

20
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE Q



**CIENCIAS PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**"CARACTERIZACION DE LA CELULOSA
EN EL PAPEL RECICLADO"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A N :
VIOLETA BRAVO SEPULVEDA



MEXICO, D. F.

1997.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado :

Presidente
Vocal
Secretario
1er. Suplente
2do. Suplente

Prof. Flores Ramírez Helio
Prof. Medina Oropeza Jaime
Prof. Saldivar Guerra Enrique
Prof. Marambio Dennett Eduardo
Prof. Torres Barrera Rodolfo

Sitio donde se desarrollo el tema

Laboratorio de química orgánica (2F)
Facultad de Química

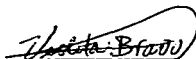
Asesor del tema

Dr. Helio Flores Ramírez



Sustentante

Violeta Bravo Sepúlveda



*La vida es una eterna despedida
Los amigos se dicen "Hasta luego"
porque internamente saben
que tal vez el destino
los aceche para impedir
su encuentro.....*

Israel Mena Zapeda

DEDICATORIA

A mis padres por darme el ser

A mi hermano Raúl por su valiosa ayuda sin importar el sacrificio

A mi hermana Lilia porque con esto abrimos las puertas a un nuevo mundo

A Pepito y a Rodrigo por la ternura que me inspiran, de la cual brota una gran motivación para mí

A mi tía Celo por ser una mujer diferente

Al amor de mi vida

AGRADECIMIENTOS

A *Dr. Helio Flores* por su ayuda, comprensión
y por ofrecerme un lugar donde aún se respira la química

A mi maestra *Consuelo Sandoval García* por demostrar que aún en
estos tiempos un profesor puede entregar gustosamente su tiempo para
auxiliar a los alumnos

A todos los que se consideran mis amigos y crean como yo que juntos
compartimos momentos únicos y excepcionales a lo largo de toda mi vida

Indice

CAPITULO 1	1
Introducción	
CAPITULO 2 ANTECEDENTES	3
Problemática de la producción y consumo en México	
Lignina y Hemicelulosa	
PROPIEDADES DE LA CELULOSA	
Estructura Molecular	
Propiedades Químicas y Físicas	
Características Físicas y Químicas de la Celulosa	
Reciclado	
CAPITULO 3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE RECICLADO	11
Proceso de escogido	
Preparación de la fibra o materia prima	
Batido o refinación	
Cargas y apresto	
Destintado	
Proceso de blanqueo	
FORMACIÓN Y SECADO DE LA HOJA	
Floculación	
Drenado y Succión	
COMPACTACIÓN DE LA HOJA HÚMEDA	
Prensado húmedo	
Calendrado	
Evaporación del agua en el proceso de secado	
Proceso de secado	
CAPITULO 4 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DURANTE EL PROCESO DE BLANQUEO	26
Degradación oxidativa y por producción	
CAPITULO 5 PARTE EXPERIMENTAL	31
Peso Molecular	
Método para degradar el papel	
CAPITULO 6 TRATAMIENTO DE RESIDUOS	35
CAPITULO 7 RESULTADOS Y CONCLUSIÓN	39
Resultados	
Análisis de resultados	
Conclusiones	
BIBLIOGRAFÍA	53

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El reciclar papel se ha convertido en una necesidad, ya que gracias a esto se pueden reutilizar los desperdicios y preservar los recursos naturales.

En términos generales, el reciclar papel involucra una recolección, procesar el papel para convertirlo en fibra utilizable por segunda vez y volverlo a utilizar.

El costo y la eficacia de la energía, material, agua, maquinaria, personal e inversión disminuye con el reciclaje de papel. Nuevas tecnologías han sido desarrolladas para controlar los desechos contaminantes que este proceso genera, así como también se ha mejorado la maquinaria logrando que estas produzcan papel reciclado de calidad competitiva con la de la fibra virgen.

El desechar papel no es algo que se produzca conscientemente como el hecho de fabricar algo, sino es el resultado del su uso del consumidor, el cual lo utiliza y después lo desecha completando así su proceso de duración, esto suele suceder en grandes poblaciones y en países desarrollados.

La recolección de papel de desperdicio se practica bastante en ciudades en donde hay una adecuada "mano de obra flotante" para recogerlo y en donde el tonelaje es lo suficientemente grande para que la operación sea económicamente provechosa.

Como material sobrante el papel de desperdicio sigue la ley de la oferta y la demanda. Cuando los precios para el papel de desperdicio son altos, más mano de obra flotante se verá atraída hacia la recolección de éste y esto dará como resultado que haya una cantidad de papel de desperdicio adicional al tonelaje que normalmente se recupera. Finalmente, el excedente originará una baja en los precios y las menores ganancias harán decaer las operaciones de recuperación de desperdicio con el resultado de que la mano de obra flotante buscará otro trabajo más remunerativo. Como se puede observar el consumo de papel es inelástico, por lo tanto un incremento en la demanda no indica que automáticamente vaya a crecer el abastecimiento del producto.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

PROBLEMÁTICA DE LA PRODUCCION Y CONSUMO EN MEXICO

En 1995, la producción de celulosa y pasta para papel tuvo un crecimiento del 52.2% en comparación con 1994, alcanzando una cifra de 421 mil toneladas, en tanto que las importaciones de las fibras vírgenes de todos tipos llegó a 383 mil toneladas, 2.8% menos que el año anterior.

En cuanto a la producción de papel, durante 1995 el volumen total fue de 3.5 millones de toneladas, equivalente a 6.5% más que el año anterior. No obstante las importaciones tuvieron un descenso de casi el 40% con un total de 644 mil toneladas.

De acuerdo a estimaciones de la Comisión Nacional de Planeación y Estadística de La Cámara Nacional de la Industria y Papel , se espera que para el año 2000 el consumo aparente de papel crecerá en 700 mil toneladas respecto de 1995. Por lo tanto para satisfacer la demanda interna de papel para el año 2000 será necesario el consumo de 4.6 millones de toneladas de materias primas fibrosas, lo que representa un incremento de 1.9 millón toneladas respecto de 1995.

Por los datos anteriores se puede observar que hay un crecimiento en la producción y ésta se debe principalmente a que han aumentado las exportaciones y han disminuido las importaciones. Para seguir cumpliendo con esta tendencia que favorece económicamente al país, y a la vez abarca la demanda a futuro, es claro que el país necesita cada día mayor consumo de fibras reciclables. La industria ha logrado que estas fibras reciclables representen hasta un 78.3% de la mezcla global para la fabricación del papel, logrando así un menor consumo de fibras vírgenes. Este porcentaje de fibras recicladas puede aumentar si se buscan las mejores condiciones del proceso. (datos proporcionados por la Cámara Nacional de la Celulosa y Papel)

OBJETIVO

El objetivo principal de esta tesis es encontrar experimentalmente las condiciones óptimas de temperatura, concentración de blanqueador y tiempo de retención para que la celulosa sufra una degradación mínima en la operación de blanqueo. Con el fin de encontrar cuál de estas tres variables degradan en mayor grado a la celulosa afectando directamente su peso molecular.

Logrando con esto proporcionar una alternativa para mejorar las condiciones de una parte del proceso de reciclado y por lo tanto a la producción para cubrir la demanda que el país exige.

Para hacer este estudio se trabajó conjuntamente con Kimberly -Clark de México S.A. de C.V. y la Facultad de Química de la U.N.A.M.

LIGNINA Y HEMICELULOSA

Las células de las plantas se distinguen de las células animales por la presencia de verdaderas paredes celulares que contienen polisacáridos como el material estructural de mayor importancia. La celulosa es el componente estructural de mayor interés en las paredes celulares de las plantas, donde se encuentra en forma de fibras largas y filamentosas (microfibrilas). Las microfibrilas de la celulosa en la célula de la madera se encuentran embebidas en una matriz compuesta principalmente de hemicelulosa y lignina.

Las microfibrilas en combinación con los restantes materiales de la matriz proporcionan la rigidez y la resistencia mecánica necesaria para la planta. En la madera las microfibrilas están embebidas en una matriz de polisacáridos y lignina amorfa.

HEMICELULOSAS

La celulosa de las paredes celulares de la planta están compuestas básicamente por una mezcla de polisacáridos denominados hemicelulosas. Las hemicelulosas son sustancias insolubles en agua, solubles en álcali, que se hidrolizan con mayor facilidad en ácidos que la celulosa, es un componente no fibroso, tienen propiedades adhesivas que no posee la celulosa y su grado de polimerización es de aproximadamente 150 ± 30 .⁽²⁻⁴⁾ Estructuralmente, las hemicelulosas difieren de la celulosa en que son ramificadas, no son cristalinas y tienen un peso molecular mucho más bajo.

La unidad predominante en las hemicelulosas es la xilosa, aunque con frecuencia están presentes unidades de mannososa en cantidades apreciables. En las cadenas originales de hemicelulosa, estas unidades de xilosa están realmente presentes en forma anhidra llamada anhidroxilosa (xilosa menos una molécula de agua). Además de estas existen pequeñas cantidades de unidades de glucosa, galactosa, arabinosa, y algunas veces unidades de ramnosa. La hemicelulosa también contiene unidades de ácido urónico.

Las fracciones de hemicelulosa que contienen unidades de xilosa y ácido urónico a menudo se llaman xilanas o más generalmente pentosanas. Otro tipo de hemicelulosa consisten, en gran número de unidades de mannososa unidas entre sí y a unidades de glucosa, estas fracciones son las glucomannanas, a la que generalmente se hace referencia como mannanas. Estas últimas hemicelulosas se encuentran en el tallo o tejido de apoyo de las plantas leñosas así como también están presentes las galactoglucomannanas y arabinogalactanas.⁽²⁻⁴⁾

Existen ciertas desventajas por la presencia de hemicelulosas. En el caso de ciertas pulpas blanqueadas, parece que las hemicelulosas son responsables por cierta pérdida de blancura durante el almacenamiento o envejecimiento de la pulpa blanqueada.

LIGNINA

Para el productor de papel, la lignina es el ingrediente indeseable de la madera que ocasiona la mayoría de los problemas que surgen durante la producción de pulpa. De no ser por la lignina no resultaría necesario aplicar reactivos agresivos alcalinos o ácidos para la deslignificación química de la madera a fin de obtener pulpa y productos de papel. ⁽³⁻⁵⁾

La lignina tiene un papel importante como relleno o sustancia cementante y para impartir rigidez al tejido leñoso. La lignina es el componente estructural que suministra a la madera sus propiedades únicas elásticas y de resistencia. ⁽⁶⁾

Es una macromolécula que tiene la función de unir las fibras de la celulosa y otros componentes logrando formar una estructura sólida.

Son insolubles en agua, ácidos minerales fuertes y en hidrocarburos, y solubles en soluciones alcalinas acuosas y en aminas.

