

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 003**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/00** (2006.01)

**D21C 9/08** (2006.01)

**D21C 9/10** (2006.01)

**D21C 9/153** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2014 PCT/FR2014/051460**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14199101**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2014 E 14734894 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3008240**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de pastas papeleras químicas mediante tratamiento con ozono en presencia de iones magnesio**

30 Prioridad:

**13.06.2013 FR 1355496**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.07.2018**

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS  
GEORGES CLAUDE (20.0%)**

**75 Quai d'Orsay**

**75007 Paris, FR;**

**ASSOCIATION DE GESTION DE L'ECOLE  
FRANCAISE DE PAPETERIE ET DES INDUSTRIES  
GRAPHIQUES (AGEFPI) (20.0%);**

**DEGREMONT FRANCE (20.0%);**

**XYLEM WATER SOLUTIONS HERFORD GMBH  
(20.0%) y**

**ARKEMA FRANCE (20.0%)**

72 Inventor/es:

**POUYET, FRÉDÉRIC;  
LACHENAL, DOMINIQUE y  
CHIRAT, CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 675 003 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de pastas papeleras químicas mediante tratamiento con ozono en presencia de iones magnesio

5 Campo técnico

La invención se refiere al tratamiento de pastas papeleras químicas, específicamente al blanqueo de pastas papeleras químicas, en particular de pastas kraft, a la sosa o al sulfito.

10 En el contexto de la presente invención, se ha demostrado que durante un procedimiento de tratamiento de pastas papeleras químicas que comprende un tratamiento con ozono seguido de una extracción alcalina, es posible reducir de forma significativa la despolimerización de la celulosa si la extracción alcalina se lleva a cabo en presencia de cationes magnesio ( $Mg^{2+}$ ).

15 Estado de la técnica anterior

Las pastas de papel denominadas químicas, o pastas papeleras químicas, se obtienen tras la cocción de la madera con reactivos que retiran la mayor parte de la lignina, como la sosa opcionalmente catalizada con quinonas (procedimiento con sosa que permite obtener las pastas a la sosa), la sosa combinada con sulfuro de sodio (procedimiento kraft que permite obtener las pastas kraft) o los bisulfitos (procedimiento al sulfito que permite obtener las pastas al sulfito).

20 En el procedimiento convencional de elaboración de las pastas papeleras químicas blanqueadas, una primera fase denominada deslignificación o preblanqueo consiste en eliminar aproximadamente la mitad de la lignina presente en la pasta. Esta operación, llevada a cabo habitualmente mediante tratamiento químico con oxígeno (O), va asociada de forma inherente a un blanqueo de la pasta, debido a la reducción de la lignina que es de color oscuro.

30 La fase siguiente, denominada blanqueo, consiste en eliminar completamente la lignina residual, de modo que solo quede la fracción denominada "hidratos de carbono" (celulosa y hemicelulosas) perfectamente blanca. Este tratamiento se basa en la oxidación de los ciclos fenólicos presentes en la lignina, los cuales, una vez convertidos en grupos  $-COOH$  hidrófilos, pueden ser eliminados mediante lavado en solución, ventajosamente en medio alcalino, lo que aumenta su solubilización.

35 Generalmente, el blanqueo de las pastas papeleras químicas se lleva a cabo mediante una sucesión de tratamientos, denominada secuencia de blanqueo, que emplea uno o varios oxidantes entre los cuales los más comunes son el dióxido de cloro o  $ClO_2$  (tratamiento denominado D), el oxígeno u  $O_2$  (tratamiento denominado O), y el agua oxigenada o peróxido de hidrógeno o  $H_2O_2$  (tratamiento denominado P).

40 Por ejemplo, el documento US 4 734 161 enseña un procedimiento de blanqueo en dos etapas, es decir, un tratamiento con peróxido de hidrógeno y un agente secuestrante de iones metálicos, seguido de una extracción realizada en presencia de peróxido de hidrógeno e hidróxido de magnesio.

45 Estos tratamientos oxidantes degradan la lignina residual, responsable principal del color de las pastas de papel tras la cocción, así como algunos otros cromóforos presentes en las pastas. Estos reactivos crean grupos carboxilo en la lignina y otros cromóforos, lo que los hace hidrófilos y conlleva la solubilización de los mismos en el agua del medio de reacción. No obstante, la solubilización solo es buena cuando el medio es alcalino, que es el caso de los tratamientos O y P. Por el contrario, cuando el oxidante solo es activo en medio ácido, que es el caso del dióxido de cloro (D), es necesario, por tanto, que a este tratamiento oxidante le siga un tratamiento alcalino efectuado con sosa (E), opcionalmente reforzado con un oxidante activo en medio alcalino (oxígeno y/o agua oxigenada) añadido en pequeña cantidad, de acuerdo con el tratamiento Eo o Ep, incluso Eop (las minúsculas indican el uso de pequeñas cantidades de oxidante en los tratamientos E).

