúan las propiedades químicas y físico-mecánicas del papel, y se determina la capacidad de enlace de las fibras utilizando el modelo de Page.*

## 6.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El ozono es un oxidante fuerte presente en la naturaleza y reacciona con casi todos los compuestos orgánicos (Long y Hsieh 1998). Se lo utiliza ampliamente para la purificación de aguas y aire, como agente esterilizante de líquidos, para control de olores, etc. (Ragnar 2000). Desde principios de los '90 se lo utiliza para el blanqueo de pulpas y en la actualidad se emplea ampliamente a escala industrial principalmente para el blanqueo de pulpas químicas (Long y Hsieh 1998).

La aplicación de altas cargas de ozono para mejorar las propiedades de pulpas no blanqueadas ha sido estudiada por diversos autores. En 1973, Procter encontró que la aplicación de 1% de ozono sobre pulpas vírgenes no blanqueadas y sin refinar aumenta la resistencia a la tracción y al reventamiento un 50% sin cambios apreciables en la drenabilidad. En 1985, Abadie-Maumert y Soteland mostraron que la resistencia a la tracción de papel de embalaje reciclado no blanqueado se puede incrementar un 20% por la aplicación de 1% de ozono. En ambos estudios, los autores no removieron los iones metálicos de la pulpa antes del tratamiento con ozono y permitieron que el pH disminuya desde neutro hacia ácido durante el tratamiento con ozono. Actualmente se conoce que bajo estas condiciones se favorece la descomposición del ozono y la formación de radicales hidroxilo que atacan los carbohidratos.

Long y Hsieh (1998) trabajaron con distintas cargas de ozono sobre pulpas recicladas de papel de diario pero considerando la remoción de los iones metálicos y el control del pH. Encontraron que con el tratamiento a media consistencia y utilizando una carga de ozono menor a 1%, el desgarrado, el reventamiento, y la tracción aumentan significativamente aunque producen un aumento en el contenido de finos.

Recientemente, Roncero y col. (2003) propusieron el uso de ácido oxálico para proteger la celulosa durante el blanqueo de pulpas de *Eucalyptus globulus* (número kappa 12,5) donde una de las etapas incluye el uso de ozono. Encontraron que este aditivo no sólo protege por efectos de acidez, sino que, entre otras cosas, reduce la cantidad de radicales hidroxilos generados y la

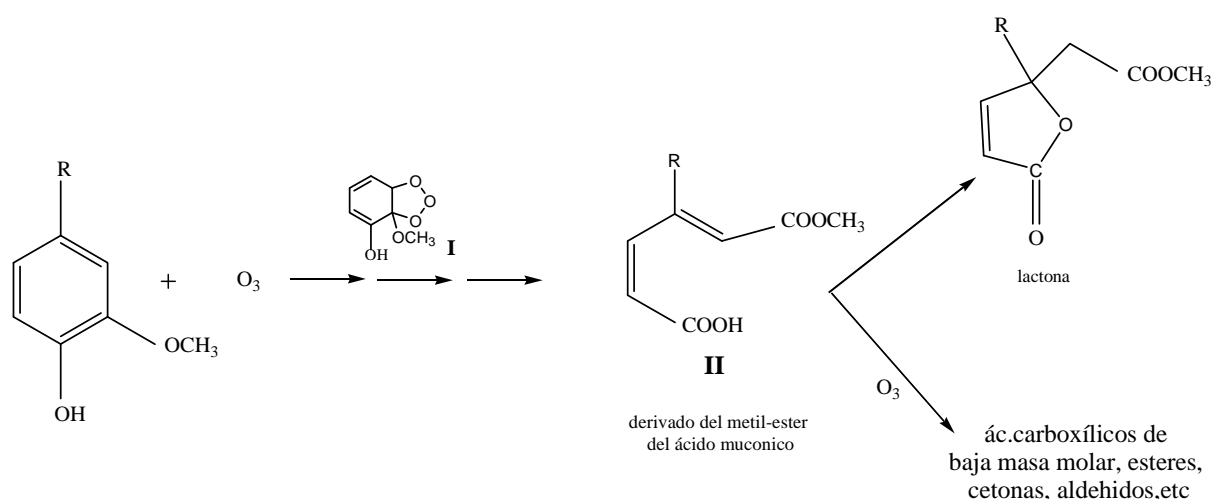
descomposición del ozono. Esta podría ser otra alternativa a aplicar sobre pulpas no blanqueadas recicladas.

### 6.1.1. Reactividad del ozono

Debido a su estructura, el ozono puede actuar sobre la lignina como un dipolo 1,3 o como un agente electrófilo (cuando la estructura presenta alta densidad de carga electrónica, como por ejemplo compuestos aromáticos con sustituyentes dadores de electrones como el OH).

Gierer (1997) estudió las reacciones químicas involucradas durante el proceso de blanqueo con ozono. Planteó que el paso inicial de reacción entre el ozono y las estructuras aromáticas y/u olefínicas es la ozonólisis, es decir, la cicloadición 1,3-dipolar del ozono a los enlaces olefínicos y aromáticos sustituidos y posterior ruptura de ellos.

La ozonólisis de los anillos aromáticos de la lignina en medio acuoso (en el caso de la **Figura 6.1** compuestos fenólicos), produce ozónidos (I) e hidroperóxidos que se transforman a derivados del ácido mucónico (II). Este último puede seguir oxidándose por el ozono generando compuestos carbonílicos de bajo peso molecular, o puede producir lactonas (Widsten y col. 2004).



**Figura 6.1.** Ozonólisis de estructuras aromáticas de la lignina y otras posibles reacciones a partir del derivado del ácido mucónico (*extraído de* Widsten y col. 2004).

El ozono también puede atacar los dobles enlaces presentes en las cadenas alifáticas de la lignina generando grupos carbonilos (Widsten y col. 2004).

También ocurren reacciones radicalarias debido a la presencia en el medio de reacción de oxígeno, peróxido de hidrógeno y de radicales hidroxilos ( $\text{HO}\cdot$ ) y superóxidos ( $\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot$ ). Chirat y Lachenel (1997) mostraron la presencia de peróxido de hidrógeno usando un método colorimétrico, y la presencia de radicales hidroxilos utilizando el método de quimiluminiscencia y el método de espectroscopía paramagnética electrónica. Estos autores mostraron el efecto detrimental de estas especies que atacan indiscriminadamente a los carbohidratos.

La presencia de iones metálicos pesados en el medio de reacción cataliza la generación de radicales hidroxilos y un medio alcalino promueve la descomposición del ozono generando también mayor cantidad de radicales hidroxilo (Gierer 1997, Chirat y Lachenel 1997).

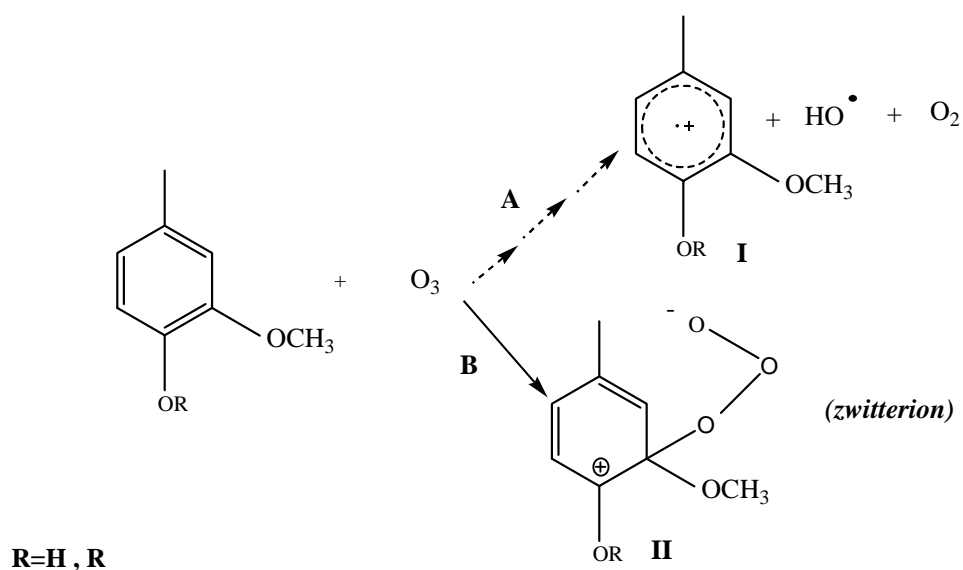
Lachenel y Bokström (1986) concluyeron que cuando se trabaja a pH ácido, la selectividad del ozono hacia la lignina de pulpas *kraft* de coníferas se debe principalmente a la eliminación de iones metálicos más que al efecto del pH de reacción propiamente dicho.

Los radicales hidroxilos también se generan por la reacción directa entre el ozono y los anillos aromáticos de la lignina. Ragnar (2000) estudió el efecto del ozono sobre diferentes modelos de lignina y encontró que la velocidad de reacción y la formación de radicales es significativamente mayor para compuestos del tipo siringilo que del análogo guayacilo, indicando una mayor selectividad del ozono durante el blanqueo hacia coníferas que hacia latifoliadas.

La **Figura 6.2** muestra dos posibles caminos de reacción entre el ozono y modelos de lignina conteniendo estructuras fenólicas y no fenólicas propuestos por Ragnar (2000).

El camino A (transferencia completa de un electrón desde el modelo de lignina al ozono) conduce a la formación de radicales hidroxilos y radicales catiónicos aromáticos (I). Estos últimos, en el caso de que sean compuestos fenólicos y se encuentren en medio alcalino, producen radicales fenóxidos (los mismos radicales que son generados por acción del sistema lacasa-mediador).

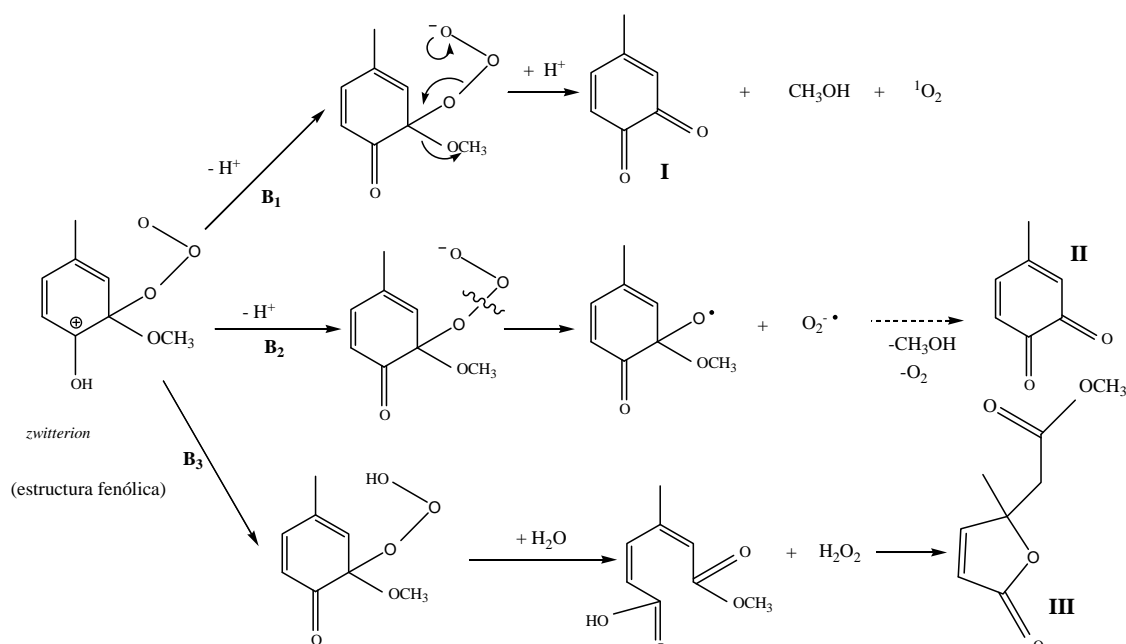
El camino B (adición electrofílica del ozono al anillo aromático) conduce a la formación de un ion dipolar (*zwitterion*).