En la madera, las ligninas existen probablemente como moléculas de polímeros de cadenas ramificadas que pueden constituir una red casi infinita, la cual, a su vez, puede estar entrelazada y / o combinada químicamente con las hemicelulosas u otros componentes de la madera diferentes de la lignina. Las ligninas aisladas son, en general, amorfas y no cristalinas, tienen un peso molecular promedio de 11000 y el grado de polimerización (GP) promedio es de 60 aproximadamente.

En general puede afirmarse que las ligninas de madera suave están formadas por un 85% a un 90% de unidades aromáticas de guayacilo, en tanto que las ligninas de madera dura se dividen por igual en unidades estructurales de guayacilo y siringilo. ⁽³⁻⁵⁾

en la que probablemente existen enlaces de hidrógeno. Esta estructura explica sus propiedades mecánicas y su resistencia a la ruptura. La celulosa muestra un cierto grado de cristalinidad debido a que las cadenas y micelas se disponen en una dirección paralela al eje de la fibra, dando lugar a una red cristalina con simetría monoclinica.

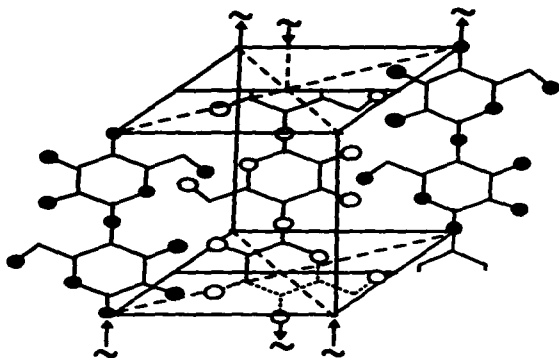


Fig. (2) Red cristalina de la celulosa

PROPIEDADES QUIMICAS Y FISICAS

La composición elemental es 44.4% de Carbono, 6.2% de Hidrógeno y 49.4% de Oxígeno. La fórmula molecular de la celulosa es expresada como $(C_6H_{10}O_5)_n$ (donde $n = 2,3, \dots$). El peso molecular de la glucosa es expresado como grado de polimerización. La fórmula para obtener el peso molecular de un polímero es la siguiente ^(6-a):

$$M_t = M_0 P + 18 = 162 P \text{ donde}$$

162 es una unidad de glucosa anhidra

M_t = peso molecular del polímero

P = es el grado de polimerización

M_0 = peso molecular de la unidad monomérica

$P = PM$ (viscosimetría) / M_0

La celulosa es una sustancia blanca fibrosa ⁽⁶⁾, así como también cabe mencionar que el color de la pulpa está altamente relacionado con la edad, qué tan expuesta haya estado y otras condiciones que haya sufrido la madera después de ser cortada. Tiene un peso específico de 1.4. Bajo condiciones normales de presión y temperatura (20°C) tiene una humedad relativa del 60%, y absorbe de 8-14% de agua, además de ser insoluble en agua fría y caliente, es insoluble en solventes orgánicos neutros, como gasolina, alcohol, benceno, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono pero se disuelve en ácido sulfúrico de 72 a 75%, en ácido clorhídrico al 44% y en ácido fosfórico al 85%, en el cual la degradación es menos notoria. La celulosa es un polímero de la glucosa y que por hidrólisis se descompone en monómero. Se hidroliza con ácido clorhídrico muy concentrado de 40% en forma parecida a la degradación del almidón:



Una hidrólisis menos energética produce celobiosa, celotriosa y celotetrosa. Las celulosa no son, sin embargo, homogéneas y de ellas puede aislarse la α y β celulosa.

Los grupos hidroxílicos libres de la celulosa ^(2-b) tienen una fuerte afinidad por los disolventes polares y pueden llegar a disolverse en ellos. Esto se manifiesta en el hinchado de la celulosa con agua. Cuando la celulosa está seca absorbe humedad del aire hasta llegar a un contenido de equilibrio, el que aumenta con el incremento ambiental de la humedad relativa. La humedad absorbida hincha la celulosa, pero no cambia su estructura cristalina, lo que indica que penetra por regiones accesibles en vez de hacerlo por regiones cristalinas de la microfibrila.

Durante el hinchado, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de celulosa se rompen y son sustituidos por enlaces de hidrógeno entre la molécula de celulosa y el agua. En general, en cuanto más elevada es la polaridad del líquido mayor es la hinchazón producida.

Con soluciones cáusticas al 18% y temperatura ambiente la celulosa se hincha y da lugar a un compuesto llamado alcalicelulosa que contiene en promedio una molécula de NaOH por cada unidad de celobiosa, así como también provocan una disminución en el peso molecular.

Su peso molecular parece encontrarse entre 300000 y 500000. (7)

Las reacciones de la celulosa son las apropiadas de los glúcidos. Los grupos aldehídicos, con excepción de los que se encuentran en los extremos de las cadenas, forman parte de los enlaces glucosídicos y, en consecuencia, hacen que la celulosa no tenga propiedades reductoras apreciables.

Por cada molécula de -D glucosa la celulosa tiene tres grupos hidróxilos libres en las posiciones 2,3 y 6, y son las posiciones en donde ocurren las reacciones.

La reactividad de la celulosa se debe principalmente a la estructura que adquiere en estado sólido. Casi todas las reacciones de la celulosa son heterogéneas .

Una reacción homogénea puede realizarse cuando la fibra pierde su estructura y se hincha lo suficiente como para que todas las moléculas de la celulosa reaccionen de manera simultánea, esto solo se puede lograr agregándole una solución que la disperse.

Las principales características químicas de la celulosa (8) se determinan por que los enlaces -glucosídicos que se encuentran entre las glucosas que forman las cadenas; tienen gran sensibilidad a los ataques hidrolíticos, y a la reactividad que poseen los grupos hidróxidos secundarios y el primario presentes en las unidades glucopiranosidas. Estos grupos hidróxidos están capacitados para llevar a cabo intercambios de oxidación y sustitución.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA CELULOSA RECICLADA

Las fibras recicladas presentan diferencias químicas y mecánicas con respecto a las fibras de pulpa virgen, ya que éstas poseen sustancias contaminantes y sufren cambios a través de todo el proceso de reciclado.

Una fibra reciclada presenta menor resistencia, menor volumen específico y una disminución en su superficie.

A nivel industrial la fibra reciclada ha dividido al papel de reuso en tres grados principalmente, los cuales se basan en el grado de contaminación que presenta la celulosa. Los grados mínimos de calidad del papel son los que cuentan con alto contenido de pasta mecánica o de pulpa kraft sin blanquear. Un ejemplo de éste es el papel corrugado y el cartón los cuales tienen un precio muy bajo ya que está altamente contaminado, tiene poco brillo y requeriría de un proceso muy complicado para poderle dar una buena calidad y blanquearlo.

El de mediana calidad con bajo contenido de pasta mecánica o pulpa kraft cruda, se destinta y se blanquea ya que requiere de especificaciones mucho más rigurosas y por lo tanto es necesario evaluarlas constantemente, tanto en las operaciones de escogido como a través de todo el proceso.

El grado más alto de calidad es uno denominado "sustituyente directo de la pulpa virgen" el cual no tiene un alto grado en brillo, sin embargo está hecho de fibras muy fuertes, está limpio y requiere de un proceso muy pequeño de remoción de contaminantes, un ejemplo son los desperdicios industriales sin imprimir.

La resistencia, limpieza, blancura y el tamaño de fibra del producto final que se va a elaborar a partir de uno o más tipos de papel de desperdicio, definirán la calidad y para que puede ser utilizada nuevamente. El valor del papel de reuso es directamente proporcional a la cantidad que se va a agregar de celulosa virgen debido a los gastos-económicos que dicha sustitución de celulosa virgen amerite.⁽¹⁾

CAPITULO 3

DESCRIPCION DEL PROCESO DE RECICLADO

El proceso de reciclado de papel empieza con la operación de selección de la materia prima, actividad que se denomina como el proceso de " Escogido del Papel" de desperdicio ⁽¹⁾, el cual se puede realizar de dos formas :

- 1) Las grandes compañías tienen operaciones de escogido ya que este proceso requiere de maquinaria pesada.
- 2) Los pequeños comercios simplemente hacen atados de papeles mezclados, como periódicos, cajas viejas de cartón corrugado y revistas que los facilitan a comercios más grandes en calidad de materia prima para realizar el proceso de escogido.

PROCESO DE ESCOGIDO

Las plantas de escogido ⁽¹⁾ están constituidas por varios pisos, a donde se envía el papel por medio de bandas transportadoras o se sube por elevadores. En estos departamentos de escogido se abren las pacas, bolsas o atados, y el papel suelto se coloca nuevamente sobre bandas móviles que atraviesan el departamento. Conforme las bandas llevan el desperdicio a través del departamento, los escogedores, estacionados a determinados intervalos a lo largo de la banda, separan la calidad específica de papel que están recolectando y la dejan caer en un recipiente apropiado separándolo de los materiales contaminados que pueden inutilizar el papel de desperdicio.

El papel de desperdicio se clasifica en los siguientes tipos : blancos duros, manilas, "ledgers", krafts, blancos suaves, tarjetas tabuladoras y otras calidades específicas.

PREPARACIÓN DE LA FIBRA O MATERIA PRIMA

Desintegración de la pulpa. ⁽⁷⁾ Las hojas de desperdicio de papel se desintegran en agua para formar una papilla que se pueda bombear en forma continua hacia los procesos siguientes. Esto se logra separando las fibras individualmente, de

manera que no se agrupen o se aglomeren formando flóculos o bolas de pasta, así como también logrando una consistencia del 4 al 6 por ciento de sólidos. Esta operación se realiza de modo que las fibras no sufran casi alteraciones y esto se logra cuando son sencillamente dispersadas en agua.

El siguiente paso es la *Desfibración del Papel*, el cual se lleva a cabo después de la desintegración inicial, para asegurarse de que los haces de fibra, los trozos de pulpa de hoja, los nudos, o los flóculos que hayan escapado del tratamiento inicial, sean separados por completo en fibras individuales. La pasta o material fibroso para la fabricación de papel y del cartón se prepara desmenuzándola en forma de papilla clara hasta lograr una consistencia muy baja aproximadamente del 2 al 3 por ciento, la cual es transportada, medida y sometida a tratamiento mecánico antes de entregarla a la máquina productora de papel. El tratamiento mecánico de las fibras es esencial para la mayor parte de las clases de papel, porque ayuda a establecer el curso del sistema durante la formación real de la hoja, a su desecación, a determinar la resistencia y otras propiedades físicas del producto final.