55 Así, un procedimiento convencional de blanqueo podrá estar compuesto, por ejemplo, por la secuencia OODE(o Eo o Ep o Eop)DP, en la que:

- OO representa dos oxidaciones sucesivas con oxígeno en medio alcalino;
- D es una etapa de oxidación con dióxido de cloro en medio ácido;
- E es un tratamiento de extracción de los productos oxidados en presencia de sosa, cuyas variantes pueden consistir en añadir de nuevo oxígeno (Eo) y/o peróxido de hidrógeno (Ep) en pequeñas cantidades; y
- P es un tratamiento con agua oxigenada en medio alcalino.

65 Actualmente, más del 95 % de las pastas químicas son blanqueadas con una secuencia que contiene un oxidante clorado tal como el dióxido de cloro ( $ClO_2$ ), dicloro ( $Cl_2$ ), hipoclorito de sodio ( $NaClO$ ) o de calcio ( $Ca(ClO)_2$ ). Estos llevan a la formación de compuestos organoclorados que se encuentran en la mayor parte en los efluentes de blanqueo, aunque pueden contaminar también la pasta blanqueada. El impacto real de estos compuestos en las

proximidades de las fábricas y en la calidad de los papeles continúa debatiéndose desde hace varias décadas. No por ello deja de ser cierto que las industrias papeleras buscan reducir la formación de estos compuestos organoclorados por diferentes medios. Una de las soluciones más ampliamente extendida consiste en apostar, entre los agentes clorados, por el empleo del dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>), que produce muchos menos compuestos organoclorados que el dicloro o los hipocloritos. Por otra parte, no tiene ningún efecto degradante sobre la celulosa, a diferencia de los otros oxidantes clorados. Las pastas blanqueadas, por tanto, son de excelente calidad. No obstante, siempre se forman compuestos organoclorados. Un medio más radical sería reemplazar todos los reactivos clorados por otros oxidantes no clorados. El oxígeno (O) y el agua oxigenada (P) ya se usan considerablemente. Sin embargo, no tienen la capacidad de blanquear completamente las pastas kraft.

Desde 1992, el ozono (tratamiento denominado Z) se ha añadido a la lista de reactivos usados en el blanqueo. El ozono es un agente oxidante muy prometedor en este contexto en la medida en que su eficacia en la deslignificación es superior a la del dióxido de cloro, para una cantidad idéntica de reactivo aplicado.

Al igual que el dióxido de cloro (D), el ozono actúa en medio ácido. Así, al igual que para la deslignificación con dióxido de cloro, la deslignificación con ozono se debe combinar con una extracción alcalina (E) para que sea más completa. De esta forma, el procedimiento de deslignificación con ozono se denomina generalmente ZE, indicando que a la oxidación con ozono en medio ácido le sigue una extracción alcalina, ventajosamente en presencia de sosa. Cabe señalar que estas dos etapas pueden estar separadas por un lavado, realizado generalmente con agua, lo que contribuye a aumentar el pH de la reacción. En ausencia de lavado, el tratamiento se denomina entonces [ZE].

Por ejemplo, el documento WO 95/06773 describe un tratamiento ZE en el que la extracción alcalina que sigue al tratamiento con ozono se realiza, de forma convencional, con hidróxido de sodio.

Se ha de señalar que se puede poner en marcha un tratamiento con ozono aguas arriba del procedimiento de blanqueo en el caso de las pastas mecánicas, tal como es ilustrado por el documento WO 2010/046768. La adición de hidróxido de magnesio tras el tratamiento con ozono permite elevar el pH, con vistas a un blanqueo posterior.

En la práctica y hasta ahora, varias fábricas en todo el mundo emplean ozono en secuencias de blanqueo del tipo OOZEP, por ejemplo, para un reemplazo total de los reactivos clorados, o de tipo OOZDEP, por ejemplo, para un reemplazo parcial del dióxido de cloro.

Así, el documento US 5 346 588 propone un procedimiento de tratamiento de pasta papelera química que usa un tratamiento con ozono. Esta etapa viene seguida por una extracción en presencia de peróxido de hidrógeno, cuya acción nociva sobre la estructura de la celulosa es parcialmente eliminada por la adición de iones magnesio.

El inconveniente principal que perjudica hoy el desarrollo de este tipo de secuencia de blanqueo es la oxidación y la despolimerización de la celulosa que se produce a lo largo de la etapa con ozono y en los tratamientos alcalinos que le siguen. Así, el procedimiento de deslignificación con ozono ZE despolimeriza la celulosa de una forma significativa.

Se han buscado soluciones a este problema técnico conocido por el experto en la técnica.

Así, Chirat et al. (Paperi Ja Puu, vol 76, n° 6-7 páginas 417-422 (1994)) han propuesto intercalar, entre Z y E, una etapa reductora efectuada preferentemente con borohidruro sódico. En estas condiciones la mejora es notable. Sin embargo, el borohidruro sódico es un reactivo muy caro que excluye su aplicación industrial y, hasta hoy, no se ha propuesto ningún reactivo alternativo.