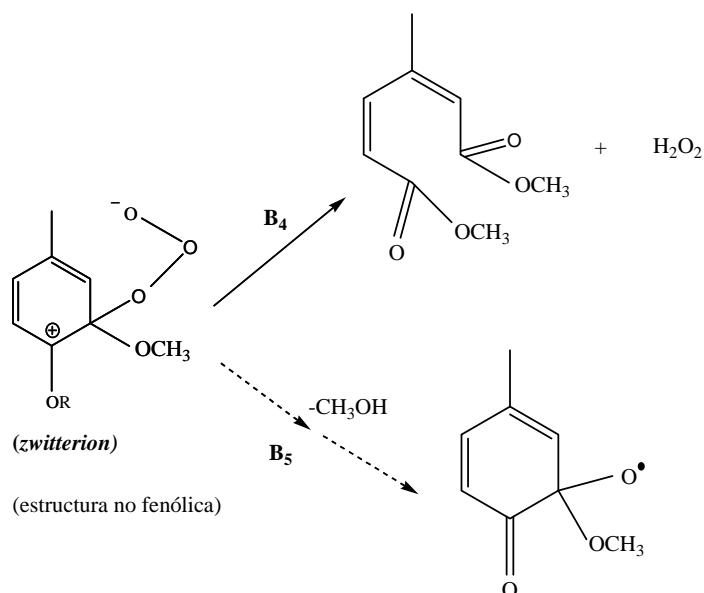
**Figura 6.2.** Mecanismo de reacción propuesto por Ragnar (2000): Camino (A): transferencia completa de un electrón y generación de radicales fenólicos e hidroxilos. Camino (B): adición electrofílica al anillo aromático y formación de un ion dipolar (*zwitterion*).

A partir del *zwitterion* se pueden plantear diversos caminos posibles según si el modelo de lignina proviene de una estructura fenólica (**Figura 6.3.**) o no fenólica (**Figura 6.4.**), produciéndose quinonas, cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos.

En general se observa que a partir de estos compuestos modelos se forman estructuras con carácter más hidrófilo que el compuesto de partida. Este mismo comportamiento puede esperarse de la acción del ozono sobre la lignina presente en las fibras celulósicas.



**Figura 6.3.** Mecanismos de reacción a partir del *zwitterion* proveniente de estructuras fenólicas. Camino ( $B_1$ ): desprotonación, formación de una función ceto, descomposición directa del trióxido por demetoxilación y formación de una *o*-quinona, metanol y oxígeno en el estado singlete excitado (camino poco probable). Camino ( $B_2$ ): ruptura homolítica del trióxido, formación de un radical quinol y un radical superóxido para luego formar una quinona y liberación de metanol. Camino ( $B_3$ ): ruptura heterolítica y formación de los mismos productos que en la ozonólisis (Ragnar 2000).



**Figura 6.4.** Mecanismos de reacción posibles a partir del *zwitterion* proveniente de estructuras no fenólicas (Ragnar 2000). Camino ( $B_4$ ): ozonólisis heterolítica. Camino ( $B_5$ ): en medio alcalino, puede ocurrir un ataque nucleofílico.

La reacción del ozono hacia la lignina es más eficiente que el oxígeno, sin embargo es menos selectiva debido a la generación de radicales hidroxilos (Gierer 1997).

Por otro lado, Chirat y Lachenal (1997) encontraron que la presencia de lignina en la pulpa retarda la degradación de la celulosa por parte de los radicales hidroxilos.

Es de esperar entonces, que el alto contenido de lignina de las pulpas utilizadas en esta Tesis (número *kappa* 70-90) preserve al menos parcialmente a los carbohidratos del ataque de los radicales hidroxilos y otros radicales generados durante el tratamiento con ozono.

Por otro lado, debido a su alta velocidad de reacción con los componentes de las fibras, el ozono produce efectos topoquímicos. Wang y col. (2000) midieron la lignina residual en una pulpa *kraft* de número *kappa* 25 luego de tratarla con 0,65 % de ozono y a alta consistencia de pulpa. A través de medidas con STEM-EDXA (*transmission electron microscope* de la lignina residual bromada y utilizando el analizador EDXA) encontraron que el ozono reacciona más rápidamente con las capas más externas (P+S<sub>1</sub>) y S<sub>3</sub> respecto a la capa S<sub>2</sub>, posiblemente debido a limitaciones de transferencia de masa.

Gierer (1997) encontró que el oxígeno y el peróxido de hidrógeno no atacan los ácidos hexenurónicos, pero estas estructuras sí son susceptibles a ataques electrofílicos por parte del ozono.

De todo lo expuesto se concluye que, trabajando a pH ácido y controlando los iones metálicos presentes en el medio, se puede minimizar la generación de radicales hidroxilos y aumentar la selectividad del ozono hacia la lignina. Estas condiciones son las que se utilizaron en esta Tesis.

Además, teniendo en cuenta los mecanismos de reacción posibles entre el ozono y modelos de lignina, se puede esperar que tanto la delignificación como la oxidación de la lignina, principalmente la superficial, contribuyan a mejorar el enlace entre las fibras y consecuentemente mejorar las propiedades de resistencia del papel reciclado. Si es así, un efecto beneficioso puede observarse a bajos niveles de aplicación de ozono.

**PARTE A**

**TRATAMIENTO DE PULPA COMPLETA**

---



En esta Parte A, se estudió el efecto del ozono sobre una pulpa kraft no blanqueada de fibra larga reciclada completa. Los tratamientos se realizaron a media consistencia de pulpa (15%). Se evaluaron sus propiedades físicas y químicas y se determinó la capacidad de enlace de las fibras utilizando los conceptos del modelo de Page.

## 6.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 6.2.1. Diseño experimental

Las Tablas 6.1 y 6.2 muestran el diseño experimental unifactorial utilizado, la identificación de los tratamientos y las variables de respuesta estudiadas.

**Tabla 6.1.** Diseño experimental unifactorial.

Factor	Niveles del factor (% Ozono / g pulpa seca)	IDENTIFICACIÓN
Tratamiento con Ozono	0	Z <sub>0</sub>
	0,2	Z <sub>0,2</sub>
	0,4	Z <sub>0,4</sub>
	0,8	Z <sub>0,8</sub>

**Tabla 6.2.** Variables de respuesta estudiadas

En la pulpa completa	Grupos ácidos superficiales Lignina Klason y soluble en medio ácido Drenabilidad WRV
En las hojas de ensayo de pulpa completa	Número kappa Resistencia a la tracción Resistencia a la compresión de columna corta SCT Densidad aparente Resistencia al aplastamiento de onda CMT RBA (utilizando ecuación de Page) <sup>a</sup> (determinadas pulpas)

<sup>a</sup> Para esta determinación se utilizaron hojas de ensayo de 60g/m<sup>2</sup> para el resto de los ensayos se utilizaron hojas de gramaje 130 g/m<sup>2</sup>

Se eligió un rango de cargas de ozono bajo de manera de minimizar la degradación de carbohidratos y además analizar niveles económicamente factibles.

Excepto la metodología para la determinación de RBA que se detallan a continuación, las restantes se encuentran descriptas en el Capítulo 3 de esta Tesis.

### **6.2.2. Preparación de la pulpa de partida y tratamiento con ozono**

La preparación de la pulpa de partida y los tratamientos con ozono a media consistencia (15%) se realizaron en el IPST (*Institute of Paper Science and Technology*, Atlanta, EEUU).

En forma breve, se partió de un papel tapa *kraft* de fibra larga no blanqueado (número *kappa* 63,1) obtenido a partir de 100% fibra virgen y suministrado por “Papel Misionero S.A.” (Argentina). Se humectó y desintegró en un *pulper Lamort* de 25 L. La pulpa obtenida (drenabilidad 460 mL CSF) se trató con ácido sulfúrico (pH 2,0 - 45 min.), se lavó hasta pH 4,0, se centrifugó y se almacenó en refrigerador hasta su uso.

Los tratamientos con ozono se realizaron en un reactor CRS (*Reactor Engineering AB*, Suecia) que trabaja bajo condiciones de mezclado con alto esfuerzo de corte (1500 rpm). Este reactor permite la adición rápida de la carga de ozono-oxígeno presurizada (0,03-0,035 MPa). El ozono se consumió totalmente en todos los casos. El tratamiento control fue la pulpa sin tratar.

El resumen de las condiciones de los tratamientos se detalla a continuación:

- Carga de ozono: 0 %; 0,2 %; 0,4 %; 0,8 % sobre pulpa seca
- Consistencia de la pulpa: 15 %
- pH: 3,0 (utilizando ácido sulfúrico)
- Temperatura ambiente (25°C)

### **6.2.3. Preparación de hojas de laboratorio para aplicar la ecuación de Page**

La pulpa control y la pulpa tratada con 0,8% de ozono se clasificaron en equipo *Bauer McNett* y sólo se recolectaron las fracciones fibrosas R<sub>30</sub>. Estas fracciones se lavaron con ácido y se llevaron a la forma calcio como se explica en el Capítulo 3. Luego se formaron las hojas de laboratorio de 60 g / m<sup>2</sup>.

Se usaron 5 presiones distintas para el prensado en húmedo. Los niveles de presión usados variaron desde 0,1 MPa hasta 10 MPa en progresión geométrica (0,1; 0,3; 1,0; 3,2; 9,6 MPa). Para las presiones 3,2 y 9,6 MPa (7,0 y 21,0 T de carga) se utilizó un Dinamómetro Hidráulico de 50 T de capacidad (**Figura 6.5**). Finalmente las hojas se secaron bajo restricción y en condiciones

estándares de temperatura y humedad. Se determinó el índice de tracción, la densidad aparente y el coeficiente de dispersión de luz a 681 nm.



**Figura 6.5.** Prensado de las hojas de laboratorio en el Dinamómetro Hidráulico *Franck* de 50 T de capacidad ubicado en la Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería Química.

### 6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 6.3.1. Número kappa

Del análisis de variancia para los resultados obtenidos del número *kappa*, se encontró que existe diferencia significativa entre los distintos tratamientos ( $p=0,0011$ ).

La **Tabla 6.3** muestra que esta propiedad se redujo un 13,5% desde 63,1 hasta 54,7 por efecto de este tratamiento cuando se aplicó la máxima carga de ozono.

Es importante tener en cuenta que parte de la reducción en el número *kappa* puede deberse a la pérdida de ácidos hexenurónicos que consumen reactivo en el ensayo de número *kappa* y son fácilmente atacables por el ozono.