Para preparar la papilla mencionada anteriormente se deben seguir las siguientes operaciones: desintegración de la pulpa en agua, refinación o batido, relleno, apresto y coloración

Batido o refinación. La operación del batido o refinación puede definirse como el tratamiento mecánico que se aplica a la pulpa en presencia de agua, y consiste en hacerla pasar en forma de suspensión de fibras de pulpa a través de un espacio relativamente angosto entre un rotor giratorio y un estacionario, ambos provistos de barras o cuchillas alineadas.

Los efectos del batido en las propiedades físicas de la hoja acabada de papel dependen primordialmente de la morfología de las fibra, la cantidad y distribución de los constituyentes químicos de las fibras de la pulpa, de la forma tamaño y distribución y características físicas de las fibras de la pulpa pero también de la consistencia y temperatura de la pasta, de la presión y velocidad del cilindro, de la anchura de las cuchillas, del pH de la pasta y de la concentración de diversos iones, especialmente de los cationes.

El batido acrecienta la superficie de la pulpa, así como la resistencia de explosión, la formación de la hoja, la flexibilidad de las fibras y disminuye su longitud.

Los componentes celulósicos y hemicelulósicos de la pulpa se esponjan y se gelatinizan y con ello aumenta la cantidad de agua ligada a las fibras, de esta

manera se explica porque las pulpas que contienen elevado porcentaje de hemicelulosa se baten rápidamente, y producen hojas resistentes y densas. Mientras que si es elevado el contenido de lignina es más difícil el batido de la pulpa.

Las hemicelulosas altamente hidrofílicas, que existen en los espacios que hay entre los filamentos celulósicos, son la causa de que la fibra atraiga al agua, se hinche y se vuelva plástica. Por el contrario a la lignina hay que eliminarla para que el batido sea más fácil.

Se cree que en el batido las fibras sufren alteraciones puramente físicas ; las paredes de la fibra se aflojan y se agrietan, la estructura de la fibra se aclara. Con el batido aumenta la densidad de la hoja y la resistencia a la tensión, a la explosión y al doblado, y disminuye la opacidad, la brillantez, la extensibilidad y la resistencia al desgarro. Aunque también el efecto puede ser negativo, como la reducción en la fuerza de separación.

El papel hecho con fibras no batidas tiene poca resistencia, es poroso, carece de buena unión, a la vez que su formación es mala, en tanto que el papel hecho con pulpa batida y refinada es fuerte, denso y presenta buena formación.

Hay tres propiedades principales que se controlan por el batido y la refinación de la pasta. Estas son : 1) la resistencia 2) la formación de la hoja, es decir la uniformidad en la distribución de la fibra, y 3) las propiedades relacionadas con la densidad.

Las propiedades de resistencia a la tensión, a la ruptura y al doblaje mejoran gracias al batido y a la refinación hasta llegar a un máximo. Un tratamiento prolongado, después de dicho máximo produce poco efecto, y con frecuencia trae consigo una reducción en la resistencia. Las propiedades más importantes de la fibra que controlan su resistencia son quizá la superficie específica, la flexibilidad y en algunos casos, la eliminación de la pared primaria; estas son las propiedades de las fibras que ocasionan la unión entre ellas. Por lo general, la reducción en resistencias después de un batido prolongado se atribuye a una disminución en el largo de la fibra. La resistencia al rasgado es una excepción ; en ocasiones aumenta ligeramente durante las primeras etapas del batido, pero el efecto principal consiste en una caída regular de la resistencia al rasgado que se determina casi totalmente por el largo de la fibra. Otras propiedades mecánicas tales como las propiedades de flujo bajo una carga, la resistencia dinámica a la tensión, y la rigidez, todas resultan afectadas por el batido y refinación, estos deben realizarse de tal manera que se produzca el fibrilado máximo, tanto interno como externo, y minimizar la reducción en el largo de la fibra.

El efecto del batido y la refinación en relación al drenado de agua puede manifestarse por el aumento en la superficie específica de la hoja produciendo un ritmo de drenado más lento, y por lo tanto mayor será la resistencia de la hoja.

Efecto de temperatura: se encontró después de varios estudios que la velocidad de batido aumenta con temperaturas bajas obteniendo así un bajo contenido de drenado, una mayor resistencia y un menor tiempo de batido. La elevación de la temperatura de una pulpa bien batida parece flocular las fibrillas.

Es un hecho conocido que la cantidad de batido está directamente relacionada con la cantidad de trabajo efectuado sobre las fibras.

Cargas. Se agregan como papilla durante la preparación de la pasta y sirve para crear o mejorar ciertas propiedades específicas de las hojas. Las cargas son en general, densas, bastante blancas, polvos de grano fino que tiene más elevado índice de refracción que la celulosa y son insolubles en el agua.

La adición de cargas a las hojas acrecienta su brillantez, volumen, flexibilidad, suavidad y peso. Las cargas mejoran las cualidades impresoras de la hoja al aumentar su lisura, uniformidad de superficie y receptividad para la tinta. Una hoja con carga es más flexible, tiene menos tendencia a rizarse y arde más lentamente. Los principales inconvenientes de las cargas es que disminuyen algo el apresto y quitan resistencia a las hojas. Los revestimientos y cargas más comunes son: sulfato de zinc, carbonato y sulfato de calcio, sulfato de bario y silicato de sodio y sulfato de aluminio.

Apresto. El papel aprestado presenta resistencia a absorber los líquidos, que pueden humedecerla especialmente el agua. El papel sin apresto absorbe fácilmente los líquidos. Los tipos de aprestos más utilizados son : colofonia, diversos hidrocarburos y ceras naturales, almidones, silicato de sodio, cola, caseína, resinas sintéticas y látex de caucho.

La colofonia es uno de los agentes de apresto más usados. La pasta de colofonia se diluye con fuerte agitación en agua caliente para hacer un líquido que tenga aproximadamente 3% de sólidos. Esta solución se agrega al material simultáneamente con sulfato de aluminio, que precipita la colofonia en forma de partículas muy pequeñas sobre las fibras . El pH después de la adición del apresto y del alumbre, debe ser de 5 a 5.5. En los sistemas de alto pH se usa el aluminato de sodio para precipitar la colofonia. Las fibras que se comportan como

si fueran partículas cargadas negativamente mantienen una capa de partículas de hidróxido de aluminio con carga contraria, lo que a su vez permite que la colofonia se comporte como si tuviera carga negativa.

El mecanismo por el que el apresto en una hoja de papel impide la penetración del agua refleja la dificultad con que el agua logra humedecer las partículas de colofonia adheridas a las fibras. El menisco formado de partícula a partícula de colofonia impide la hidratación de las fibras y que el agua fluya por capilaridad entre aquellas.

Destinado éste proceso está sujeto a una multitud de variables, dependiendo de las materias primas, del equipo, de las condiciones de operación y de los requerimientos del proceso.

El primer paso es el proceso de cocción, en el cual los factores más importantes que se deben considerar son la consistencia de papel, temperatura, presión del equipo y la selección y duración del ciclo de cocción.

La cocción se realiza a baja densidad cuando es para papel de desperdicio (de 5% a 8% de consistencia). Se selecciona la temperatura y la consistencia de acuerdo con la naturaleza de la pasta. Los tipos de hervidores empleados son los que su funcionamiento se basa en la cantidad de carga, agitación vigorosa con acentuada acción de corte, descargas rápidas y equipados a modo de no sufrir daños u obstrucciones con objetos tales como cordones, mecates y pedacería de hierro o chatarra.

La temperatura, por lo general se mantiene de 100 a 160 °F (38 a 71 °C) , para papeles con alto contenido de pasta mecánica, y de 160 a 212 °F (71 a 100 °C) para ledgers y papeles de desperdicio con contenidos relativamente bajos de pasta mecánica.

La presión es la atmosférica, y el equipo generalmente no se diseña para operar a presión ya que estos solo se utilizarían para papeles con resistencia húmeda.

El ciclo de cocción varía dependiendo del equipo, del papel de desperdicio, de los reactivos y de la calidad final del producto. Dicho ciclo cae en el rango de 45 min a varias horas de cocción intermitente.

Es importante tomar en cuenta la cantidad de reactivo que se va a utilizar así como también la consistencia de la pasta. En general, a alta consistencia se necesita menos reactivo. Algunos tipos de desperdicio especialmente los que tienen poca cantidad de tinta, barnices y lacas se desentintan eficientemente con dosificaciones relativamente pequeñas de reactivos. Otros, tienen tintas o recubrimientos que se desintegran y dispersan sólo con dosificaciones altas de

reactivos, y la temperatura debe ser lo más alta posible, dentro del rango permitido.

La selección del reactivo depende generalmente de la naturaleza del desperdicio ya que los reactivos deben ser capaces de convertir el papel de desperdicio, con el equipo y condiciones de operación disponibles, en pulpa desentintada de calidad aceptable. El reactivo más importante para el destintado es la sosa cáustica, ya que se utiliza en casi la mitad de las fabricas. Las fabricas restantes, utilizan una mezcla de sosa cáustica y carbonato de sodio, quedando solo una cuarta parte restante que utilizan otros tipos de reactivos.

Otra variable de este proceso la cual tiene gran importancia es el uso de rellenos minerales para ayudar a la separación de la tinta, estos rellenos son útiles solo a determinadas condiciones. Ya que por ejemplo la mayoría de los papeles de libros y revistas contienen cantidades substanciales de cargas minerales y rellenos, y dado que el desperdicio de papel ledger contienen algo de papeles recubiertos con alto contenido mineral, es difícil determinar si estas sustancias minerales ya presentes en la pasta enmascaran el efecto de las cantidades extra de relleno mineral agregado con el propósito de ayudar a la separación de la tinta. Sin embargo hay que tomar en cuenta que los rellenos minerales son algunas veces efectivos para estabilizar las dispersiones coloidales, y al parecer es probable que tengan algún efecto en el destintado. Algunos ejemplos de rellenos minerales es la bentonita que sirve en el destintado.

El PROCESO DE BLANQUEO es un proceso de purificación, ya que mediante éste se pueden remover los residuos químicos. Los agentes de blanqueo utilizados son materiales que proporcionan brillo y blancura al papel según sea necesario. Así como también es importante mencionar que todo proceso de blanqueo está basado en un sistema de oxidación ó de reducción aunque también puede tomar a ambos para lograr un proceso más eficiente. Para poder considerar que un blanqueador es el adecuado, es necesario que cumpla con el objetivo de convertir a los productores de color que son los cromóforos, a entidades relativamente incoloras.

Debido a los estudios se ha concluido que el mejor sistema es el de Peróxido de Hidrógeno e Hidrosulfito de Sodio, los cuales se llevan a cabo por un proceso de dos etapas consecutivas.

Al estudiar el proceso de oxidación por medio del **Peróxido de Hidrógeno**,⁽¹⁰⁾ podemos mencionar las ventajas más importantes: no es un gran contaminante, logra darle a la pulpa un alto grado de brillo, fortaleza y estabilidad, es fácil de adquirir, es muy manejable, siendo muy eficiente porque rompe la estructura cromófora de la ortoquinona en las ligninas.