Otra solución consiste en realizar el tratamiento ZE en dos veces, según la secuencia ZEZE, repartiendo la carga de ozono entre los dos tratamientos Z (R.W. Allison, APPITA Journal, Vol. 36 n.º 1 páginas 42-46 (1982)). A pesar de una cierta mejora, la despolimerización de la celulosa sigue siendo importante en ausencia de una acción química que permita detener la despolimerización ocasionada por la ozonización seguida de una extracción alcalina.

La presente invención se integra, por tanto, en la búsqueda de soluciones técnicas que permitan impedir o disminuir la despolimerización de la celulosa de las pastas papeleras químicas observada durante el tratamiento de las mismas con la secuencia ZE.

#### Descripción de la invención

La presente invención se basa en la observación, por parte de los inventores, del hecho de que la degradación de la celulosa en este contexto se inicia, en efecto, durante el tratamiento con ozono aunque se intensifica en el medio alcalino.

Así y aunque en la técnica anterior toda la atención se centraba en la fase del tratamiento con ozono propiamente dicho, particularmente al intentar proteger la pasta contra los radicales libres, sin un éxito real, por otra parte, se ha

demostrado en el contexto de la presente invención que una intervención al nivel de la extracción alcalina (y, por tanto, posiblemente tras el tratamiento con ozono) permite obtener resultados satisfactorios.

5 Asimismo, la presente invención aporta una solución técnica concreta, esto es, la realización de la extracción alcalina en presencia de iones específicos, en este caso de cationes magnesio ( $Mg^{2+}$ ), ventajosamente con una concentración adecuada.

De acuerdo con esto y en la práctica, se propone añadir iones magnesio:

- 10
- a lo largo de la fase de tratamiento con ozono (Z), ventajosamente tras la adición de ozono; o
  - tras el tratamiento con ozono (Z) y antes de la adición de una solución alcalina, por ejemplo, de sosa, para la extracción alcalina (E); o
  - a la solución de lavado cuando la pasta es lavada entre el tratamiento con ozono y la extracción alcalina, o tras este lavado; o
- 15
- opcionalmente a lo largo de una fase de tratamiento con dióxido de cloro (D), ventajosamente tras la adición de dióxido de cloro, cuando esta se efectúa entre el tratamiento con ozono y la extracción alcalina.

Parece, por tanto, que la condición esencial es que la extracción alcalina (E) tenga lugar en presencia de iones magnesio ( $Mg^{2+}$ ). Teniendo en cuenta la tendencia a precipitar de los iones magnesio en medio alcalino, estos se introducen ventajosamente a pH neutro o ácido, aguas arriba de la extracción alcalina propiamente dicha. En la práctica, estos cationes no se añaden, por tanto, directamente a la solución de extracción alcalina, en general una solución de sosa, sino que ya están presentes en el medio de reacción cuando se añade esta.

20

En una de las realizaciones preferentes de la invención, los iones magnesio se añaden a la pasta antes de la adición de la solución alcalina a esta pasta, es decir, en un momento en el que el pH de la pasta es no alcalino o, dicho de otro modo, cuando el medio de reacción presenta un pH ácido (pH inferior a 7), incluso neutro (pH inferior o igual a 7). Esto permite evitar la formación de hidróxido de magnesio poco soluble, lo que podría perjudicar la buena distribución del magnesio en el medio. De forma ventajosa, los iones magnesio se añaden entre la etapa de tratamiento de la pasta con ozono y la etapa de extracción alcalina.

25

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de pasta papelera química que comprende un tratamiento de la pasta con ozono seguido de una extracción alcalina, en el que la extracción alcalina tiene lugar en presencia de iones magnesio ( $Mg^{2+}$ ) y en ausencia de peróxido de hidrógeno, estando presentes los iones magnesio en una cantidad de un 0,01 a un 0,5 % en peso con respecto al peso en seco de la pasta.

30

En el contexto de la invención, la expresión "procedimiento de tratamiento" se puede entender igualmente como "procedimiento de blanqueo".

35

El procedimiento de acuerdo con la invención está adaptado particularmente para el tratamiento de pastas papeleras químicas tales como, por ejemplo, las pastas a la sosa, las pastas kraft o las pastas al sulfito, ventajosamente las pastas kraft o al sulfito.

40

Las pastas papeleras químicas, que están destinadas a ser tratadas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, son pastas de maderas duras y blandas, así como las pastas de plantas anuales.

45

El procedimiento de acuerdo con la invención se define por al menos dos etapas específicas, es decir, una fase de ozonación y una fase de extracción alcalina, ventajosamente a la sosa, siendo la fase de extracción alcalina posterior a la fase de ozonación.

50 De acuerdo con una realización particular, a la fase de ozonación le sigue directamente la fase de extracción alcalina. En este caso, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende la secuencia [ZE].

Como alternativa, la fase de ozonación y la fase de extracción alcalina pueden estar separadas por un lavado, ventajosamente realizado con agua, procedente, por ejemplo, del lavado llevado a cabo tras las etapas de blanqueo complementarias posteriores, siendo el lavado a contracorriente una práctica común en el blanqueo de las pastas. En ese caso concreto, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende la secuencia ZE. De forma ventajosa, los iones magnesio se añaden entre el lavado y la etapa de extracción alcalina.