Sin embargo, Gellestedt y Li (1996) encontraron que no más de 1 a 3 unidades de número *kappa* en una pulpa kraft de coníferas se deben a los ácidos hexenurónicos y por lo tanto, la reducción en el número *kappa* aquí encontrada es asignable principalmente a la delignificación.

**Tabla 6.3.** Test de rangos múltiples de Duncan para el número *kappa*

<b>Factor: Tratamiento con ozono</b>	<b>Media</b>	<b>Grupos homogéneos<sup>1</sup></b>
0,8	54,7	X
0,4	60,2	X
0,2	61,6	XX
0	63,1	X

<sup>1</sup>Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos

#### 6.3.2. Lignina Klason y lignina soluble en ácido

La **Tabla 6.4** muestra que el contenido de lignina insoluble (Klason) en medio ácido disminuyó significativamente por acción del ozono, indicando que este tratamiento delignifica las pulpas. Este comportamiento es contrario al observado por acción del tratamiento enzimático en el cual el contenido de lignina insoluble se mantiene constante.

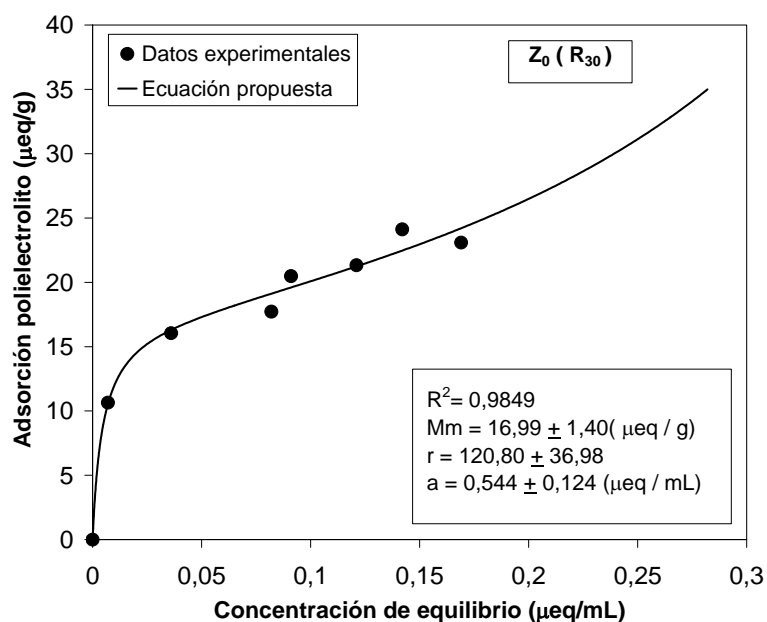
Así se puede decir que la disminución en el N° *kappa* se debe a la delignificación de las pulpas por el tratamiento con ozono.

**Tabla 6.4.** Contenido de lignina Klason y lignina soluble antes y después del tratamiento con 0,8% de ozono expresado en porcentaje sobre la pulpa original.

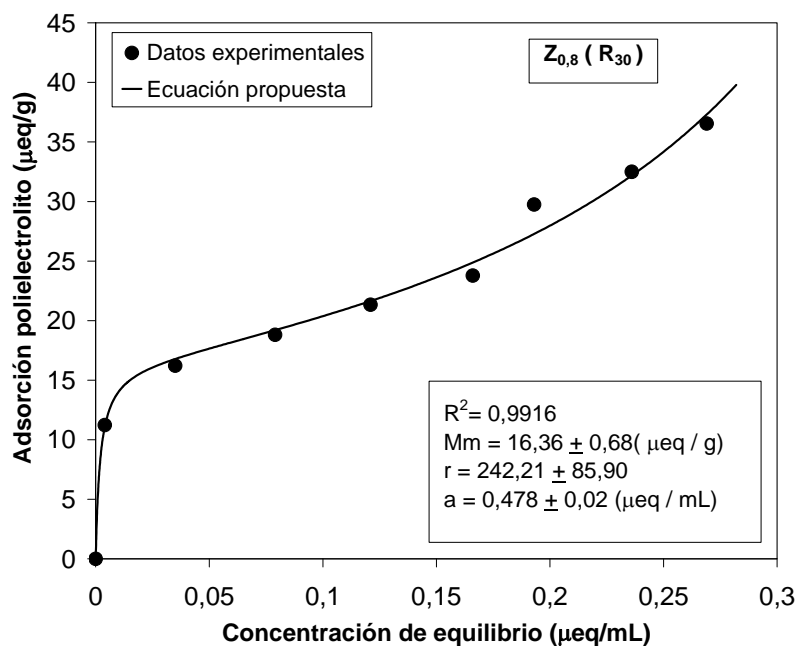
Propiedad evaluada	$Z_0$	$Z_{0,8}$	Nivel de significancia (p)
<b>Lignina Klason</b> (% / pulpa original)	8,27 (s=0,16)	6,76 (s=0,03)	0,0057
<b>Lignina soluble</b> (%/pulpa original)	0,37 (s=0,01)	0,41 (s=0,01)	0,0481
<b>Lignina total</b> (%/pulpa original)	8,64 (s=0,16)	7,17 (s=0,03)	0,0060

### 6.3.3. Grupos ácidos superficiales

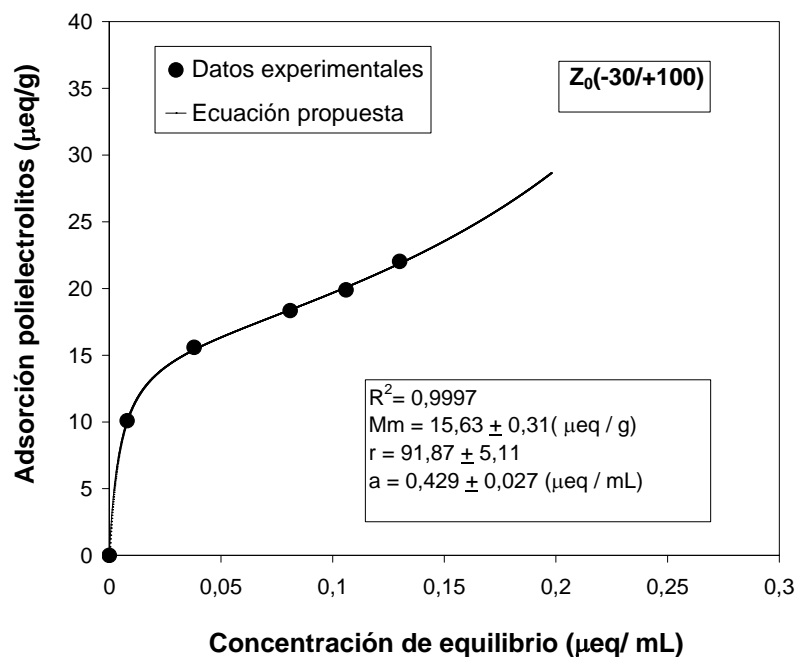
Sobre las fracciones  $R_{30}$  y las fracciones (-30/+100) de la pulpa original ( $Z_0$ ) y la pulpa tratada con 0,8% de ozono ( $Z_{0,8}$ ) se determinó el contenido de grupos ácidos superficiales utilizando el método de adsorción de polielectrolitos. Las isotermas de adsorción obtenidas (**Figuras 6.6 - 6.9**) se ajustaron con la ecuación propuesta en el Capítulo 4 (ecuación 4.20).



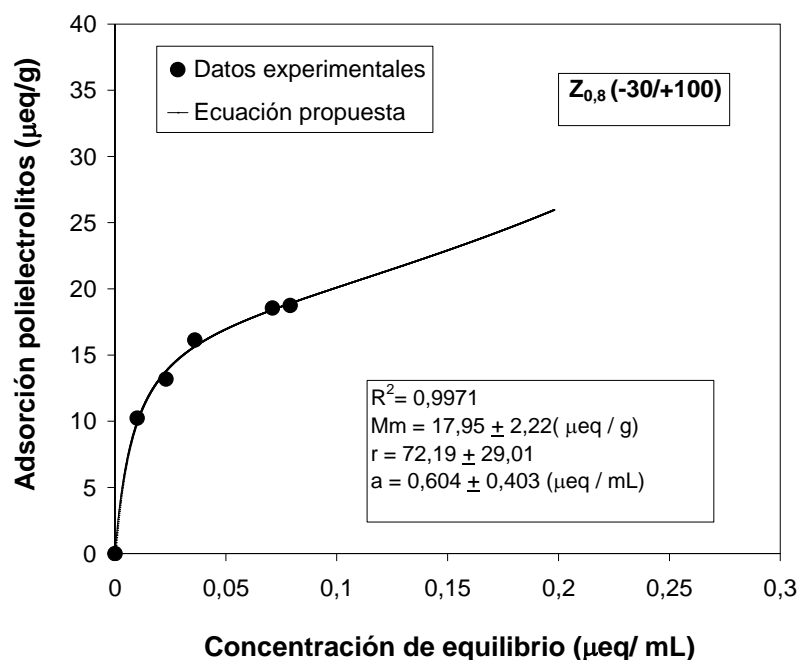
**Figura 6.6.** Isotherma de adsorción de la fracción fibrosa ( $R_{30}$ ) de la pulpa original  $Z_0$ . Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.



**Figura 6.7.** Isoterma de adsorción de la fracción fibrosa (R<sub>30</sub>) de la pulpa tratada con 0,8% de ozono Z<sub>0,8</sub>. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.



**Figura 6.8.** Isoterma de adsorción de las fracciones medias (-30/+100) de la pulpa sin tratar Z<sub>0</sub>. Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.



**Figura 6.9.** Isotherma de adsorción de las fracciones medias (-30/+100) de la pulpa  $Z_{0,8}$ . Los puntos experimentales son ajustados con la ecuación (4.20). Se muestran los parámetros de la ecuación y el coeficiente de determinación.

La **Tabla 6.5** muestra los parámetros obtenidos correspondientes al modelo de adsorción que considera la cantidad de polímero estequiométricamente y parcialmente adsorbido. Se observa que no hubo diferencias significativas en el contenido de grupos ácidos superficiales por acción del ozono y utilizando el método de adsorción de polielectrolitos, posiblemente debido a que la lignina oxidada se solubilizó.

Otra causa puede ser que el aumento en el contenido de grupos ácidos por oxidación de la lignina se compense con la disminución de los grupos ácidos de las hemicelulosas provenientes de los ácidos hexenurónicos.

Al igual que lo observado en la sección 4.7.2.2 del Capítulo 4, el parámetro "r" sugiere mayor afinidad de la superficie de las fibras (fracción  $R_{30}$ ) a los polielectrolitos cuando se aplicó 0,8% de ozono sobre las fibras celulósicas.

**Tabla 6.5.** Parámetros de la ecuación para determinar la carga superficial de la pulpa control y las pulpas tratadas con ozono y el parámetro "r".

Identificación pulpa	Mm ( $\mu\text{eq/g}$ )	r	A ( $\mu\text{eq/ mL}$ )	R <sup>2</sup>
Z <sub>0</sub> (R30)	16,99 ± 1,44	120,80 ± 1,40	0,544 ± 0,124	0,9849
Z <sub>0,8</sub> (R30)	16,36 ± 0,68	242,21 ± 85,9	0,478 ± 0,020	0,9916
Z <sub>0</sub> (-30/+100)	15,63 ± 0,31	91,87 ± 5,11	0,429 ± 0,027	0,9997
Z <sub>0,8</sub> (-30/+100)	17,95 ± 2,22	72,19 ± 29,01	0,604 ± 0,403	0,9971

El  $\pm$  corresponde a la desviación estándar de cada parámetro.