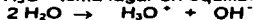
En condiciones alcalinas (6) la pulpa adquiere un color negro. Sin embargo en combinación de las condiciones alcalinas con el Peróxido de Hidrógeno se logra un mejor blanqueo debido a que rompe algunos de los componentes de fenil propano en la lignina, esto destruye a los cromóforos y previene a la regeneración de el color.

La cantidad de peróxido empleado (11-a) depende del tipo de pulpa que se va a blanquear, de la cantidad de brillo que se va a requerir, de la consistencia, del tiempo de retención y de la temperatura. Este proceso se lleva a cabo a las condiciones de 1 a 2 % de peróxido de hidrógeno, 3 a 6 % de silicato de sodio, de 1.5 a 3 % de hidróxido de sodio, de 30 a 60 °C por un tiempo de retención de 30 a 90 min. y una consistencia del 12 al 20 % en peso.

La razón por la que la reacción (12-a) se lleva a cabo es debido a que el peróxido se descompone tanto en oxígeno como en agua. En este método de blanqueo, el ión activo es el perhidroxilo HOO^- se forma con la siguiente reacción:



Durante la disociación con H_3O^+ toma lugar en equilibrio con el OH^-



De esta forma el incremento de la concentración de OH^- induce el decremento de los iones H_3O^+ y consecuentemente el aumento de un ión activo HOO^- . Esto indica que durante el blanqueo con H_2O_2 debe ser más rápido, si la solución se encuentra a pH altos ya que con esto se favorece el equilibrio y se acelera la descomposición del ion perhidroxilo.

El silicato de sodio es usado para darle pH alcalino a la solución de blanqueo, tienen una acción buffer y minimizan la descomposición catalítica de los metales pesados del peróxido de sodio. Esto se logra porque este hace que se produzcan silicatos de de metales pesados los cuales son insolubles o mediante la adsorción de estos metales en silicatos de calcio y magnesio. Algunos de los metales presentes son: hierro, manganeso y cobre los cuales catalizan la descomposición y provocan un gasto de peróxido de hidrógeno, la reacción es la siguiente:



El origen de estos metales puede ser de la madera, del agua en el proceso de lavado ó del equipo utilizado durante el proceso.

La cantidad de quelante necesario está en función de la cantidad de metales presentes.

Después de realizar la solución blanqueadora se debe estabilizar reduciendo el pH a un intervalo de 5 a 6. Esto evita que la pulpa adquiera un color negro y que pierda brillo. El pH puede ser disminuido con ácido sulfúrico ó dióxido de azufre. Cuando se utiliza el dióxido de azufre el residuo de peróxido de azufre es destruido de acuerdo con la siguiente reacción:



La destrucción del peróxido de hidrógeno ⁽¹³⁾ es importante cuando al terminar este proceso sigue inmediatamente el proceso de blanqueo con hidrosulfito de sodio.

El peróxido reacciona rápidamente con los óxidos del hidrosulfito de sodio.

En el proceso de reducción de *Hidrosulfito de Sodio* ⁽¹⁴⁾ se utiliza para darle un blanqueo adicional a la pulpa. Este proceso presenta las siguientes ventajas :

El proceso de blanqueo es más efectivo a bajas consistencias y por lo tanto este proceso puede llevarse a cabo en un equipo muy sencillo.

El tener una operación de mezclado uniforme es también muy importante

La reducción de varios compuestos orgánicos con hidrosulfito es reversible. Bajo condiciones apropiadas el oxígeno disuelto puede reaccionar con la estructura orgánica reducida y oxidarla por lo tanto es muy importante excluirla. La pulpa blanqueada contiene una mezcla de bisulfito de sodio y sulfito de sodio, los cuales consumen oxígeno y protegen a la pulpa de una reversión de reacción. Pero si llega a tener un largo periodo de exposición al aire la protección se puede agotar y el oxígeno disuelto puede reaccionar con la pulpa.

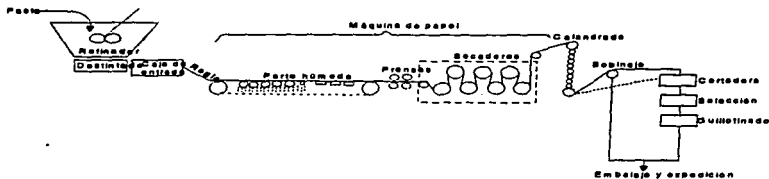
Este proceso ⁽¹¹⁻¹³⁾ se lleva a cabo a las condiciones de 1 a 2% en peso de pulpa, a una temperatura de 60 a 90 °C y un tiempo de retención que va de 20 a 90 min.

FORMACIÓN Y SECADO DE LA HOJA

Todos los pasos que se involucran en el proceso de la preparación de la papilla ^(4b) se efectúan con el objeto de darle formación y secado a la hoja. Este proceso consta de los siguientes pasos:

1. Sedimentación de las fibras en forma de una lámina húmeda.
2. Eliminación de una parte del agua de la lámina de fibras mediante presión húmeda, con lo cual se aprietan las fibras y adquieren mayor compactación.
3. Eliminación progresiva del agua sobrante por medio del calor.

La máquina utilizada para la formación de la hoja es la Fourdrinier Fig (3).



Esta máquina empieza con la caja de entrada en donde se lleva a cabo principalmente dos procesos;

- 1) La estabilización del flujo.
- 2) El proceso de defloculación.

FLOCULACIÓN

La calidad de la hoja ya formada se ve afectada en forma directa por la presencia de floculos de fibras no dispersadas. ⁽⁹⁾

Existen muchos factores que afectan el floculado de las fibras de la pulpa como :

-Las características de las fibras: el largo, la flexibilidad, y el estado de superficie.
-Las variables hidrodinámicas: la viscosidad del medio, la cantidad de turbulencia, la velocidad de corte y el tiempo.

Esto se explica debido a que el sistema en la máquina de papel se caracteriza por una elevada turbulencia y unas fuerzas de corte orientadas, en general todas ellas mayores que las fuerzas coloidales potenciales entre las fibras. Por lo tanto podemos definir que para controlar la formación de floculos de fibra no solo se necesita que intervengan los efectos de atracción o de repulsión coloidal sino que también los floculos de las fibras estén en un estado de equilibrio dinámico con el entretrejo físico de las fibras , las fuerzas químicas de cohesión, la turbulencia perturbadora y las fuerzas de corte.

-Consistencia

La consistencia de la papilla tiene un efecto notable en la uniformidad de dispersión de las fibras. Una consistencia elevada aumenta la floculación, al aumentar el número de colisiones de fibra a fibra y el número promedio de contactos de fibra por fibra, produciendo un papel sin uniformidad o desordenado. Con consistencias muy bajas, las fibras están generalmente aisladas entre si, y actúan en forma independiente, excepto cuando se producen colisiones ocasionales. Estas consistencias bajas son muy útiles para evitar por completo la formación de floculos aunque para la industria no es muy práctico.

-Efectos químicos, tales como la presencia de aditivos.

Los productos químicos de naturaleza iónica pueden aumentar o reducir la floculación de las fibras de acuerdo con la manera en que cambia el equilibrio de las cargas eléctricas sobre la superficie de las fibras y causan así, la mutua atracción o repulsión electrostática.

La retención de la pasta fina celulósica en la tela metálica es importante porque aumenta la densidad y resistencia del papel y mejora el sistema de agua blanca. El objetivo de retener está pasta es el de flocular o coflocular con las fibras más grandes, para aumentar su tamaño efectivo. De esta manera, aún cuando la floculación de las fibras es indeseable para lograr una mejor formación, la floculación de los finos es deseable desde el punto de vista del aumento en la retención. Los finos de la celulosa pasarán por la hoja, a menos de que entren en contacto con una fibra y puedan mantenerse sobre la superficie de la misma. Así es como en el proceso de filtrado cada capa de fibra captura una parte de las partículas finas. El número real de partículas capturados depende de varios

factores como: el número de colisiones entre partícula y fibra o de la velocidad de difusión de las partículas. Las que no son capturadas por una capa pasan a otra más baja, aumentando la posibilidad de captura por parte de capas inferiores. De esta manera se obtiene un filtrado controlado por difusión mediante el cual se logra una distribución de la concentración de finos que aumenta al máximo en el lado de la tela de la hoja.

La floculación es deseable también en la recuperación de fibras presentes en la agua blanca. Esta agua oscura de la tela metálica durante el proceso de succión y contiene una pequeña cantidad de fibras perdidas a través de la malla, almidón, derivados de la colofonia, resinas resistentes a la humedad, materiales colorantes y agentes reguladores como los rellenos. El alumbre o los polímeros sintéticos se agregan a veces al agua blanca para ayudar a la floculación de las fibras antes de que pasen a un recuperador por flotación.

Antes de comenzar el proceso de filtrado se trata de unir los finos a las fibras por medio de fuerzas coloidales y químicas superficiales mediante el proceso de estabilización del flujo.

Al salir de la caja de entrada se lleva a cabo el proceso de la sedimentación de las fibras el cual empieza cuando la pasta ya estabilizada pasa por el primer rodillo, alrededor del cual gira la tela bajo la regla el cual es un orificio ajustable (de la cual se hablará posteriormente), donde las fibras se depositan a consecuencia de un drenado y succión sobre el tejido fino de una tela metálica móvil fourdrinier. La "tela" fourdrinier es una banda sinfín, de tela metálica de tejido fino, que viaja alrededor y entre dos grandes rodillos, el cilindro de pecho, en un extremo de la caja de entrada y el cilindro de retorno de la tela, en el otro extremo.

DRENADO Y SUCCIÓN

Este proceso consiste en depositar a las fibras en la tela de la máquina y representa la eliminación oportuna de agua en la suspensión de fibras conforme ésta avanza a lo largo del proceso de formación de la hoja.

La pasta en la tela mecánica tiene de 99 a 99.5 por ciento de agua. Como resultado de la succión el agua pasa a través de la tela lo cual hace que las fibras se depositen sobre la superficie de dicha tela, siendo así como las fibras se entrelazan generalmente al azar y de esta manera ellas mismas pasan a formar

parte del medio filtrante. Es también importante que las zonas de succión estén alternadas con ausencias de drenado para facilitar la formación de estas capas.

La longitud de fibra es del mismo orden que las aberturas de la tela metálica, por lo que muchas fibras pasan a través de la tela durante las etapas iniciales del drenado. Conforme la red de fibras comienza a formarse, la velocidad de retención aumenta progresivamente.

Algunas de las variables que afectan el drenado en la formación de papel son : temperatura, construcción de la tela, espacio sobre esta, acción efectiva de la succión, peso de la hoja, consistencia, grado y naturaleza de refinación, largo de las fibras, ancho de las mismas, fibrilado de las fibras, distribución de los finos, compresibilidad húmeda de la hoja de la pulpa, hidratado y aditivos tales como los usados para propiciar el drenado.