55

De acuerdo con una realización alternativa, se puede incluir otra etapa de tratamiento entre las fases de ozonación y de extracción alcalina, por ejemplo, un tratamiento con dióxido de cloro (D), opcionalmente seguido de un lavado. El procedimiento de acuerdo con la invención comprende, por tanto, la secuencia ZDE.

60

Ventajosamente, una etapa de tratamiento de los metales pesados, llevada a cabo a un pH ácido y en presencia de agentes acomplejantes tales como el EDTA, no se intercala entre la fase de ozonación y la fase de extracción alcalina. En otras palabras, no hay ventajosamente una adición de un agente acomplejante tal como el EDTA a lo largo del tratamiento con ozono o entre el tratamiento con ozono y la extracción alcalina.

65

Asimismo de modo preferente, el tratamiento de acuerdo con la invención presenta una secuencia más compleja, con tratamientos al menos dos fases aguas arriba y/o aguas abajo de estos.

5 Así y de manera convencional, el blanqueo de pastas papeleras químicas comienza con un tratamiento con oxígeno (O), incluso un doble tratamiento con oxígeno (OO). Este tratamiento se lleva a cabo ventajosamente en medio alcalino, a presión de oxígeno gas, a una temperatura de aproximadamente 100 °C. Este permite eliminar aproximadamente la mitad de la lignina de las pastas y causa un preblanqueo de las pastas.

10 En ese caso concreto, las dos etapas específicas del procedimiento de acuerdo con la invención, particularmente el tratamiento con ozono (Z), se llevan a cabo ventajosamente sobre una pasta denominada preblanqueada, tratada con O o con OO.

De forma preferente, la secuencia ZE de acuerdo con la invención se implementa ventajosamente sobre una pasta que presenta:

- 15
- un nivel de blancura superior o igual al 40 %, ventajosamente superior o igual al 50 %. El nivel de blancura se determina de acuerdo con la norma ISO 3688-197; y/o
  - un índice kappa inferior o igual a 15, ventajosamente inferior o igual a 10; Estos valores se han de comparar con el índice kappa de las pastas no blanqueadas que se sitúa en general entre 20 y 30. La norma usada para el índice kappa es la norma ISO 302-1981.
- 20

El procedimiento de blanqueo puede comprender además, aguas arriba o aguas abajo de la secuencia ZE prevista por la invención, uno o varios de los tratamientos siguientes, en un orden adecuado e implementado en las condiciones conocidas por el experto en la técnica:

- 25
- un tratamiento con dióxido de cloro (D), efectuado a pH ácido, a una temperatura ventajosamente comprendida entre 50 y 100 °C, durante un periodo ventajosamente comprendido entre 30 min y 3 h, con cantidades de dióxido de cloro ventajosamente comprendidas entre un 0,1 % y un 1 % en peso con respecto al peso en seco de la pasta, seguido o no de una extracción alcalina, por ejemplo a la sosa, realizada a una temperatura ventajosamente comprendida entre 50 °C y 100 °C; y/o
  - 30 - un tratamiento con oxígeno (O), efectuado a pH básico, a una presión de oxígeno ventajosamente comprendida entre 0,2 y 1 MPa, a una temperatura ventajosamente comprendida entre 80 y 110 °C y durante un periodo ventajosamente comprendido entre 30 min y 1 h; y/o
  - 35 - un tratamiento con peróxido de hidrógeno (P), efectuado a pH básico, a una temperatura ventajosamente comprendida entre 70 °C y 110 °C, con cantidades de peróxido de hidrógeno ventajosamente comprendidas entre un 0,3 % y un 3 % en peso con respecto al peso en seco de la pasta, durante un periodo ventajosamente comprendido entre 1 h y 3 h; y/o
  - 40 - un tratamiento mediante acidólisis (A) efectuado con un ácido mineral, ventajosamente ácido sulfúrico, a un pH ventajosamente comprendido entre 3 y 4, a una temperatura ventajosamente comprendida entre 80 y 100 °C, durante un periodo ventajosamente comprendido entre 2 y 4 h, y ventajosamente en presencia de un agente secuestrante de cationes metálicos como el EDTA.

Por consiguiente, la secuencia ZE prevista en la invención se integra ventajosamente en un procedimiento más complejo, por ejemplo, OAZEP, OOAPZE, OAZDEP, OZEDD...

45 De forma destacada, el efecto beneficioso de los iones magnesio sobre la despolimerización de la celulosa se observa independientemente del posicionamiento de la secuencia ZE y, por tanto, independientemente del estado de blanqueo inicial de la pasta tratada.

50 Tal como se ha indicado, la presente invención tiene por objeto proponer un procedimiento de blanqueo de pastas químicas que comprende una fase de ozonación seguida de una fase de extracción alcalina, preferentemente a la sosa, ZE, que sea menos degradante para la celulosa. Se ha demostrado de forma inesperada que cuando la fase E se efectúa en presencia de pequeñas cantidades de cationes magnesio, el procedimiento ZE produce pastas cuyo grado de polimerización de la celulosa aumenta de forma importante.