#### **6.3.4. Valor de retención de agua porcentual**

Sobre las fracciones R<sub>30</sub> de la pulpa original (Z<sub>0</sub>) y la pulpa tratada con 0,8% de ozono (Z<sub>0,8</sub>) se determinó la capacidad de absorción de agua. Se encontró que existe diferencia significativa ( $p=0,0000$ ). La **Tabla 6.6** muestra los resultados. Se observa que esta propiedad aumentó un 6 % por acción de la máxima carga de ozono.

**Tabla 6.6.** Resultados WRV (g agua / 100 g pulpa)

Z <sub>0</sub>	129,0 (s= 0,1)
Z <sub>0,8</sub>	136,7 (s= 0,4)

Este aumento en WRV puede deberse a que por delignificación, los carbohidratos quedaron más expuestos para absorber agua.

#### **6.3.5. Drenabilidad**

Del análisis de variancia para los resultados obtenidos de la drenabilidad, se encontró que existe diferencia significativa ( $p=0,0121$ ).

La **Tabla 6.7** muestra que la drenabilidad fue afectada negativamente por la ozonización. Se redujo 15 % por acción de la máxima carga de ozono.

Este resultado coincide con el encontrado por Long y Hsieh (1998) luego de la aplicación de cargas menores a 1% de ozono sobre pulpa reciclada de papel de diario, pero resulta

contradictorio con el efecto nulo mostrado en los resultados de Chen (1998) y Abadie-Maumert y Soteland (1985) sobre esta propiedad.

**Tabla 6.7.** Test de rangos múltiples de Duncan para la drenabilidad

<b>Factor: Tratamiento con ozono</b>	<b>Media</b>	<b>Grupos homogéneos<sup>1</sup></b>
0,8	425	X
0,4	455	X
0	460	X
0,2	470	X

<sup>1</sup>Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos

### **6.3.6. Propiedades físico-mecánicas del papel**

#### **6.3.6.1. Índice de tracción y CMT**

Del análisis de variancia para los resultados de índice de tracción y CMT se encontró que existen diferencias significativas ( $p=0,0175$  y  $p= 0,0060$  respectivamente).

Las **Tablas 6.8** y **6.9** así como la **Figura 6.10** muestran los cambios en la resistencia a la tracción y en la resistencia al aplastamiento de onda por acción del ozono. Se observa que la máxima carga de ozono (0,8%) produjo un aumento significativo en ambas propiedades mecánicas. El tratamiento con 0,4% de ozono sólo produjo aumento en la resistencia al aplastamiento de onda.

Para la mayor carga de ozono (0,8%), el índice de tracción aumentó 12% y la resistencia al aplastamiento de onda 16%.

**Tabla 6.8.** Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia a la tracción

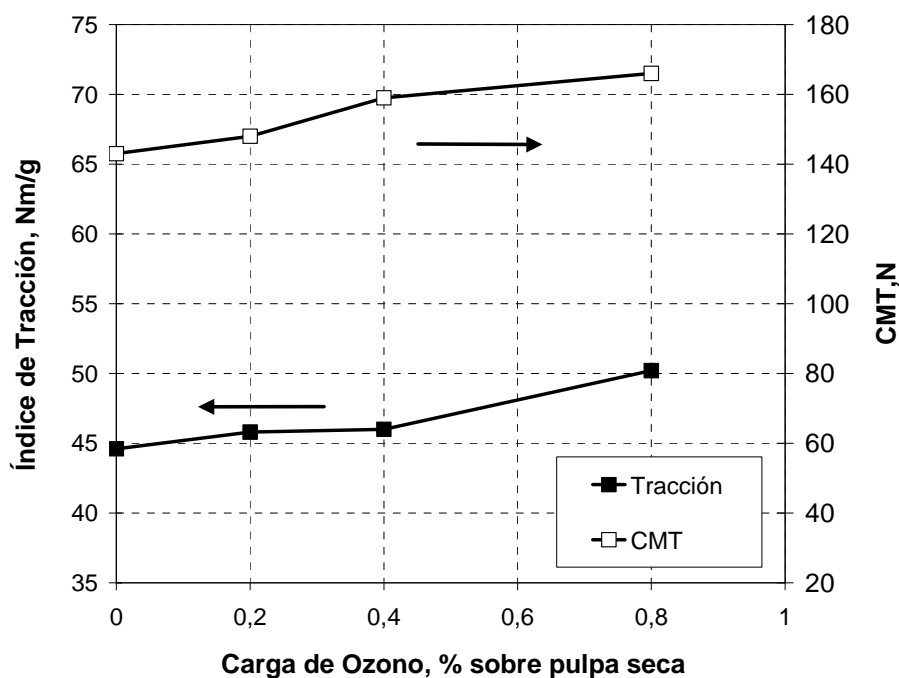
<b>Factor: Tratamiento con ozono</b>	<b>Media</b>	<b>Grupos homogéneos<sup>1</sup></b>
0	44,6	X
0,2	45,8	X
0,4	46	X
0,8	50,2	X

<sup>1</sup>Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos

**Tabla 6.9.** Test de rangos múltiples de Duncan para la resistencia al aplastamiento de onda

<b>Factor:</b> <b>Tratamiento con ozono</b>	<b>Media</b>	<b>Grupos homogéneos<sup>1</sup></b>
0	143,1	X
0,2	148,0	XX
0,4	159,2	XX
0,8	166,0	X

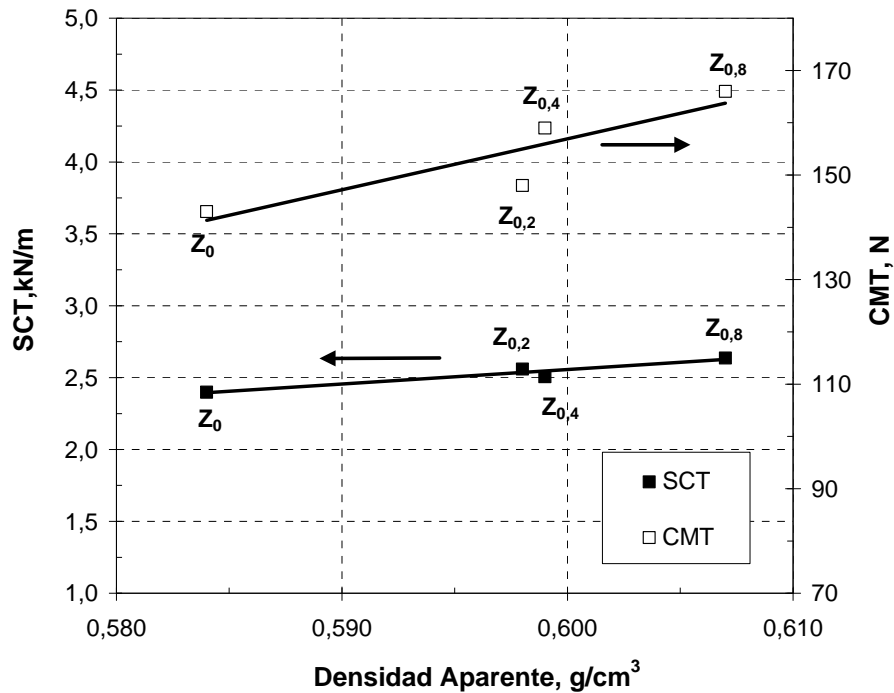
<sup>1</sup>Existe diferencia significativa al 95% entre los distintos grupos homogéneos



**Figura 6.10.** Índice de tracción y resistencia al aplastamiento de onda en función de las distintas cargas de ozono.

### 6.3.6.2. Resistencia SCT y CMT en función de la densidad aparente

La **Figura 6.11** muestra que a mayor carga de ozono, mayor densidad de la hoja y mayor resistencia al aplastamiento de onda. Sin embargo, no se observaron cambios significativos en la resistencia a la compresión de columna corta ( $p=0,0934$ ).



**Figura 6.11.** Compresión de columna corta y resistencia al aplastamiento de onda en función de la densidad para los distintos niveles del factor carga de ozono.

### 6.3.7. Determinación de la capacidad de enlace de las fibras

La capacidad de enlace de las fibras se analizó sobre la fracción R<sub>30</sub> de las pulpas original (Z<sub>0</sub>) y tratada con 0,8% de ozono (Z<sub>0,8</sub>) utilizando el modelo de Page (1969) para la resistencia a la tracción. Los fundamentos de este modelo se encuentran detallados en la sección 3.3.8. del Capítulo 3. La ecuación 3.12 se muestra nuevamente:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{1}{(b/k)RBA} \quad (6.2)$$

Donde:  $k = \frac{12c}{PL} \quad (6.3) \quad \text{y} \quad RBA = \frac{S_o - S}{S_o} \quad (6.4)$

T : Índice de tracción

Z : Índice de tracción zero-span

c : *Coarseness* de la fibra.

b : Resistencia de enlace al corte por unidad de área unida.

b/k: proporcional a la resistencia específica de enlace

P : Perímetro de la fibra

L : Longitud de la fibra

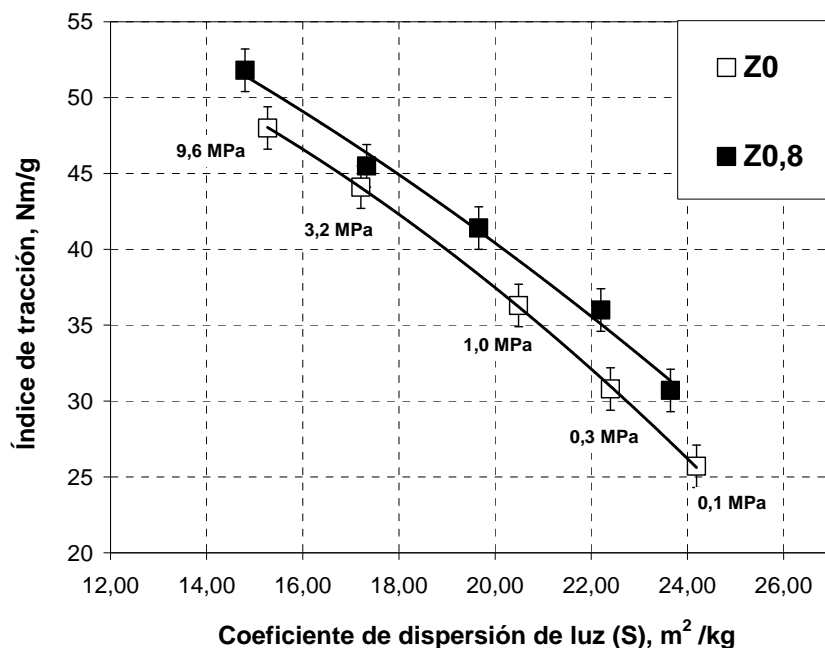
RBA: área relativa unida

S y  $S_o$  : Coeficientes de dispersión de luz de la hoja y de la hoja no unida, respectivamente

De acuerdo con Gurnagul y col. (2001), la longitud de las fibras y principalmente el índice de curvado (factor estructural de las fibras que afecta el módulo elástico) deberían ser constantes para obtener resultados comparables. Además, si la resistencia zero-span es constante, los cambios en la resistencia a la tracción pueden ser atribuidos a cambios en el enlace de las fibras.