La temperatura afecta al drenado en la máquina, ya que tiene influencia en la viscosidad y, por lo tanto en la facilidad de flujo. Aumentando la temperatura de la pasta, se logra aumentar la velocidad de drenado. Sin embargo, las altas temperaturas originan problemas de producción de espumas, y como consecuencia que no se pueda lograr una adecuada formación.

Los efectos que ocasionan un aumento en el drenado son :

- Efectos de floculación, ya que un aumento en la floculación significa que algunos poros excepcionalmente grandes se formarán en la hoja húmeda, lo que ocasionará una velocidad desproporcionadamente elevada de drenado.**
- Al aumentar el peso molecular y la carga catiónica (por adición de polieléctricos sintéticos), se obtienen velocidades más elevadas de drenado.**

Para que se lleve a cabo este proceso intervienen los rodillos de la mesa, las cajas de succión, las telas y el rodillo cabezal de succión ya que todos estos son aparatos con la función de succionar agua, y cualquier aumento en dichos puntos da como resultado un incremento en el drenado y una hoja más compacta. Los tableros formadores se encuentran bajo la tela y van desde el primer rodillo hasta el rodillo de mesa o primera unidad de cuchillas.

Las cuchillas están situadas bajo la tela. Tiene un borde activo que barre el agua por la parte baja de la tela, una breve superficie plana que soporta la tela y una superficie de arrastre divergente donde se crea la succión cuando la tela se separa de la superficie de la cuchilla.

En los tableros formadores se apoya la tela, retardan un drenado prematuro, permiten que la pasta avance flujo abajo a partir de la caja de entrada, y así hace posible disponer de más tiempo para la formación de la hoja, logrando de este modo un drenado más uniforme a todo el largo de la formación. Las cuchillas y rodillos realizan dos funciones:

1. Soportan la tela
2. Crean una succión debida a la rápida separación entre la tela y la cuchilla o el rodillo.

Cuando el drenado termina se ha llevado a cabo entre un tercio a una mitad de la formación de la hoja.

Sin embargo un exceso de succión causa problemas, ya que se hace demasiada tensión sobre la tela y origina un aumento en el desgaste de la tela.

Cuando la hoja sale de la zona de las cajas planas de succión, pasa a un rodillo de succión para su eliminación de agua final en la sección húmeda.

Después de esto se puede transferir a la sección de prensas, donde se lleva a cabo la Eliminación de una parte del agua de la lámina de fibras mediante presión húmeda.

COMPACTACIÓN DE LA HOJA HÚMEDA

Después de la solidificación inicial mediante efectos de tensión superficial, la mayor parte de los tejidos de papel se someten a fuerzas de compresión, las que se aplican por medio de rodillos de presión. Debido a la naturaleza compresible del tejido húmedo, se obtiene una consolidación mecánica o compactación de la hoja. En general, se reduce el grueso del tejido, se reduce el volumen de huecos y algunas fibras se desintegran en los puntos de contacto de fibra a fibra. El proceso de prensado húmedo de una red de fibras implica una interacción entre la compresión física de la red y el peso y el escape del agua contenida dentro de una red de fibras, en tanto que el calandrado, que compacta todavía más la hoja después de que ésta está seca, se asocia más estrechamente con una interacción entre las propiedades de las fibras y la red de fibras, y los parámetros del proceso.

PRENSADO HÚMEDO

Este paso se lleva a cabo cuando la hoja húmeda sale del rodillo cabezal y pasa a la sección de prensas. Este proceso consiste en reducir el contenido de humedad

de la hoja mediante una presión húmeda, sin que esto afecte en forma inconveniente la calidad del papel. La presión húmeda puede considerarse como una continuación de eliminación del agua que se inició en la tela de la máquina. Para que se lleve a cabo el prensado se pone en contacto con un fieltro separador que transporta la hoja hacia el punto de contacto de la primera prensa. A medida que la hoja y el fieltro entran a la prensa, la carga compresiva hace que la red húmeda se sature de agua, si el aire original presente en la hoja húmeda puede escapar, comienza a liberar agua hacia el fieltro. A medida que la combinación tejido-fieltro continúa avanzando hacia el punto de contacto de la prensa, el flujo interno de agua del tejido produce una carga de tiro sobre la estructura de fibras. Esta carga, producida por el flujo es progresiva a través del espesor del tejido, el gradiente hidráulico resultante, y la densidad aparente de la red, aumentan en dirección del flujo. El efecto del peso de la hoja en la humedad depende, en gran parte, en las condiciones impuestas por las características de operación del fieltro y la sección de prensa. El que la hoja tenga una buena resistencia, depende de este proceso, ya que éste se ve grandemente afectada con el contenido de humedad presente en la operación. Al salir de este proceso se ha reducido la cantidad de agua de 78-82 por ciento a 60-70 por ciento.

CALANDRADO

Después de que la hoja está seca pasa por un conjunto de rodillos metálicos pesados en donde se calandra bajo altas presiones para compactar aún más o modificar en alguna forma la hoja. Durante el calandrado continúa la modificación de la estructura del papel, iniciada en la sección de prensado húmedo. El propósito de la máquina de calandrado es :

1. suavizar las marcas del fieltro y de la tela
2. asentar la pelusa
3. suprimir arrugas
4. nivelar la formación de flóculos

La amplitud con que se logran estos resultados en la máquina de calandrado depende de:

- el número de puntos de contacto de rodillo utilizados
- la presión aplicada y la cantidad de humedad de la hoja.

Aunque el objetivo principal al calandrar consiste en aumentar la lisura y el acabado del papel, también reduce el grosor y aumenta la densidad.

El calandrado hace al papel más uniforme en espesor, lo cual se logra a costa de la uniformidad de la densidad. La opacidad del papel se reduce porque las fibras se comprimen más estrechamente, destruyendo así las entrecaras aire-fibra. El papel calandrado tiene un área mayor que el papel sin calandrar, porque la hoja se expande en las direcciones de la máquina y transversal. El calandrado aumenta ligeramente la resistencia a la tensión, aún cuando un calandrado demasiado fuerte reduciría a esta propiedad. La resistencia al rasgado y al doblez disminuye con el calandrado y se observa una mayor pérdida cuando son altas las presiones del calandrado. La porosidad y la absorción del aceite se reduce, sobre todo cuando el papel se calandra con un contenido alto en humedad.

Las condiciones óptimas para lograr una buena resistencia a la tensión se produce con un contenido elevado de humedad del papel, porque la humedad en aumento hace que las fibras sean más plásticas. En general, los papeles calandrados con alto contenido de humedad muestran mayor resistencia, densidad, brillo y resistencia al aceite, pero una brillantez y opacidad inferiores a la de los papeles calandrados con bajo contenido de humedad. Sin embargo los papeles con alto contenido de humedad no se pueden calandrar excesivamente, ya que esto provocaría un escurrimiento, situación de transparencia debido a que las fibras en contacto se aplastan entre sí. Estas áreas reflejan menos luz, por lo tanto, parecen oscuras. En general el papel tienen un contenido de humedad de 60 a 80 % para el calandrado en la máquina. Una humedad inferior a la indicada tiende a producir ondulaciones, en tanto que una humedad más alta ocasiona arrugas y escurrimiento.

Después de la sección de prensas sigue la **Eliminación progresiva del agua sobrante por medio del calor.**

EVAPORACIÓN DEL AGUA EN EL PROCESO DE SECADO

Cuando el papel sale de la sección de prensa de la máquina de papel, contiene casi del 60 al 70% de humedad. La sección de secado de la máquina debe suministrar suficiente calor para que el papel evapore la mayor parte del agua que aún permanece en la hoja. Usualmente, se busca obtener un 7% de humedad. Debe suministrarse calor suficiente para elevar la temperatura del agua en el tejido húmedo hasta el punto de evaporación, convirtiendo el agua en vapor. Debe aplicarse también calor al aire de ventilación, de manera que el vapor de agua pueda eliminarse sin que se condense. Para lograr esto al principio la temperatura de los rodillos no debe exceder de 82°C para evitar el endurecimiento de la superficie de la hoja y otros defectos que resultan del secado demasiado rápido. Cuando el primer rodillo está a 82°C, la temperatura de

los rodillos de la mitad no debe ser superior a 93°C, mientras que la temperatura de los últimos rodillos puede llegar a 115-112°C.

Prácticamente todos los papeles hechos en máquina, excepto algunos papeles ligeros, se secan haciéndolos pasar sobre rodillos secadores de metal calentados con vapor. El secado contra rodillos calentados tiende a ser más complicado que el que se logra con los procesos de aire seco, ya que la fuente fundamental de calor es el vapor de los secadores. En los métodos de secado por aire, el calor se suministra por aire en circulación, lo que significa que la velocidad de secado puede calcularse con base en las leyes simples, en las que se tienen en cuenta la temperatura del aire y la velocidad.

PROCESO DE SECADO

El ciclo de secado del papel puede dividirse en varias etapas razonablemente diferentes. La etapa inicial de calentamiento va seguida por una velocidad constante de eliminación del agua. Después de la aplicación inicial de calor, el agua se evapora de la hoja. Al mismo tiempo, parte del vapor se difunde en la hoja, en donde se condensa y eleva la temperatura y contenido de humedad de la hoja. Cuando la hoja se calienta en los lados alternos, como ocurre en la mayoría de las máquinas comerciales, el proceso se traduce en una distribución simétrica de la temperatura y humedad. Después de que estos gradientes de temperatura y de humedad han quedado establecidos, ocurre un período de secado con velocidad aproximadamente constante. Durante el período de eliminación constante de agua, la difusión del agua en el interior de la hoja es lo suficientemente rápida para mantenerse a la par con la velocidad de evaporación. Durante este período se elimina constantemente la humedad de la superficie del papel, y la velocidad de eliminación de la humedad está gobernada por la velocidad del aire, la temperatura del mismo, la humedad y la temperatura del secador. La temperatura de la hoja húmeda aumenta muy rápidamente en las primeras etapas del secado durante el período de calentamiento, pero a continuación se mantiene relativamente constante a la temperatura de bulbo húmedo del aire ambiente.

La segunda etapa empieza cuando se llega a un punto crítico en el cual, la velocidad de difusión no puede mantenerse al par con la velocidad de evaporación, de manera que esta última tiende a moverse desde la superficie de la hoja hacia el interior. A partir de este punto, la velocidad de eliminación de la humedad declina con un decremento del contenido de humedad del papel. La velocidad de secado es razonablemente constante hasta que la humedad llega al 10-15 %, a partir de entonces la velocidad del secado disminuye en gran medida.