55 Aguas arriba del tratamiento ZE de acuerdo con la invención y, de forma ventajosa, la pasta se puede someter a un tratamiento ácido con calor tal como se ha descrito anteriormente, con el fin de eliminar, al menos parcialmente, los ácidos hexenurónicos que constituyen una impureza no deseada en las pastas químicas kraft de maderas duras, en la medida en que estos consumen los reactivos de blanqueo y son perjudiciales para la estabilidad de la blancura de la pasta. Tras este tratamiento ácido, la pasta se lava ventajosamente para eliminar los productos de degradación de los ácidos hexenurónicos. Sin embargo, si la reacción de ozonación tiene lugar con una consistencia elevada (definiéndose la consistencia como la relación másica entre la pasta y la mezcla pasta + agua), el paso de la consistencia de la etapa A, habitualmente comprendida entre un 5 y un 10 %, a la consistencia de la etapa Z, habitualmente comprendida entre un 30 y un 45 %, implica una eliminación de una gran parte del agua de la etapa A, lo que hace innecesaria una operación de lavado.

60

65

También es posible efectuar un tratamiento con dióxido de cloro (D) justo antes del tratamiento con ozono. La pasta se puede lavar entre las 2 etapas aunque este lavado no es obligatorio debido a la compatibilidad de los pH de estas 2 reacciones.

5 Con respecto a la fase de ozonación, esta se lleva a cabo de manera convencional. Ventajosamente se puede implementar en las condiciones siguientes:

- a pH ácido, ventajosamente comprendido entre 2 y 4, u opcionalmente comprendido entre 2 y 10, ventajosamente comprendido entre 4 y 8 cuando la ozonación se efectúa al final del tratamiento de blanqueo;
- 10 - a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C, ventajosamente entre 20 y 60 °C, por ejemplo 25 °C, u opcionalmente comprendida entre 60 °C y 80 °C, cuando la ozonación se efectúa al final del tratamiento de blanqueo;
- en un intervalo de consistencias comprendido entre un 1 y un 50 %, ventajosamente entre un 8 y un 12 % o entre un 30 y un 45 %, es decir, de media o alta consistencia;
- 15 - en presencia de una cantidad de ozono comprendida entre un 0,05 y un 2 % en peso de ozono, con respecto a la pasta seca, ventajosamente entre un 0,1 y un 1 %, por ejemplo, un 0,6 %.
- durante el periodo necesario para la adición y el consumo del ozono, normalmente de varios minutos, por ejemplo de 1 min a 2 h.

20 Por lo que se refiere a la extracción alcalina, esta se efectúa por definición a pH básico (superior a 7) en presencia de una base. De forma ventajosa, se trata de una base fuerte, aún más ventajosamente sosa o hidróxido de sodio (NaOH). La sosa puede estar combinada con otra base de la misma fuerza, por ejemplo, sulfuro de sodio. Esta última posibilidad puede ser ventajosa en una fábrica kraft ya que el reactivo de cocción es una mezcla de sosa y de sulfuro de sodio.

25 Las condiciones preferentes convencionales para la extracción alcalina son las siguientes:

- una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C, ventajosamente comprendida entre 70 °C y 100 °C;
- un intervalo de consistencias comprendido entre un 5 y un 30 %, ventajosamente entre un 8 y un 12 %;
- 30 - una cantidad de base, ventajosamente sosa, comprendida entre un 0,1 y un 5 % en peso con respecto a la pasta seca, preferentemente comprendida entre un 0,5 y un 2 %. Cabe señalar que la cantidad de base es la necesaria para alcanzar un pH alcalino. De hecho, esta cantidad es superior cuando no hay lavado antes de la extracción alcalina. En la práctica, el pH debe ser superior a 7, ventajosamente superior a 10, incluso más ventajosamente debe estar comprendido entre 11 y 12;
- 35 - durante un periodo de varios minutos, por ejemplo 5 min, a varias horas, por ejemplo 4 h, ventajosamente de 30 min a 2 h, por ejemplo 1 h.

De forma destacada, la ozonación y la extracción alcalina se llevan a cabo, por tanto, en condiciones convencionales.

40 Los iones magnesio (Mg<sup>2+</sup>) necesarios para la realización de la presente invención son suministrados ventajosamente en forma de sales de magnesio. Por "sal de magnesio" se entiende cualquier compuesto capaz de liberar cationes Mg<sup>++</sup> como, por ejemplo, el sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>), el carbonato de magnesio (MgCO<sub>3</sub>), el hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>), el óxido de magnesio (MgO o magnesia), el gluconato de magnesio (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>MgO<sub>14</sub>). Se pueden usar mezclas de estas sales.

Preferentemente, la cantidad de iones magnesio (Mg<sup>2+</sup>) con respecto al peso en seco de la pasta está controlada. De forma característica, esta es:

- 50 - superior o igual a un 0,01 %, ventajosamente superior o igual a un 0,02 %;
- inferior o igual a un 0,5 %, ventajosamente inferior o igual a un 0,1 %.