En este trabajo se determinaron los índices de tracción zero-span para la pulpa control ( $Z_0$ ) y la pulpa tratada con 0,8% de ozono ( $Z_{0,8}$ ). Los resultados obtenidos fueron 133 y 137 Nm/g respectivamente, lo que implica que no hubo diferencia significativa en esta propiedad (considerando que el error en la determinación siempre está alrededor de 7-9 Nm/g).

La **Figura 6.12** muestra la resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de luz obtenida para la pulpa original ( $Z_0$ ) y la pulpa tratada con 0,8 % de ozono ( $Z_{0,8}$ ) para las cinco presiones usadas en el prensado en húmedo de las hojas. Los puntos experimentales fueron unidos a través de una línea de tendencia no lineal. Se observa que el índice de tracción siempre resultó mayor para la pulpa tratada con ozono. Por otro lado, se observa que de esta gráfica resulta difícil estimar el coeficiente de dispersión de luz de la hoja no unida ( $S_o$ ) por extrapolación de la relación no lineal hacia el cero de índice de tracción.



**Figura 6.12.** Resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de luz para los cinco niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa (indicado en la zona inferior de la gráfica) y para los dos niveles del factor carga de ozono (0% Ozono (Z<sub>0</sub>) y 0,8% ozono (Z<sub>0,8</sub>) sobre pulpa seca. Se indica el intervalo de confianza de la media del ensayo para un nivel de 95%.

Gurnagul y col. (2001) expresaron la ecuación (6.2) de la siguiente forma:

$$\left[ \frac{1}{T} - \frac{9}{8Z} \right]^{-1} = \frac{b}{k} - \left[ \frac{b}{kS_0} \right] S \tag{6.5}$$

donde,

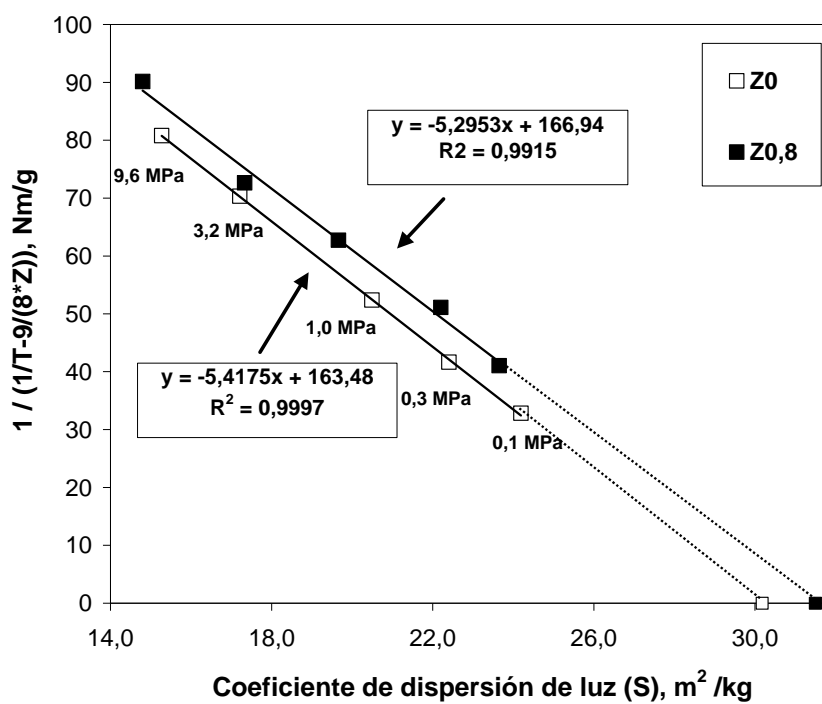
$$\left[ \frac{1}{T} - \frac{9}{8Z} \right]^{-1} = \text{índice de resistencia de enlace de Page}$$

$$\frac{b}{k} = \text{proporcional a la resistencia de enlace específico}$$

Z = Índice de tracción zero-span

La **Figura 6.13** muestra el denominador “índice de resistencia de enlace de Page” en función del coeficiente de dispersión de luz para la pulpa original (Z<sub>0</sub>) y la tratada con 0,8 % de ozono (Z<sub>0,8</sub>). Se observa un excelente ajuste para la relación lineal que establece la ecuación (6.5).

De la extrapolación de la recta hasta la intersección con el eje “x”, que correspondería al cero en el índice de resistencia de enlace se puede estimar el  $S_0$  de una manera más exacta.



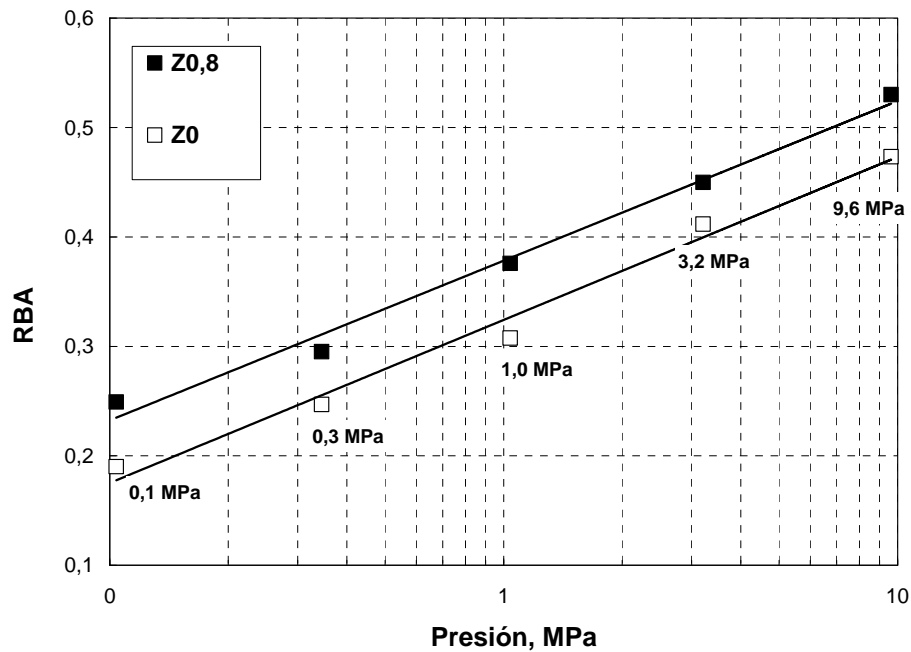
**Figura 6.13.** Índice de resistencia de enlace de Page en función del coeficiente de dispersión de luz para los cinco niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa para la pulpa control ( $Z_0$ ) y la pulpa tratada con 0,8% ozono ( $Z_{0,8}$ ). Se indican además las regresiones lineales obtenidas con sus respectivos coeficientes de determinación.

La **Tabla 6.10** muestra que la resistencia de enlace específico ( $b/k$ ) resultó similar, sólo un 2,0 % mayor para la pulpa tratada con ozono.

Con los valores de  $S_0$ , puede calcularse RBA (área relativa unida) para cada presión. La **Figura 6.14** muestra que el RBA de la pulpa tratada con ozono siempre resultó claramente mayor al de la pulpa control. Bajo la presión estándar (0,34 MPa) el aumento fue de 22%.

**Tabla 6.10.** Ordenada al origen, pendiente y valor calculado de  $S_0$

Pulpa	Ordenada (b/k)	Pendiente (b/k) / $S_0$	$S_0$
$Z_0$	163,4	5,42	30,2
$Z_{0,8}$	166,9	5,30	31,5

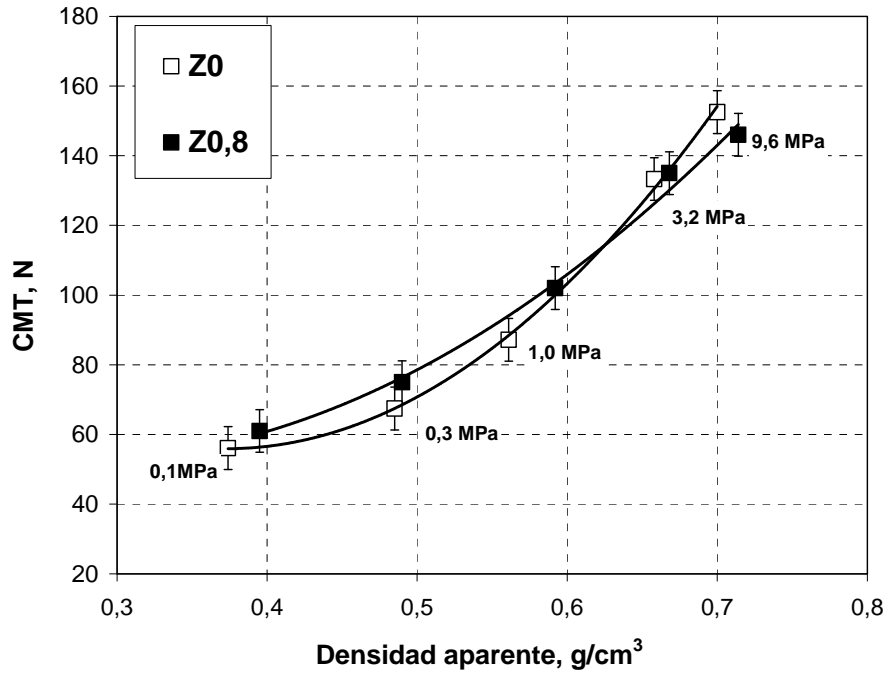


**Figura 6.14.** Área relativa unida de las pulpas en función de la presión de prensado para los cinco niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa (indicado en la zona inferior de la gráfica) para la pulpa control ( $Z_0$ ) y la pulpa tratada con 0,8% ozono ( $Z_{0,8}$ ).

De esta manera, la resistencia del enlace expresada en la ecuación (6.6) aumentó un 22% por acción del ozono a la presión estándar (0,34 MPa) principalmente debido a cambios en la conformabilidad de las fibras (RBA).

$$\left( \frac{1}{(b/k) \cdot RBA} \right)^{-1} = \text{resistencia del enlace} \quad (6.6)$$

Por otro lado, y en coincidencia con lo que se concluyó a partir del modelo de Page, a mayor densificación de las hojas por prensado, mayor resistencia al aplastamiento de onda, indicando la importancia del nivel de enlace interfibrilar para esta propiedad (**Figura 6.15**).



**Figura 6.15.** Resistencia al aplastamiento de onda en función de la densidad aparente (fracciones R30) para los cinco niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa para la pulpa control ( $Z_0$ ) y la pulpa tratada con 0,8% ozono ( $Z_{0,8}$ ). Se indica el intervalo de confianza de la media del ensayo para un nivel de 95%.

#### 6.4. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE A

El tratamiento con ozono sobre una pulpa completa *kraft* de fibra larga no blanqueada obtenida a partir de papel tapa reciclado aumentó claramente la resistencia a la tracción y al aplastamiento de onda (CMT).

La capacidad de enlace de las fibras aumentó principalmente debido a cambios en su conformabilidad.