Más adelante vuelve a pasar por otro punto crítico en el que la humedad se elimina a una velocidad muy lenta. En este punto, el contenido de humedad es tan reducido que la cantidad de vapor generada resulta insuficiente para transformar todo el calor aplicado hacia el papel y la temperatura de la hoja comienza a aumentar, acercándose a la temperatura de bulbo seco. El cambio en la velocidad de aire o la humedad relativa en esta etapa no activa notablemente la rapidez del secado, ya que este está limitado por la difusión de las moléculas del agua. Un aumento brusco en la temperatura del papel en esta etapa provoca un sobresecaado.

Al salir la hoja del último secador, pasa por una serie de pesados rodillos metálicos que la satinan bajo alta presión para mejorar su alisado y acabado, y una vez satinada, es enrollada en los carretes y finalmente llevada al departamento de corte y empaquetado.

LA REGLA

La denominada "regla" de la máquina de papel es esencialmente un orificio. Constituye el punto de convergencia frontal de la caja de entrada, y puede estar formada por dos labios uno de los cuales es ajustable.

La función de la regla consiste en entregar la hoja de la pasta a la tela con el espesor y la velocidad deseados. La consistencia de la pasta se controla antes de la caja de entrada, en tanto que la abertura de la regla se utiliza para influir en la velocidad del chorro de pasta hacia la tela de fourdrinier.

Para realizar su función la regla debe :

1. Suministrar un chorro de pasta con velocidad constante en todo el ancho de la máquina.
2. Mantener una distribución constante de fibras
3. Suministrar la turbulencia suficiente para mantener las fibras en una distribución aleatoria.
4. Controlar la velocidad de salida de la pasta hacia la tela. Esto se efectúa mediante el ajuste de la abertura promedio de toda la regla, en combinación con el flujo total que entra en la caja.

La relación entre la velocidad de la pasta que sale de la regla y la velocidad en la tela determinan la manera en que se forman capas sucesivas en la hoja.

Cuando se desea una distribución uniforme de las fibras, el principio bien establecido consiste en mantener la velocidad de la pasta próxima a la velocidad de la tela.

CAPITULO 4

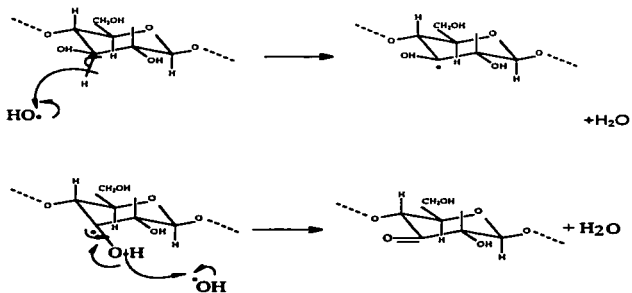
MECANISMO DE DEGRADACIÓN DURANTE EL PROCESO DE BLANQUEO

DEGRADACION OXIDATIVA Y POR REDUCCION

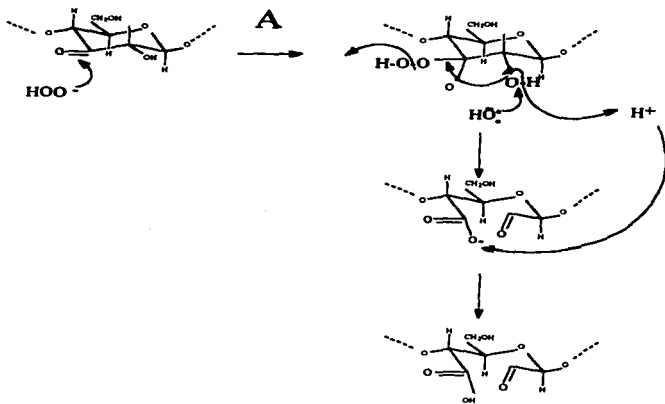
Debido a los datos experimentales obtenidos se puede observar que existe una disminución del peso molecular el cual se debe principalmente a que existe una degradación por oxidación y otra por reducción las cuales se explican a continuación.

La reacción oxidativa del polisacárido es usualmente encontrada durante los procesos de blanqueo.

La celulosa es muy susceptible a los agentes oxidantes. Los grupos hidroxílicos y los extremos terminales reductores son los puntos más susceptibles al ataque. La mayor parte de las oxidaciones son procesos aleatorios, y llevan a la introducción del carbonilo y los grupos carboxílicos en varias posiciones en la unidad de anhidro-D-glucosa de la celulosa. El mecanismo ⁽¹⁵⁾ es el siguiente :



Pueden ocurrir también otras reacciones secundarias, entre ellas la escisión de cadenas. ⁽¹⁵⁾



También el oxígeno produce oxidación de la celulosa en las soluciones alcalinas. Este proceso se aplica industrialmente para dar grupos carboxílicos produciendo una oxidación no específica de la celulosa. ⁽¹⁵⁾



Se denomina oxixelulosa al producto que se obtiene de la celulosa por cualquier procedimiento oxidante que introduzca carbonilos y/o grupos carbonilos en cualquier lugar de la molécula.

Por la reducción de la pulpa viscosa puede resultar una pérdida en la fuerza. La regeneración de un grupo terminal reductor, el cual puede sufrir una degradación secundaria, es usualmente transformado bajo condiciones oxidativas a varios grupos ácido aldónicos (principalmente grupos arabiónicos y eritrónicos). Así la reacción de degradación es minimizada y la pérdida de peso es relativamente pequeña.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

PESO MOLECULAR

Las propiedades físicas y químicas de la celulosa dependerán, como en todos los polímeros, de su peso molecular ⁽¹⁸⁾ y la distribución de este. El peso molecular va a depender de la técnica utilizada, de la longitud de la cadena de celulosa y del método de medición.

En esta tesis el método de medición utilizado es el de *viscosimetría*, la cual es una medida de la energía que se disipa por un fluido en movimiento al resistir una fuerza cortante a la que es sometido, por lo que las soluciones de polímeros fluyen más lentamente a través de un tubo en comparación con los disolventes, bajo las mismas condiciones de presión. El comportamiento del flujo viscoso de los polímeros y de sus soluciones es importante como medida del peso molecular.

El instrumento que se usa con más frecuencia para líquidos de baja viscosidad es el viscosímetro capilar Ubbelohde modificado en el que el líquido fluye por su propia energía potencial.

Las moléculas del polímero disueltas en un disolvente se expandirán más o menos dependiendo del grado en que el disolvente y el polímero se asocien. Si el polímero está en un buen disolvente, los segmentos del polímero que se asocien con las moléculas del disolvente, se expandirán en el volumen total ocupando una sola nube de polímero. Se puede definir el factor de expansión como:

$$\alpha = \left(r^2 / r_0^2 \right)^{1/2}$$

donde

$(r^2)^{1/2}$ = es la distancia real de extremo a extremo

$(r_0^2)^{1/2}$ = es la distancia real de extremo a extremo cuando $\alpha = 1$ (la dimensión sin perturbación y no hinchada)

El parámetro de medida del peso moléculas por medio de viscosidades se le llama "Viscosidad promedio del peso molecular" y su expresión matemática es:

$$Mv = \left(\sum n_i (M_i)^{1/2} / \sum n_i M_i \right)^{1/2}$$

donde:

n_i = número de moléculas

M_i = peso molecular

Mediante resultados experimentales se ha podido concluir que la viscosidad de una macromolécula en solución es proporcional al peso molecular del soluto cuando la concentración de esta solución es baja. La siguiente relación se expresa: $(\eta) = KM^a$ ec(1)

donde

K y a son constantes

$(\eta) =$ viscosidad intrínseca $= \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c = \lim_{c \rightarrow 0} \{ 1/c \ln(\eta / \eta_0) \}$ (ml/g ó dl/g)

donde :

c= concentración de polímeros en gramos por 100ml (g/ml)

$\eta_{sp} =$ Viscosidad específica $= \eta_r - 1$ (adimensional)

$\eta_r =$ Viscosidad relativa $= \eta_{solución} / \eta_{solvente} = \rho t_{solución} / \rho t_{solvente} = t_{solución} / t_{solvente}$ (adimensional)

$\eta_{sp} / c =$ viscosidad reducida (ml/g ó dl/g)

donde

$\rho =$ densidad de la solución

t= tiempo que tarda el menisco en pasar por cada una de las marcas del viscosímetro

Por lo tanto el método gráfico se utilizó para poder obtener el peso molecular de cada muestra y así poder cuantificar la magnitud de la degradación. Las gráficas obtenidas viene en la sección de resultados (gráfica 1).

Según la ecuación de Huggins se da la siguiente inclinación:

$$\delta \eta_{sp} / \delta c = K [\eta]^2 \quad \text{ó} \quad 1 / [\eta]^2 \delta \eta_{sp} / \delta c = K$$

Integrando:

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + [\eta]^2 \cdot c$$

K = constante dimensional; su valor está relacionado con la estructura del polímero.

Pero según Mark & Houwink el peso molecular está relacionado con la viscosidad intrínseca por lo tanto se puede obtener mediante la ec(1).

Para la parte experimental se varían 3 condiciones temperatura, tiempo de residencia y concentración de la siguiente manera :

1) Se utilizó el programa de X-Stat, cuyas principales funciones son :

- a) Designa el menor grupo de experimentos con los cuales se pueda explorar la región de interés deseada. Se deben fijar los límites de las tres variables en este caso fueron obtenidas de la Industria Kimberly- Clark .
- b) Se realizan los experimentos en el laboratorio.
- c) Desarrolla las regresiones de la ecuaciones basadas en los datos obtenidos.
- d) Según las desviaciones y varianzas obtenidas de cada regresión se escoge la que mejor se ajuste a los datos obtenidos.
- e) Se confirma que la ecuación cuadrática es la mejor al comparar los datos experimentales con los teóricos obtenidos con la ecuación.
- f) El programa proporciona los coeficientes de correlación entre los tres vectores, los cuales indican cuál de las tres variables es la que mas afecta durante el proceso de degradación.

MÉTODO PARA DEGRADAR EL PAPEL

3) Cada una de las muestras de papel virgen se introduce a la mufla a las diferentes condiciones de concentración temperatura y tiempo de residencia según la tabla obtenida por el método estadístico.

4) Se saca la muestra al tiempo correspondiente y se enjuaga en una malla donde se hace el papel de forma manual para pasar al siguiente paso de la nitración.

Para el aislamiento cuantitativo de la celulosa sin degradarla se debe nitrar y para realizarlo se deben seguir el procedimiento siguiente :

1) Se prepara la mezcla nitrante :

-Por cada 100 gr . de HNO_3 (90% fumante) se agregan 40.4 gr de difosforopentóxido de sodio (P_2O_5) agregándole 1 gr extra por pérdidas.

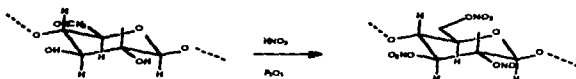
-La reacción debe realizarse en un baño de agua-hielo y con agitación magnética. Esta reacción produce una mezcla de 64% de ácido nítrico, 26% de ácido fosfórico y 10% de pentóxido de fósforo.