Así, en el contexto de la invención, se entiende por "pequeñas cantidades de iones magnesio" una proporción másica comprendida entre un 0,01 y un 0,5 %, ventajosamente comprendida entre un 0,02 y un 0,1 %.

55 En el caso en el que los cationes Mg<sup>++</sup> son suministrados en forma de compuestos alcalinos (por ejemplo, MgO y Mg(OH)<sub>2</sub>), la alcalinidad de la etapa E está asociada ventajosamente a la presencia de la base fuerte, ventajosamente NaOH, lo que implica que los cationes Mg<sup>++</sup> constituyen un aditivo añadido en pequeña cantidad.

60 Preferentemente, estos iones magnesio se añaden a la pasta en forma de sales de magnesio, ventajosamente mediante disolución de sus sales en una solución acuosa, opcionalmente agua, que presenta un pH ácido o neutro. Tal solución se puede preparar extemporáneamente y se puede añadir a la pasta. Como alternativa y cuando la pasta ya está en contacto con una solución, particularmente una solución de ozono, de lavado o una solución de dióxido de cloro, la sal de magnesio se puede añadir directamente a dicha solución.

65

5 Cabe señalar que en el campo de la fabricación de papel, el uso de iones magnesio para proteger la celulosa de la despolimerización ya se había recomendado durante una etapa de blanqueo con oxígeno (O) (FR 1 387 853). En esta etapa, llevada a cabo en medio alcalino en una solución de sosa, la celulosa se degrada debido a la presencia de oxígeno. En efecto, no se produce ninguna despolimerización de la celulosa en este medio alcalino siempre que el oxígeno no esté presente. Por el contrario, cuando se introduce oxígeno se observa una importante despolimerización de la celulosa, atenuada considerablemente cuando se añaden los cationes  $Mg^{2+}$  al medio. Se admite generalmente que los peróxidos, subproductos de la reacción del oxígeno con los constituyentes de la pasta son responsables, de hecho, de la despolimerización de la celulosa (The Ljungberg Textbook, Pulp Technology, KTH Stockholm Editor, 2004, Capítulo 27 página 11). Estos últimos se descompondrían en especies radicalarias muy oxidantes en medio alcalino, las cuales degradarían la celulosa. Esta descomposición sería catalizada por los cationes de los metales de transición, inhibidos por las sales de magnesio.

15 Asimismo, la adición de sales de magnesio es también habitual en los tratamientos de la pasta de papel química con peróxido de hidrógeno o agua oxigenada en medio alcalino (The Ljungberg Textbook, Pulp Technology, KTH Stockholm Editor, 2004, Capítulo 27 página 25). Más en general, es perfectamente conocido que las sales de magnesio son agentes estabilizantes del agua oxigenada.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la situación es completamente diferente ya que las sales de magnesio están presentes en una fase alcalina E, en la que no se añade ni oxígeno, ni agua oxigenada.

25 Así, según una realización ventajosa del procedimiento de tratamiento de acuerdo con la invención, la etapa de extracción alcalina se lleva a cabo en presencia de iones magnesio pero en ausencia de oxígeno y/o de peróxido de hidrógeno. En otras palabras, en la etapa de extracción alcalina realizada en el contexto de la invención, no hay adición de oxígeno ni de agua oxigenada. Más en general, y de forma ventajosa, la extracción alcalina de acuerdo con la invención está asociada al cambio a un pH alcalino y no a la acción oxidante de un agente oxidante, particularmente oxígeno y/o peróxido de hidrógeno.

30 En efecto, ya se ha propuesto efectuar una extracción alcalina, particularmente una secuencia de blanqueo convencional a base de base dióxido de cloro y no a base de ozono, con agentes alcalinos distintos a la sosa, como la magnesia ( $MgO$ ) o el hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ) (Pulp and Paper Canada, vol. 108, n° 7-8 páginas 41-47).

35 No obstante, se ha observado que la sustitución de la sosa por estos agentes alcalinos conducía a rendimientos de deslignificación y de blanqueo inferiores. En esas condiciones, las cantidades de magnesio usadas son mucho mayores que en la presente invención ya que se trata de sustituir a la sosa.

40 Así, y según una realización preferente, la extracción alcalina se lleva a cabo en presencia de iones magnesio, ventajosamente una sal de magnesio, aunque también en presencia de un agente alcalino fuerte, ventajosamente sosa ( $NaOH$ ) o una mezcla de sosa y sulfuro de sodio. De forma coherente, los iones magnesio, ventajosamente en forma de sales de magnesio, están presentes en pequeñas cantidades, preferentemente en una proporción másica superior o igual a un 0,01 %, incluso superior o igual a un 0,02 % e inferior o igual a un 0,5 %, incluso inferior o igual a un 0,1 %, incompatible con una función de agente alcalino.

45 Tal como se ha indicado, tras el procedimiento ZE de acuerdo con la invención, la pasta se puede someter a otras etapas de blanqueo que le permitan alcanzar la pureza y la blancura requeridas, en particular ventajosamente mediante el uso de peróxido de hidrógeno.