La densificación por prensado de la hoja de fibras mejoró claramente el valor de CMT, confirmando la importancia del nivel del enlace interfibrilar para esta propiedad.

El efecto químico del ozono se refleja en la reducción del número *kappa* y en la disminución del contenido de lignina ácido insoluble, no encontrándose cambios en la carga superficial de las fibras utilizando el método de adsorción de polielectrolitos posiblemente debido a que la lignina oxidada se solubilizó.

## **PARTE B**

### **TRATAMIENTO DE PULPA SIN FINOS**

---

---



*En esta Parte B, se analiza el efecto del ozono sobre la fracción fibrosa de una pulpa kraft no blanqueada de fibra larga reciclada. Se aplicó un diseño experimental unifactorial con dos niveles del factor carga de ozono. Se evaluaron las propiedades químicas y físicas de la pulpa. Los resultados se trataron estadísticamente utilizando el modelo de análisis de variancia de efectos fijos de clasificación en un sentido. También se determinó la capacidad de enlace de las fibras utilizando el modelo de Page.*

## **6.5. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **6.5.1. Preparación de la pulpa de partida.**

Se partió del mismo papel tapa marrón (número *kappa*: 91,6) que el utilizado en la Parte B del Capítulo 5. Se prepararon hojas de 470 g/m<sup>2</sup> siguiendo el esquema de trabajo que se muestra en la **Figura 5.22** del Capítulo 5.

#### ***6.5.1.1. Acondicionamiento de la pulpa***

Inicialmente se rehumectaron las hojas de laboratorio de 470 g/m<sup>2</sup>, obteniéndose una pulpa con dos ciclos: uno industrial y otro realizado en el laboratorio a 105°C. Luego se intercambié a su forma ácida de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.1.1. La pulpa a pH 4,5 se almacenó a 4°C hasta su uso. Las propiedades papeleras de esta fracción fibrosa R<sub>30</sub> (Pulpa U) se muestran en la **Tabla 6.11**.

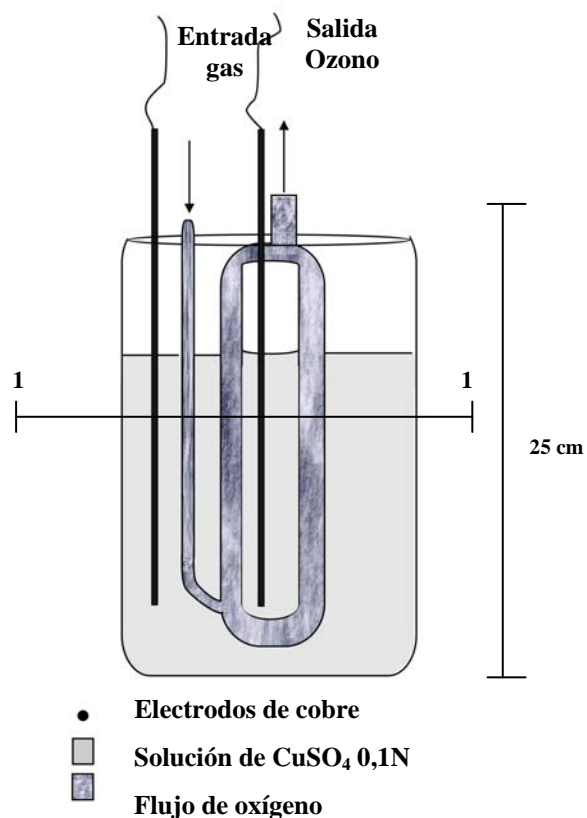
**Tabla 6.11.** Propiedades físicas de la Pulpa U

Resistencia a la tracción	21,9 Nm/g
Resistencia zero-span	133 Nm/g
Densidad aparente	0,444 g/cm <sup>3</sup>
Grupos ácidos totales	74,7 µeq/g pulpa seca

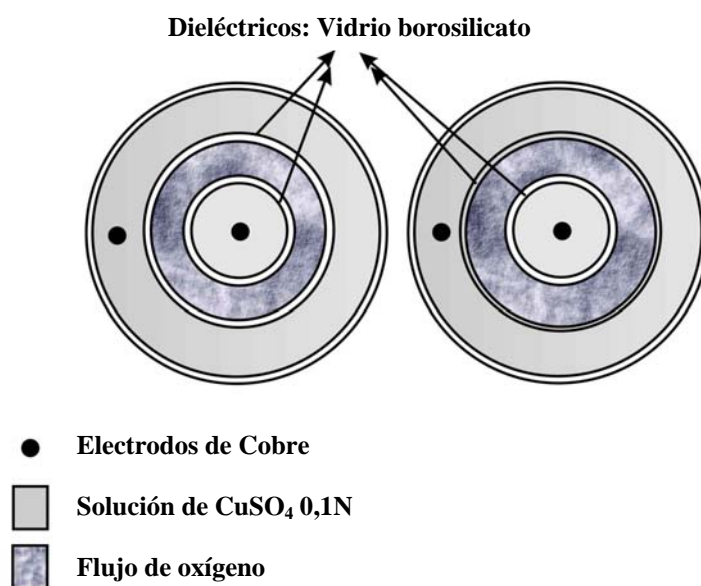
## 6.5.2. Producción de ozono

### 6.5.2.1. Equipo de producción de ozono

La generación de ozono se realizó en un ozonizador como se esquematiza en las **Figuras 6.16 y 6.17**.



**Figura 6.16.** Vista lateral de uno de los dos dispositivos que se conectan en serie (respecto al flujo de gases) y que constituyen el generador de ozono. A los electrodos de cobre se le aplica un voltaje de 15.000 volts que produce una descarga eléctrica en la corriente de oxígeno, generándose ozono.



**Figura 6.17.** Corte 1-1 de dos dispositivos como el mostrado en la **Figura 6.16** conectados en serie (respecto al flujo del gas). El oxígeno fluye entre dos tubos de vidrio borosilicato concéntricos.

El equipo fue diseñado de acuerdo a Le y Sahgal (1989). Éste consta de dos tubos en serie (respecto al flujo de gases), donde cada uno está constituido por dos tubos de vidrio borosilicato concéntricos que actúan como dieléctricos. Entre ellos, existe un espacio de 2,5 mm por donde fluye el oxígeno (zona anular central). En cada tubo se coloca una solución de sulfato de cobre 0,1N y un electrodo de cobre. Cuando se aplica a los electrodos un voltaje de 15.000 volts de tensión alterna, se genera una diferencia de potencial entre estas soluciones y se produce una descarga eléctrica entre los dieléctricos por donde fluye el oxígeno. Esta descarga es la necesaria para generar el ozono.

Este generador produce ozono a una concentración de 2,5% de O<sub>3</sub> en O<sub>2</sub> en un caudal volumétrico de 75 mL gas/min.

#### **6.5.2.2. Determinación de la concentración de ozono**

La concentración de ozono a la entrada y a la salida del reactor se determinó a partir de su absorbancia a 235,5 nm (longitud de onda de máxima absorbancia del ozono) en forma similar a Chapman y col. (1999). Un volumen de gas tomado con una jeringa se forzó a pasar por una celda

de flujo de cuarzo de 1,0 mm de camino óptico. Las condiciones siempre fueron de presión atmosférica y temperatura ambiente.

Se utilizó una curva de calibrado de Absorbancia vs. (g ozono / volumen de gas).

También se determinó la concentración de ozono utilizando el método iodimétrico estándar como fue empleado por Widsten (2004): Se burbujeó durante 1 min el ozono en un erlenmeyer conteniendo 50 mL de IK 0,1N, 6 mL de HCl 1N y agua destilada. Luego se tituló con tiosulfato de sodio 0,1N y se utilizó una solución de almidón como indicador.

Los cálculos para obtener la producción de ozono (caudal másico) se muestran en la ecuación (6.7), donde 1,44 es el factor de conversión de unidades.

$$Q_m = \frac{1,44 \cdot V_{Na_2S_2O_3} (mL) \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{tiempo(min)} \quad (6.7)$$

$Q_m$ : caudal másico (g/min)

$V$ : mL de tiosulfato de sodio valorado consumidos en la titulación

$N$ : Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio (meq/mL)

Chapman y col. (1999) encontraron una aceptable coincidencia entre los resultados obtenidos por el método iodimétrico y el método UV.

### **6.5.3. Diseño experimental**

La **Tabla 6.12** muestra el diseño experimental unifactorial utilizado para evaluar el efecto del ozono sobre las fibras no blanqueadas recicladas. También se muestra cómo se identificaron los tratamientos y la cantidad de réplicas realizadas para cada carga de ozono. La **Tabla 6.13** muestra las variables de respuesta estudiadas.

**Tabla 6.12.** Diseño experimental unifactorial.

<b>Factor</b>	<b>Niveles del factor</b>	<b>IDENTIFICACIÓN</b>	<b>N° de réplicas para cada carga de ozono</b>
Tratamiento con Ozono	0 % Ozono / g pulpa seca	<b>C</b>	2
	0,3 % Ozono / g pulpa seca	<b>O</b>	2

**Tabla 6.13.** Variables de respuesta estudiadas

En la pulpa sin finos ( $R_{30}$ )	Grupos ácidos totales WRV
En los licores de los tratamientos	Demanda Química de Oxígeno
En las hojas de ensayo de pulpa sin finos ( $R_{30}$ )	Número <i>kappa</i> Coeficiente de absorción de luz (k) Coeficiente de dispersión (s) Resistencia a la tracción Densidad aparente Resistencia a la compresión SCT

#### **6.5.4. Tratamiento con ozono a baja consistencia**

Los tratamientos con ozono se llevaron a cabo a baja consistencia de pulpa y a 30°C utilizando el reactor que se muestra en la **Figura 6.18** y bajo agitación a 400 rpm.



**Figura 6.18.** Reactor de 3 L utilizado para llevar a cabo el tratamiento con ozono.

El ozono se burbujeó en la zona de agitación de manera de asegurar la correcta dispersión de las burbujas. El caudal durante el tratamiento fue de 75 mL /min.

Inicialmente se colocaron en el reactor 20 g secos de la pulpa al 3% de consistencia y se acidificó con ácido sulfúrico hasta pH 3,0. Se dejó en esas condiciones durante 15 min. Luego se ajustó nuevamente el pH a 3,0 y se diluyó hasta consistencia 2% con solución de ácido sulfúrico a pH 3,0. La conductividad final fue 720  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Luego se colocó la pulpa en un baño termostatzado a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ .

En base a los datos de caudal de gas y concentración de ozono, se determinó el tiempo necesario de burbujeo de ozono para que la alimentación sea de 1% de ozono / pulpa seca (6.8), previendo que no toda la carga se consume por reacción.

Cálculos:

$$tiempo(\text{min})_{\text{alimentación}} = \frac{1gO_3}{100g_{\text{pulpa}}} \cdot 20g_{\text{pulpa}} \cdot \frac{1}{Qm_{(g/h)}} \cdot 60_{(\text{min/h})} \quad (6.8)$$

El tiempo resultante fue de aproximadamente 50 min. Cada 5 min se determinó la concentración de ozono a la entrada y a la salida del reactor.

Finalizado el tratamiento con ozono se filtró la pulpa, se lavó con 4 L de agua destilada, se espesó por centrifugación y se almacenó a  $4^\circ\text{C}$ .