-La reacción se deja en agitación por una hora y después se guarda en un lugar oscuro.

2) La celulosa que se va a nitrar debe estar en forma de papel lo más delgado posible, para lograr esto se disolvió la pulpa virgen en agua y con una malla se hizo el papel de forma manual dejándose secar durante un día.

Esto se hace con la finalidad de lograr que la superficie de contacto sea mayor entre las moléculas que contienen a los grupos hidróxidos, los cuales van a reaccionar, con los grupos nitro.

3) Se cortan pequeños cuadros de 2 X 2 y se ponen en vasos de precipitados de 25 ml, donde se le agregan aproximadamente 15 ml de la mezcla nitrante ya preparada y se deja 20 min.



Reacción de nitración

Así es como se logra que la celulosa aparezca en forma de nitrato, consiguiendo con este material determinar el peso molecular de la celulosa y cuantificar la magnitud de la degradación.

Para realizar la viscosimetría:

- 8) Se agrega acetona a la celulosa ya nitrada y se agita durante dos horas para lograr que se disuelva lo mejor posible.
- 9) Después de esto se centrifuga durante 15 minutos y se pasa a un matraz aforado,
- 10) Por último se realiza la viscosimetría,

Al realizar la viscosimetría se obtienen datos de tiempo los cuales se introducen a el programa mencionado anteriormente dando como resultado el peso molecular. Se realizaron 14 experimentos para la oxidación con peróxido de hidrógeno y 14 para la reducción con hidrosulfito de sodio.

CAPITULO 6

TRATAMIENTO DE RESIDUOS

Para poder afirmar que una empresa está reciclando no solo debe aprovechar su materia prima al máximo sino que debe eliminar o reutilizar cualquier otro tipo de desecho que se produzca durante la fabricación de su producto.

Por lo tanto los productores de papel han tenido que tomar nuevas medidas, ya que en el caso de la industria papelera se demandan grandes cantidades de agua. De acuerdo con los datos del Instituto Nacional de Ecología se descargan 31.5 m³ de agua/tonelada de papel a lo largo del proceso destacando, las operaciones de la formación de la hoja en la tela metálica, durante el drenado o succión y en el proceso de blanqueado.

Para lograr estas⁽¹⁸⁾ metas se debe aumentar la eficiencia de los sistemas internos de manejo de agua lo cual va a traer como consecuencia varios beneficios como :

- 1.- Recuperación de subproductos, particularmente fibra, en sistema de recirculación interna de agua.
- 2.- Disminución de los costos de conducción y tratamiento de las aguas de primer uso
- 3.- Disminución de los costos de tratamiento y disposición final de sus aguas residuales generadas.

Una buena opción para la industria papelera⁽¹⁹⁾ son los tratamientos biológicos, ya que por medio de estos se puede lograr una mayor eficiencia en cuanto a la reutilización de aguas mediante la combinación de diferentes sistemas biológicos ya que esto presenta grandes ventajas desde el punto de vista técnico y económico, debido a que los microorganismos actúan tanto como reactivos como productos.

Existen dos tipos de métodos biológicos : aerobio y anaerobio dependiendo de si los microorganismos utilizados requieren de oxígeno o no.

El sistema normativo de prevención ambiental de México cuenta con una ley federal y cuatro reglamentos.

El tratamiento requerido para que las condiciones de los efluentes de las industrias productoras de papel se ajusten a las especificaciones del reglamento para la prevención y control de la contaminación de aguas se reduce a tratamientos primarios solamente. Este reglamento expresa que su máxima concentración de sólidos sedimentables permitida es de 1 ml/L, la cual se expresa volumetricamente.

Se utilizan tres métodos generales para eliminar este material^(18a): sedimentación, flotación y depuración. Los dos sistemas de clarificadores de uso más frecuente son el de sedimentación por gravedad y el de filtración.

Para que el agua tenga este tratamiento debe pasar a través de una unidad de rejillas y desarenadoras seguidas de un sedimentador que puede requerir de ayudas químicas en el proceso.

Después de la clarificación primaria el flujo recibe un Tratamiento Biológico Secundario.

Al aplicar este tipo de tratamientos se logra:

- reducir la DBO (Demanda Bioquímica de oxígeno)
- se disminuye la toxicidad que puede representar para la vida acuática en caso de que las aguas sean arrojadas al mar o a algún río
- una reducción en la tendencia a formar espuma
- reducción en la turbiedad dispersa producida por aditivos inorgánicos de recubrimiento, la eliminación en la producción de sedimentos y disminución del color, sin embargo hay que someterlo a un tratamiento extra para eliminarlo totalmente.

El tratamiento biológico más eficiente para la industria papelera es el de lagunas aeradas.

Una laguna aerada⁽¹⁹⁾ es un estanque en que se trata agua residual de forma continua. El oxígeno generalmente se suministra por aereadores superficiales o unidades de aereación por difusión. La acción de los aereadores y de las burbujas de aire ascienden desde el difusor, manteniendo en suspensión el contenido del estanque. Dependiendo del grado de aereación, las lagunas aeradas suelen clasificarse en aerobias, facultativas y anaerobias. El principio de operación de los microorganismos floculados es similar al de los sistemas de lodos activados.

En las lagunas aerobias, la aereación cumple dos funciones: transferencia de oxígeno y mezclado.

Las principales ventajas que presentan estas lagunas⁽¹⁹⁾ son: una estabilidad en la operación, capacidad de carga de 6-10 veces mayor por metro cuadrado que la laguna de estabilización y evita los lodos secundarios de un sistema de lodos activados. La tasa de oxidación indica coeficientes de $k=1$ a 20°C y $k=0.16$ a 30°C. Muchos diseños incluyen tiempo de retención de 6-10 días contemplando una alimentación suplementaria de fósforo y nitrógeno, y 12 días⁽¹⁹⁾ logrando una remoción de 75% sin adición de nutrientes ni optimización de las condiciones ambientales del sistema.

A temperaturas ambientales altas se han reportado reducciones de 60-75% con tiempos de retención de cuatro días y sin alimentación suplementaria . Uno de los criterios para evaluar la eficiencia de estas unidades es la cantidad de material orgánico medido como DBO removido, en kilogramos por HP-día. Así, un diseño aceptable muestra un valor de 22.7 kg de DBO removida/HP-día.

La industria de la pulpa y papel elimina sus sólidos de sedimento de desaguado utilizándolos primero para rellenar terrenos que es lo más común o quemándolos para generar energía (para las calderas) .

CAPITULO 7

RESULTADOS

El programa X-Stat nos proporcionó cual eran el número de experimentos que había que realizar, y las mejores combinaciones de las tres variables una vez de haber fijado los límites. En este caso fué el Box-Benken.

Después se realizaron las viscosimetrías. Así es como se pudieron obtener los tiempos necesarios para conocer por medio del método gráfico anteriormente explicado los pesos moleculares obteniendo la gráfica (1), la cual se repitió para cada una de las condiciones obtenidas por el método estadístico, y de esta manera se tiene las siguientes tablas de resultados.

#	% hidrosulfito	Temperatura °C	Tiempo min. PM	viscosimetría	% Degradación
1	20	90	40	612809	70.55
2	20	60	40	1285573	38.22
3	10	90	40	1679039	19.31
4	10	60	40	483936	76.74
5	20	75	60	1083038	47.95
6	20	75	20	1164886	44.02
7	10	75	60	936602	54.99
8	10	75	20	733963	64.73
9	15	90	60	1305488	37.26
10	15	90	20	1273217	38.81
11	15	60	60	1009792	51.47
12	15	60	20	935142	55.06
13	15	75	40	608386	61.15
14	15	75	40	831994	60.02

Tabla (1) Resultados de % de degradación para el hidrosulfito de sodio

#	% peróxido	Temperatura °C	Tiempo min. PM	viscosimetría	% Degradación
1	20	90	45	1201700	42.25
2	20	30	45	606269	70.86
3	10	90	45	1071380	48.51
4	10	30	45	1293488	37.84
5	20	60	60	589495	71.19
6	20	60	30	1384172	33.48
7	10	60	60	618269	70.29
8	10	60	30	1005842	51.66
9	15	90	60	1221093	41.32
10	15	90	30	1285641	38.22
11	15	30	60	924454	55.57
12	15	30	30	1408376	32.32
13	15	60	45	1278961	38.54
14	15	60	45	1547329	25.64

Tabla (2) Resultados de % de degradación para el peróxido de hidrógeno-silicato-sosa-agua

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Para obtener el % de degradación se utilizó la siguiente ecuación :

$$\text{Degradación} = 100 - (\text{PM}_{\text{celulosa tratada}} \times 100 / \text{PM}_{\text{celulosa virgen}})$$

donde :

$\text{PM}_{\text{celulosa tratada}}$ = Peso Molecular de la celulosa degradada

$\text{PM}_{\text{celulosa virgen}}$ = 2,080,898 Daltons

DETERMINACION DE PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO
con ácido nítrico nuevo

MUESTRA pulpa degradada 10%, 76C y 28 min

POLIMERO: CELULOSA (VIRGEN)

PESO DE LA MUESTRA (M en g)

CTE $K \cdot 10^{-5}$ en gramos / decilitro

CTE ALFA

TIEMPO DE LA ACETONA

TEMPERATURA DEL BAÑO

0.0250

0.722

0.90

126.36

20

DATOS PARA EL PERÍODO

TEMP. DEL BAÑO (CEN) 20

PESO DE LA MUESTRA (g) 0.0250

TIEMPO DE LA ACETONA 126.36

#	ml. Al en g.	TIEMPOS
1	10	358.9
2	15	257.13
3	20	216.83
4	30	181.2
5	45	160.16
6	60	151.36

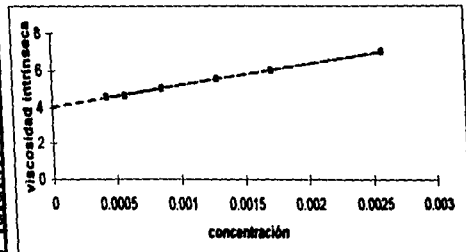
PESO MOLECULAR = 733963 DALTONS

INTERSECCION 4.044813101

PENDIENTE 1164.068546

CORRELACION 0.99924096

CONC. g/ml	$\frac{(\eta_{sp})^0 - (\eta_{sp})_0}{C_0}$		TIEMPO (en segundos)
	η_{sp}/C_0	No	
0		4.044813101	
0.00258	7.071588252	7.050411307	358.9
0.00172	6.015862122	6.046545236	257.13
0.00125	5.550156928	5.547612204	216.83
0.00090	5.045489543	5.046679117	181.2
0.000573333	4.665518221	4.712723813	160.16
0.00043	4.601102792	4.545748135	151.36
0			



ANALISIS DE RESULTADOS

Hidrosulfito de sodio ANALISIS DE RESULTADOS

Hidrosulfito de sodio

Según los resultados de la Tabla (1) se realizan las regresiones en el programa Box Benken. Después de analizar las desviaciones y varianzas de cada modelo se puede concluir que el modelo cuadrático es el más adecuado para nuestros datos. Los resultados de la regresión son los siguientes :

- Desviación de 7.229
- Varianza con respecto a la media es de 93.06%

La ecuación es la siguiente :

$$Ec.(2)=221.81-22.918*\%hidrosulfito+0.5318*temp+0.6132*tiempo+0.29920* \\ \%hidrosulfito*temp+0.03417*\%hidrosulfito*tiempo+0.0017000*temp* \\ tiempo-0.042215*(\%hidrosulfito)^2-(0.03701*temp)^2-0.016522*(tiempo)^2$$

donde la temperatura (temp.) está en °C y el tiempo en min.