50 También es posible repetir la secuencia ZE específica de la invención, comprendiendo entonces el procedimiento, por ejemplo, la secuencia ZEZE o  $[ZE][ZE]$ . Ventajosamente, hay presentes cationes de magnesio en cada una de las fases de extracción E de tal procedimiento. Para asegurarse, es preferente introducirlos en cada repetición de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, por ejemplo, para la primera fase E y después para la segunda fase E, en el caso de 2 etapas ZE de acuerdo con la invención.

55 El interés de la invención reside en el hecho de que el procedimiento ZE, en sus diferentes formas de realización de acuerdo con la invención, conduce a una pasta cuya celulosa está menos despolimerizada que tras un procedimiento ZE no modificado (en ausencia de iones magnesio). El grado de polimerización de la celulosa se mide, por ejemplo, mediante viscosimetría siguiendo la norma ISO N° 5351/1-1981.

60 Por otro lado, el objeto de un procedimiento ZE aplicado a una pasta química es reducir su contenido de lignina residual, responsable de su coloración y, por tanto, aumentar su blancura. Es importante destacar que el procedimiento ZE de acuerdo con la invención, permite, para un rendimiento igual de deslignificación y de aumento de la blancura, obtener una pasta con un mejor grado de polimerización que tras un procedimiento ZE no modificado.

65 Así, se describe una pasta papelera que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Esta se caracteriza en particular por un grado de polimerización superior al de una pasta obtenida mediante un procedimiento por otra parte similar, pero en el que la etapa de extracción alcalina (E) se efectúa en ausencia de iones magnesio.

Ejemplos de realización

La invención y las ventajas que se derivan se entenderán mejor a partir de los ejemplos de realización siguientes. No obstante, estos no son en ningún caso limitativos.

5

EJEMPLO 1 (de acuerdo con la técnica anterior)

De forma conocida, se trata una pasta kraft de eucalipto en dos etapas sucesivas con oxígeno (OO) a fin de obtener una pasta blanqueada que presenta las características siguientes:

10

- tasa de lignina residual representada por el índice kappa: 10;
- blancura: 51,2 %;
- grado de polimerización (DP) de la celulosa: 1630.

15

El grado de polimerización de la celulosa se mide mediante viscosimetría siguiendo la norma ISO N° 5351/1-1981.

Tras una operación convencional denominada de desmenuzado, que consiste en abrir mecánicamente la estructura de la pasta para facilitar la reacción del ozono con las fibras, la pasta es tratada seguidamente con ozono (Z) de alta consistencia (40 %) a 25 °C, con una cantidad de ozono correspondiente a un 0,6 % en peso en seco de la pasta a pH 2,5, durante el tiempo necesario para la introducción del ozono (que reacciona instantáneamente), es decir, aproximadamente 3 minutos. Tras este tratamiento, la pasta se lava abundantemente con agua pura y después se trata con sosa (E) con un 10 % de consistencia, con una cantidad de sosa del 2 % con respecto a la pasta, a 70 °C durante 1 h. El pH de la pasta es, por tanto, superior a 11.

20

25

Tras este procedimiento ZE convencional, la pasta presenta las características siguientes:

- índice kappa: 6,1;
- blancura: 75,8 %;
- DP de la celulosa: 1203.

30

Parece que la deslignificación y el blanqueo que se producen a lo largo de este procedimiento van acompañados de un importante despolimerización de la celulosa.

EJEMPLO 2 (de acuerdo con la invención)

35

Se repite la misma secuencia que la descrita en el ejemplo 1 aunque esta vez añadiendo un 0,3 % en peso de MgSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O (es decir, aproximadamente un 0,03 % de Mg) con respecto al peso en seco de la pasta, tras el lavado y antes de la adición de la sosa, es decir, en un momento en el que el pH de la pasta no es aún alcalino.

40

Después del tratamiento mediante este procedimiento de acuerdo con la invención, la pasta presenta las características siguientes:

- índice kappa: 6,0;
- blancura: 75,7 %;
- DP de la celulosa: 1327.

45

Este ejemplo demuestra todas las ventajas de la invención la cual, manteniendo al mismo nivel los rendimientos de deslignificación y de aumento de la blancura del procedimiento ZE convencional, permite reducir de forma significativa la despolimerización de la celulosa.

50

EJEMPLO 3 (de acuerdo con la invención)

Se reproduce el mismo experimento que el descrito en el ejemplo 2 con la diferencia de que la cantidad de MgSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O es esta vez del 2 % (es decir, un 0,2 % de Mg) en peso con respecto al peso en seco de la pasta.

55

Tras este tratamiento, la pasta presenta las características siguientes:

- índice kappa: 6;
- blancura de la pasta: 73 %;
- DP de la celulosa: 1340.

60

En este ejemplo parece que el uso de cargas demasiado grandes de MgSO<sub>4</sub> tiende a reducir los rendimientos del procedimiento de deslignificación y de blanqueo para una mejora complementaria muy baja del DP de la celulosa.