Los tratamientos control se realizaron de la misma manera y bajo las mismas condiciones que el tratamiento con ozono pero sólo se burbujeó oxígeno a igual caudal.

A continuación se resume las condiciones generales del tratamiento con ozono:

- Consistencia de pulpa = 2%
- Temperatura =  $30 \pm 1^\circ\text{C}$
- Duración del tratamiento = 50 min
- pH = 3,0
- Burbujeo de ozono a un caudal 75 mL/min
- Lavado final con 4 L de agua destilada

### **6.5.5. Análisis estadístico**

Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos del diseño experimental se utilizó el programa Statgraphics *plus* 5.1.

Las diferencias fueron significativas cuando  $p < 0,05$ , es decir, a un nivel de confianza del 95%.

## 6.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.6.1. Consumo de ozono

Suponiendo mezcla perfecta para el cálculo del consumo de ozono por reacción (R) se utilizó el siguiente balance de masa integral:

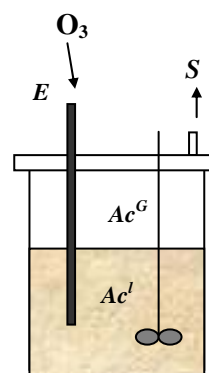
$$\Rightarrow \boxed{R = (E - S) - Ac^G - Ac^L} \quad (6.9)$$

$$E = \int_{t_0}^{t_f} Qm_E dt \quad (6.10)$$

$$S = \int_{t_0}^{t_f} Qm_S dt \quad (6.11)$$

$$Ac^G = V^G \cdot Qm_f / Q_v \quad (6.12)$$

$$Ac^L = V^L \cdot S_{O_3}^{30^\circ C} \quad (6.13)$$



$$\boxed{R = \int_{t_0}^{t_f} (Qm_E - Qm_S) \cdot dt - V^G \cdot Qm_f / Q_v - V^L \cdot S_{O_3}^{30^\circ C}} \quad (6.14)$$

donde:

$E$ : Masa de ozono que ingresa al reactor y que coincide con la masa producida en el ozonizador.

$S$ : Masa de ozono que sale del reactor

$R$ : Masa de ozono consumida por reacción

$Ac^L$ : Masa de ozono acumulada en el líquido del reactor

$Ac^G$ : Masa de ozono acumulada en el gas del reactor

$Qm_f$ : Caudal másico de ozono a la salida del reactor cuando finaliza el tratamiento

$Qm_E$  y  $Qm_S$  = Caudal másico de ozono a la entrada y salida del reactor

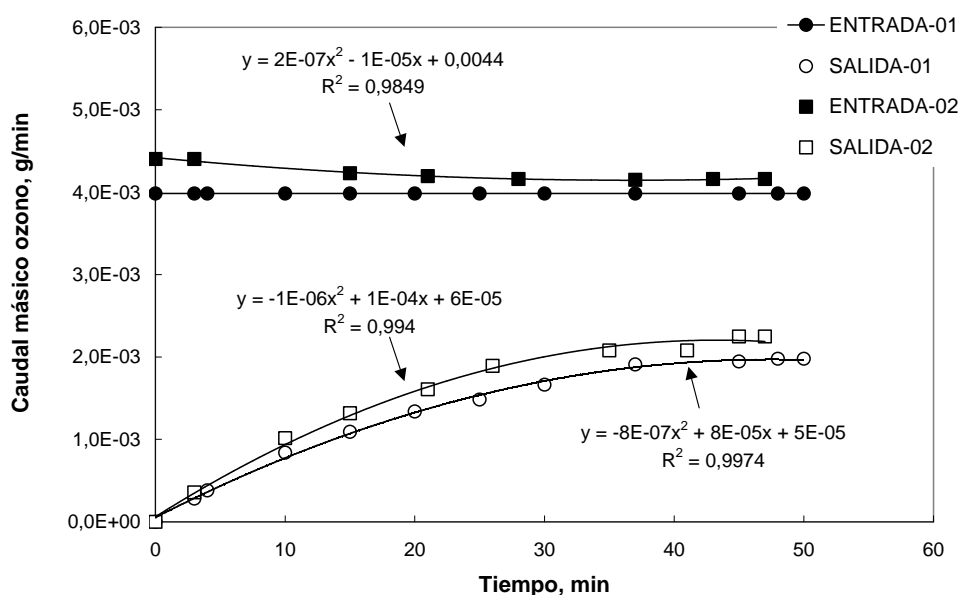
$Q_v$  = Caudal volumétrico de gases

$V^G$ : volúmen superior del reactor donde se acumula el gas (2000 mL).

$V^L$ : volúmen de reacción (1000 mL).

$S_{O_3}^{30^\circ C}$  = solubilidad del ozono en agua a 30°C cuando la conc. del ozono en el oxígeno es de 2%.

La **Figura 6.19** muestra el caudal másico en función del tiempo para el gas a la entrada y a la salida del reactor. Los puntos se ajustaron con un modelo de regresión necesario para el cálculo de la carga de ozono según la ecuación (6.14). Se obtuvo una carga de ozono sobre pulpa seca de un 0,35 %.



**Figura 6.19.** Caudal másico de ozono en función del tiempo de tratamiento para dos réplicas (O1 y O2). Los puntos experimentales se ajustaron con una línea de tendencia y se obtuvieron las funciones  $Q_E=f(t)$  y  $Q_S=f(t)$  necesarias para resolver la ecuación (6.14). Se muestran también los coeficientes de correlación de esos ajustes.

Los términos de la ecuación 6.14 se muestran en la **Tabla 6.14**. De la carga de alimentación (1% ozono / pulpa seca), sólo el 0,35% (en promedio) se consumió por reacción del ozono con la pulpa.

**Tabla 6.14.** Cantidad de ozono a la entrada ( $E$ ) y a la salida ( $S$ ) del reactor, así como la cantidad de ozono que se acumula en el líquido ( $Ac^L$ ) y en el gas ( $Ac^G$ ). O1 y O2 son las réplicas del tratamiento con ozono.

	$E$ (g O <sub>3</sub> )	$S$ (g O <sub>3</sub> )	$Ac^G$ (g O <sub>3</sub> )	$Ac^L$ (g O <sub>3</sub> )	$R$ (g O <sub>3</sub> )	Carga ozono % / pulpa seca
<b>O1</b>	0,200	0,0692	0,0528	0,005	0,073	0,36%
<b>O2</b>	0,216	0,0863	0,0587	0,005	0,066	0,33%

### 6.6.2. Propiedades fisicoquímicas

La **Tabla 6.15** muestra los resultados promedio y las desviaciones estándares para el número *kappa*, los grupos ácidos totales, el coeficiente de absorción de luz y para el WRV de la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35% de ozono (O). También se muestran los valores de p de cada propiedad.

**Tabla 6.15.** Propiedades fisicoquímicas de la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35% de ozono (O).

Propiedad evaluada	Carga de ozono / pulpa seca <sup>(a)</sup>		Nivel de significancia, p
	0% (C)	0,35% (O)	
Número <i>kappa</i>	69,3 (s=0,3)	67,7 (s=0,2)	0,0358 <sup>(b)</sup>
Grupos ácidos totales ( $\mu\text{eq/g}$ pulpa seca)	76,3 (s=0,9)	73,8 (s=0,1)	0,0554 <sup>(c)</sup>
Coficiente (k) ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	69,2 (s=0,3)	67,7 (s=0,2)	0,0572 <sup>(c)</sup>
WRV (g agua/ 100 g pulpa)	112,5 (s=0,4)	110,8 (s=0,1)	0,0336 <sup>(b)</sup>
DQO (g $\text{O}_2/100$ g pulpa)	0,046 (s=0,03)	0,205 (s=0,04)	0,0003 <sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> Resultados promedios de dos réplicas del tratamiento por carga de ozono; <sup>(b)</sup> Significativo al 95% de nivel de confianza; <sup>(c)</sup> Significativo al 90% de nivel de confianza

De los resultados del contenido de grupos ácidos totales y del coeficiente de absorción de luz (k) se observa que no existe diferencia significativa entre las medias de la pulpa control y la tratada con ozono para un 95% de nivel de confianza (p mayor a 0,05).

La disminución en el número *kappa* se atribuye a la delignificación de la pulpa (como fue observado en la Parte A de este capítulo en donde el contenido de lignina Klason disminuyó).

La **Tabla 6.15** también muestra los resultados del WRV porcentual para las pulpas control y las tratadas con ozono. Se observa que por acción del ozono, esta propiedad disminuyó levemente posiblemente debido a que el ozono ataca los ácidos hexenurónicos.

Los valores de la demanda química de oxígeno muestran que este tratamiento produce una mínima pérdida de material, lo que puede resultar interesante para la industria papelera.

### **6.6.3. Propiedades físico-mecánicas del papel**

La **Tabla 6.16** muestra los valores medios y las desviaciones estándares para el índice de tracción, la resistencia a la compresión de columna corta, la densidad aparente y el coeficiente de dispersión de luz. El índice de tracción aumentó un 10% por acción del ozono.

Del análisis de variancia para estas propiedades se observa que sólo hubo diferencia significativa ( $p$  menor a 0,05) en el índice de tracción de la pulpa control respecto a la pulpa tratada con ozono.

**Tabla 6.16.** Propiedades físico-mecánicas del papel obtenido a partir de la pulpa control (C) y de la pulpa tratada con 0,35% de ozono (O).

<b>Propiedades evaluadas</b>	<b>Carga de ozono / pulpa seca<sup>(a)</sup></b>		<b>Nivel de significancia P</b>
	<b>0% (C)</b>	<b>0,35% (O)</b>	
Índice de Tracción (Nm/g)	21,5 (s=0,6)	23,7 (s=0,1)	0,0334 <sup>(b)</sup>
SCT (kN/m)	0,718 (s=0,052)	0,699 (s=0,065)	0,6843
Densidad Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,454 (s=0,004)	0,469 (s=0,009)	0,1628
Coef. dispersión (s) (m <sup>2</sup> /kg)	22,1 (s=0,5)	21,7 (s=0,5)	0,5039

<sup>(a)</sup> Resultados promedios de dos réplicas del tratamiento por carga de ozono; <sup>(b)</sup> Significativo al 95% de nivel de confianza.

### **6.6.4. Determinación de la capacidad de enlace de las fibras**

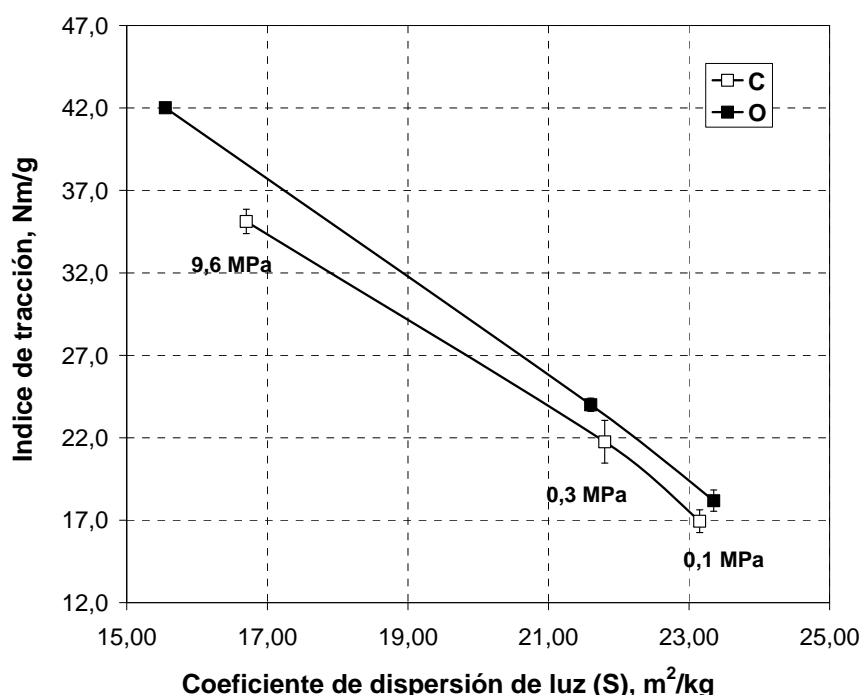
Debido a que ya se estaba trabajando con la fracción R<sub>30</sub>, directamente se formaron hojas de ensayo de 60 g/m<sup>2</sup> de las pulpas control (C) y tratada con 0,35 % de ozono (O) y se prensaron en húmedo a 3 niveles de presión: 0,1 MPa, 0,3 MPa y 9,6 MPa. Luego se aplicó el modelo de Page (1969).

Como se citó anteriormente, para que pueda aplicarse el modelo de Page es necesario que el índice de curvado y la longitud de las fibras sean constantes.

Debido a que el tratamiento mecánico aplicado para la pulpa control y la tratada con ozono fue el mismo, puede esperarse que no haya diferencias en la longitud de fibra y en el curvado.

Se determinó la resistencia a la tracción zero-span para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35 % de ozono (O). Para ambas pulpas el valor fue de 133 Nm/g.

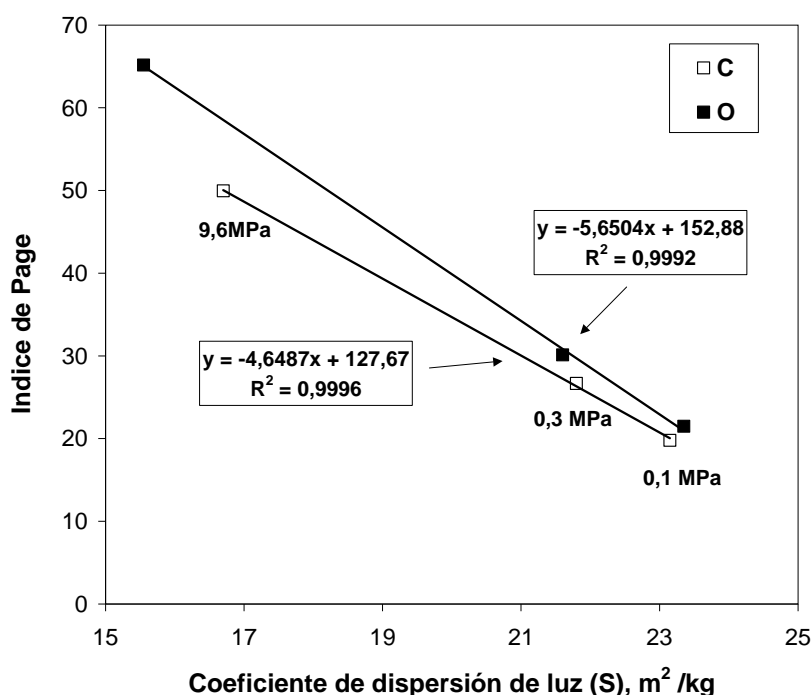
La **Figura 6.20** muestra la resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de luz para la pulpa original (C) y la pulpa tratada con 0,35 % de ozono (O) para las tres presiones de prensado de las hojas. Se observa que, al igual que lo observado para la pulpa completa, los valores de tracción siempre resultaron mayores para la pulpa tratada con ozono respecto a la pulpa control. La diferencia fue mayor para el nivel de prensado máximo (9,6 MPa). El coeficiente de dispersión de luz sólo disminuyó significativamente por acción del ozono cuando se utilizó el máximo nivel de prensado.



**Figura 6.20.** Resistencia a la tracción en función del coeficiente de dispersión de luz para los tres niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1, 0,3 y 9,6 MPa para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35 % de ozono (O) sobre pulpa seca. Los puntos experimentales son el promedio de dos replicas del tratamiento para cada nivel del factor carga de ozono. Se muestran los +/- según las desviaciones estándares entre las réplicas del tratamiento.

Al igual que en el análisis de la pulpa completa (Parte A de este capítulo), se graficó el “índice de resistencia de enlace de Page” (ecuación 6.5 de la Parte A de este capítulo) en función del coeficiente de dispersión de luz para la pulpa control (C) y la tratada con 0,35 % de ozono (O) (**Figura 6.21**). Se observa un excelente ajuste para la relación lineal que establece esta ecuación aunque las pendientes y las ordenadas al origen de ambas curvas son notablemente diferentes. De la

extrapolación de la recta hasta la intersección con el eje “x”, que corresponde al nivel cero en el índice de tracción, se estimó el  $S_o$ .



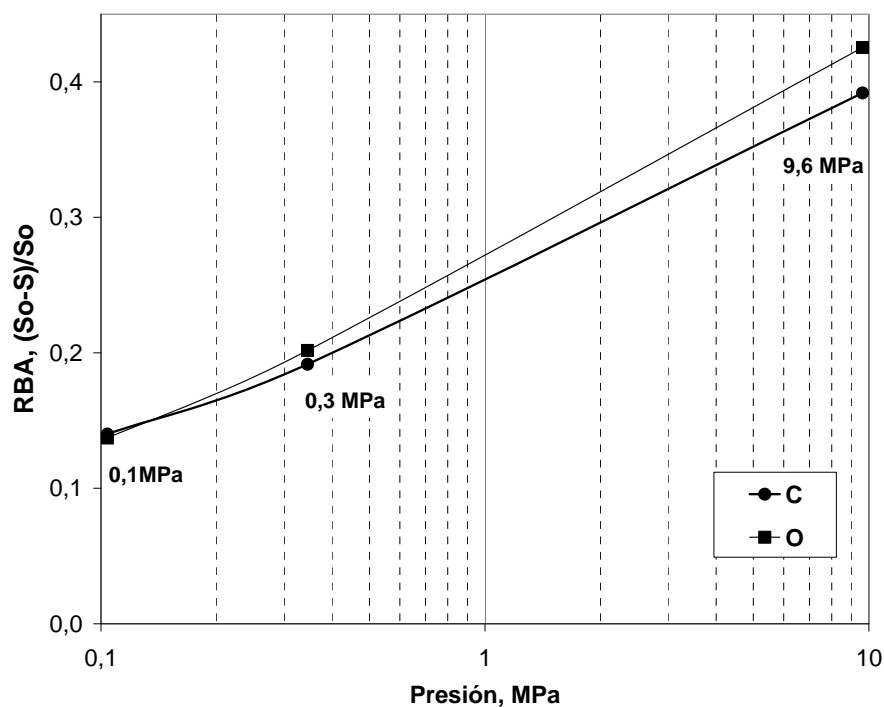
**Figura 6.21.** Índice de resistencia de enlace de Page en función del coeficiente de dispersión de luz para los tres niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35 % ozono (O). Se indican además las regresiones lineales obtenidas.

La **Tabla 6.17** muestra que la resistencia de enlace específico (b/k) resultó un 20 % mayor para la pulpa tratada con ozono.

**Tabla 6.17.** Ordenada al origen, pendiente y valor calculado de  $S_o$

Pulpa	Ordenada (b/k)	Pendiente (b/k) / $S_o$	$S_o$
C	127,67	4,6487	27,46
O	152,88	5,6504	27,06

Con los valores de  $S_o$ , puede calcularse RBA (área relativa unida) para cada presión. La **Figura 6.22** muestra que el RBA de la pulpa tratada resultó mayor al de la pulpa control.



**Figura 6.22.** Área relativa unida de las pulpas en función de la presión de prensado para los tres niveles de prensado en húmedo de las hojas: 0,1-9,6 MPa para la pulpa control (C) y la pulpa tratada con 0,35 % ozono (O) .

De esta manera, la resistencia del enlace expresada en la ecuación (6.6 de la Parte A de este capítulo) aumentó un 26% por acción del ozono a la presión estándar (0,34 MPa) debido principalmente al aumento en la resistencia específica de enlace, aunque también aumentó el área de enlace.

## 6.7. CONCLUSIONES PARCIALES PARTE B

El tratamiento con bajas cargas de ozono sobre la fracción fibrosa de una pulpa *kraft* de fibra larga no blanqueada obtenida a partir de papel tapa reciclado aumentó un 10% la resistencia a la tracción, no encontrándose cambios significativos en la resistencia a la compresión de columna corta (SCT).

El aumento en la resistencia a la tracción se debe principalmente al incremento en la resistencia específica de enlace, aunque también aumentó el área relativa de enlace. La resistencia del enlace aumentó un 26 % por acción del ozono.

El tratamiento con ozono produjo una mínima pérdida de material, lo que puede ser interesante para recuperar propiedades de papeles reciclados.

El efecto químico del ozono se refleja en la reducción del número *kappa*. Aunque parte de la disminución en el número *kappa* puede deberse a la pérdida de ácidos hexenurónicos.

La pequeña reducción en el valor de retención de agua puede indicar una pérdida de ácidos hexenurónicos o que la lignina oxidada se solubilizó.

A pesar de que no hubo aumento en el contenido de grupos ácidos y que hubo una baja disminución del número *kappa*, la resistencia del enlace aumentó. Esto puede deberse a que la delignificación fue principalmente superficial.

## 6.8. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 6

El tratamiento con bajas cargas de ozono mejora las propiedades mecánicas de las pulpas lignificadas *kraft* de coníferas recicladas pero disminuye la drenabilidad de las pulpas.

En el caso de la aplicación de ozono sobre la fracción fibrosa exclusivamente, se encontró una clara mejora de la resistencia específica de enlace principalmente debido a la disminución en el número *kappa* y reducción en el coeficiente de absorción de luz. Es de esperar una mayor delignificación en la superficie de las fibras en relación al interior de la pared por el efecto topoquímico del ozono.

El efecto selectivo favorable sobre la superficie de las fibras no se detecta cuando se aplica sobre la pulpa completa, en la cual el ozono actúa sobre fibras y finos. No obstante en ambos casos existe una mejora en la conformabilidad fibrosa indicada por un aumento en el área de enlace posiblemente debido a la delignificación.

La disminución en el N° *kappa* por acción del ozono en paralelo a una disminución en el contenido de lignina Klason, indica que el ozono delignifica las pulpas. Este comportamiento es contrario al observado por acción del sistema lacasa-mediador.

Parte de la reducción en el número *kappa* puede ser asignable a la reducción de ácidos hexénurónicos de reconocida sensibilidad frente al ozono.

La acción oxidativa del ozono no conduce a un crecimiento detectable en el contenido de grupos ácidos superficiales. Esto puede deberse a la pérdida de ácidos hexenurónicos y a que la lignina oxidada se solubiliza.

El tratamiento con ozono produce una mínima pérdida de material, lo que puede ser interesante para recuperar propiedades de papeles reciclados.