65

EJEMPLO 4

5 Para ilustrar las ventajas del procedimiento ZE de acuerdo con la invención, en secuencias de blanqueo diferentes a la que se ha mostrado previamente, la misma pasta que la del ejemplo 1, que ya se ha tratado con OO, se trata en primer lugar mediante acidólisis (tratamiento A) a pH 3, durante 3 h a 90 °C, y en presencia de EDTA, un agente secuestrante convencional de cationes de metales de transición, a fin de retirar una parte de los ácidos hexenurónicos presentes.

10 A continuación, se trata en una etapa con peróxido de hidrógeno (P) con una consistencia del 10 %, con un 2 % de peróxido de hidrógeno, a 90 °C durante 2 h.

A la salida de esta secuencia, la pasta presenta las características siguientes:

- 15
- blancura: 68 %;
  - DP de la celulosa: 1328.

Asimismo, los análisis muestran que está casi desprovista de cationes de metales de transición, considerados perjudiciales en el blanqueo.

20 La pasta así preparada se somete al tratamiento ZE en las condiciones convencionales del ejemplo 1, es decir, en particular con un 0,6 % de ozono en peso con respecto al peso en seco de la pasta.

A la salida de este tratamiento OOAPZE, la pasta presenta las características siguientes:

- 25
- blancura: 84,8 %,
  - DP de la celulosa: 1165.

30 Se observa, por tanto, un aumento de la blancura de la pasta aunque una reducción del grado de polimerización de la celulosa.

Si, por el contrario, se introduce magnesio en las mismas condiciones que en el ejemplo 2 (un 0,3 % en peso de MgSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O, es decir, aproximadamente un 0,03 % de Mg con respecto al peso en seco de la pasta, tras el lavado y antes de la adición de la sosa), la pasta presenta las características siguientes:

- 35
- blancura: 84,8 %;
  - DP de la celulosa: 1250.

40 Así, para una blancura inalterada, se observa una degradación menor de la celulosa. Este ejemplo demuestra que el procedimiento ZE de acuerdo con la invención conserva todas sus ventajas cuando se posiciona más lejos en la secuencia de blanqueo y sobre una pasta ya purificada.

EJEMPLO 5

45 En otra realización de la invención, la pasta del ejemplo 1 es tratada con ozono tal como se indica en el ejemplo 1, y después, sin transición, se reduce la consistencia de la pasta a un 10 % mediante la solución de sosa y la extracción alcalina (E) se continúa en las condiciones del ejemplo 1.

Al final de este tratamiento [ZE], la pasta presenta las características siguientes:

- 50
- índice kappa: 6,4;
  - blancura: 74,2 %,
  - DP de la celulosa: 1140.

55 Este procedimiento, que ya no comprende la etapa de lavado entre Z y E, muestra un menor rendimiento que el ejemplo 1 (índice kappa superior y blancura inferior). La reducción del grado de polimerización de la celulosa sigue siendo muy importante.

60 Si el procedimiento se modifica de acuerdo con la invención, es decir, introduciendo la carga de MgSO<sub>4</sub> del ejemplo 2 en solución en agua (un 0,3 % en peso de MgSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O, es decir, aproximadamente un 0,03 % de Mg con respecto al peso en seco de la pasta), directamente tras la fase Z y antes de la adición de la solución de sosa, la pasta presenta las características siguientes:

- 65
- índice kappa: 6,5;
  - blancura: 74 %;
  - DP de la celulosa: 1260.

La mejora del grado de polimerización de la celulosa, proporcionada por la presencia de cationes de magnesio, es de nuevo importante en esta realización.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química que comprende un tratamiento de la pasta con ozono seguido de una extracción alcalina, en el que:
- la extracción alcalina tiene lugar en presencia de iones magnesio ( $Mg^{2+}$ ) y en ausencia de peróxido de hidrógeno;
  - los iones magnesio están presentes en una cantidad de un 0,01 a un 0,5 % en peso con respecto al peso en seco de la pasta.
- 10 2. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa de extracción alcalina se lleva a cabo en ausencia de oxígeno.
- 15 3. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los iones magnesio se presentan en forma de sales de magnesio, ventajosamente sulfato de magnesio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, gluconato de magnesio o mezclas de los mismos.
- 20 4. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los iones magnesio están presentes en una cantidad de un 0,02 a un 0,1 % en peso con respecto al peso en seco de la pasta.
- 25 5. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los iones magnesio se añaden a pH neutro o ácido, ventajosamente entre la etapa de tratamiento de la pasta con ozono y la etapa de extracción alcalina.
- 30 6. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se efectúa un lavado, ventajosamente con agua, entre la etapa de tratamiento de la pasta con ozono y la etapa de extracción alcalina.
- 35 7. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que los iones magnesio se añaden entre el lavado y la etapa de extracción alcalina.
8. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de extracción alcalina se lleva a cabo con una solución de sosa.
9. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la pasta química es pasta kraft o al sulfito.
- 40 10. Procedimiento de tratamiento de pasta papelera química de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende además, aguas arriba de la etapa de tratamiento con ozono o aguas abajo de la etapa de extracción alcalina, una o varias etapas de tratamiento de la pasta con peróxido de hidrógeno.