Al tener tanto los resultados de la Tabla(1) como la Ec(2) el programa Box-Benken nos proporciona los coeficientes de correlación entre los tres vectores mediante los cuales vamos a conocer cuál de las tres variables afectan más al proceso de blanqueo con hidrosulfito de sodio. Los valores son los siguientes :

- % de hidrosulfito = -0.09685
- Temperatura = -0.3580
- Tiempo = -0.07056

Los valores son negativos debido a que los tres actúan sobre la degradación de la celulosa.

Es importante mencionar que a mayor valor absoluto más efecto tiene esa variable independiente sobre la degradación de la celulosa.

Peróxido de hidrógeno

Según los resultados de la Tabla (2) se realizan las regresiones en el programa Box Benken. Después de analizar las desviaciones y varianzas de cada modelo se puede concluir que el modelo cuadrático es el más adecuado para nuestros datos. Los resultados de la regresión son los siguientes :

- Desviación de 10.60
- Variación de 84.89 %

La ecuación es la siguiente :

$$\text{Ec (3)} = 184.92 - 18.240 * \% \text{peróxido} - 2.9048 * \text{temp} + 1.1777 * \text{tiempo} + 0.06360 * \% \text{peróxido} * \text{temp} - 0.06547 * \% \text{peróxido} * \text{tiempo} - 0.011194 * \text{temp} * \text{tiempo} + 0.6514 * (\% \text{peróxido})^2 + 0.03679 * (\text{temp})^2 + 0.0016542 * (\text{tiempo})^2$$

donde la temperatura (temp.) está en °C y el tiempo en min.

Al tener tanto los resultados de la Tabla(2) como la Ec(3) el programa Box-Benken nos proporciona los coeficientes de correlación entre los tres vectores mediante los cuales vamos a conocer cuál de las tres variables afectan más al proceso de blanqueo con hidrosulfito de sodio. Los valores son los siguientes

- % de peróxido = 0.06185
- Temperatura = 0.5395
- Tiempo = -0.1715

El valor del tiempo es negativo debido a que actúan sobre la degradación de la celulosa. Los datos positivos se van a explicar a continuación con otras gráficas.

Es importante mencionar que a mayor valor absoluto más efecto tiene esa variable independiente sobre la degradación de la celulosa.

Para afirmar que los modelos cuadráticos son los que más se ajustan, se logra observando que si se aplicarán las Ec(2) y Ec(3) respectivamente se pueden obtener resultados similares a los obtenidos experimentalmente.

En seguida se presentan las diferencias entre los datos experimentales y los obtenidos por las ecuaciones.

En base a los resultados registrados en las Ec(2) y (3) se lograron las siguientes representaciones gráficas tanto para los experimentos con peróxido de hidrógeno como para los de hidrosulfito de sodio en donde se ejemplifica como se comporta la celulosa a diferentes concentraciones de blanqueador.

En las gráficas de peróxido al 15% y al 20% se observa que al aumentar el tiempo la degradación empieza a disminuir lo cual explica porque los resultados obtenidos por el X-Stat en tiempo y % de peróxido son positivos.

Nota : Los ejes X,Y y Z de las gráficas de peróxido no coinciden con las del cuadro de resultados debido a que se puede ejemplificar mejor de esta manera.

RESOLUCIÓN DE LA CUADRÁTICA OBTENIDA POR ANÁLISIS DEL X-STAY

Ecuación general = $R = K \cdot ax + by + cz + dx + ex + fy + gx^2 + hy^2 + iz^2$

M I N U T O S

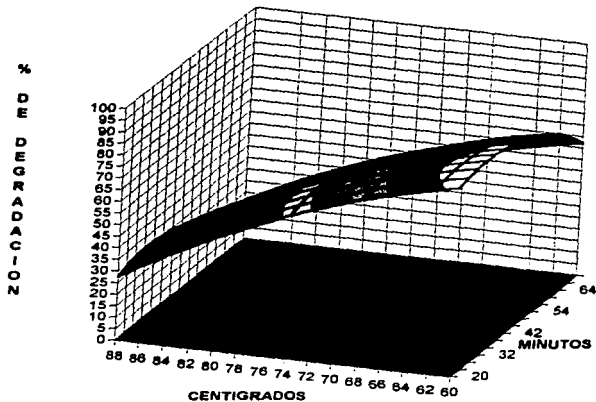
HIDROSULFITO DE SODIO 10%

valores

X = 10
K = 221.61
a = -22.918
b = 0.5318
c = 0.6132
d = 0.2992
e = 0.03417
f = 0.0017
g = -0.04215
h = -0.03701
i = -0.01652

		VALORES DE Z															
		20	24	28	32	36	40	42	46	50	54	58	60	64	68	72	
TEMPERATURAS DE VENTILACIÓN	60	814	826	832	838	843	847	851	853	854	855	856	857	858	859	860	
	62	7922	8008	8114	8198	8274	8346	8406	8456	8496	8536	8576	8616	8656	8696	8736	
	64	7701	7844	7922	7998	8072	8144	8204	8264	8324	8384	8444	8504	8564	8624	8684	
	66	7485	7698	7877	7978	8074	8166	8254	8340	8424	8506	8586	8664	8742	8818	8894	
	68	7274	7551	7798	7962	8044	8124	8202	8278	8352	8424	8494	8562	8628	8694	8758	
	70	7068	7407	7708	7972	8044	8124	8202	8278	8352	8424	8494	8562	8628	8694	8758	
	72	6871	7268	7598	7872	7944	8024	8102	8178	8252	8324	8394	8462	8528	8594	8658	
	74	6682	7128	7498	7802	7874	7954	8032	8108	8182	8254	8324	8392	8458	8524	8588	
	76	6499	7008	7418	7762	7834	7914	7992	8068	8142	8214	8284	8352	8418	8484	8548	
	78	6324	6888	7338	7722	7794	7874	7952	8028	8102	8174	8244	8312	8378	8444	8508	
	80	6156	6778	7268	7692	7764	7844	7922	7998	8072	8144	8214	8282	8348	8414	8478	
	82	5994	6678	7208	7672	7744	7824	7902	7978	8052	8124	8194	8262	8328	8394	8458	
	84	5838	6588	7158	7652	7724	7804	7882	7958	8032	8104	8174	8242	8308	8374	8438	
	86	5688	6508	7118	7632	7704	7784	7862	7938	8012	8084	8154	8222	8288	8354	8418	
	88	5544	6428	7068	7602	7674	7754	7832	7908	7982	8054	8124	8192	8258	8324	8388	

EMPLEANDO 10% DE HIDROSULFITO



RESOLUCION DE LA CUADRATICA OBTENIDA POR ANALISIS DEL X-STAT

Ecuación general = $R = K \cdot ax + by + cz + dx + ex + fy + gz + h \cdot x^2 + y^2 + z^2$

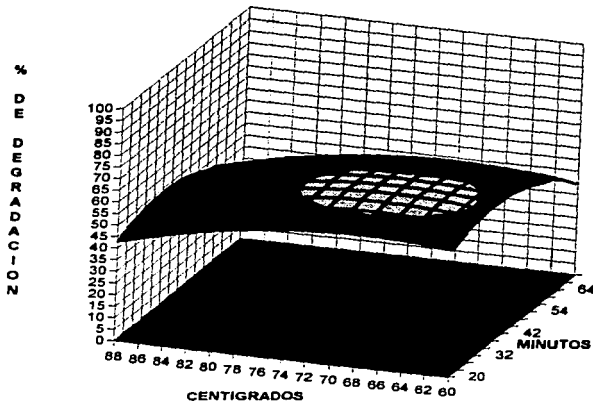
M I N U T O S

HIDROSULFITO DE SODIO 18%

Valores	
X=	18
K	221.81
a	-22.918
b	0.5318
c	0.6132
d	0.2992
e	0.03417
f	0.0017
g	-0.04215
h	-0.03701
i	-0.01652

T E M P E R A T U R A	V A L O R E S D E Z															
	20	24	28	32	36	40	42	46	50	54	58	60	64	68	72	
60	64.48	58.8	57.8	58.8	59.3	59.2	58.9	58	58.8	54.6	52.1	50.7	47.4	45.6	38.3	
62	64.53	57.5	56	57	56.4	56.3	56.1	55.2	54.6	52.4	51.9	48.8	46.8	40.9		
64	64.51	56.3	56.8	56.8	51.3	51.2	50.3	50.1	50.7	50.7	54.3	52.9	49.6	45.8	41.5	
66	64.59	56.8	56.4	51.2	51.8	51.7	51.3	50.8	50.2	57.2	54.8	53.9	50.2	46.4	42.1	
68	64.58	56	56	50.8	51.6	52	52	51.8	50.5	57.6	55.2	53.9	50.5	46.8	42.3	
70	64.66	56	50.5	51.5	52	52	51.7	50.9	50.5	57.8	55.2	53.8	50.6	46.8	42.3	
72	64.66	56.8	50.1	51.1	51.6	51.6	51.4	50.8	50.2	57.3	54.9	53.5	50.3	46.8	42.3	
74	64.78	57.8	58.4	50.3	51	51	50.8	50	54.8	58.8	54.4	53	49.6	46.1	41.8	
76	64.78	58.9	58.5	50.5	50.1	50.1	50.9	50.1	57.7	58.9	53.3	52.1	48.8	45.2	41	
78	63.48	58.8	57.2	58.3	58.6	58.6	58.6	57.8	58.3	54.7	52.3	51	47.8	44.1	38.9	
80	61.8	58	56.7	56.7	57.3	57.3	57.7	58.4	56.1	53.2	50.9	50.9	46.8	42.7	38.9	
82	61.02	52.2	53.9	54.8	54.3	54.9	55.3	56.4	53.3	51.9	49.1	47.8	44.6	41	36.8	
84	57.84	50	51.8	52.8	53.3	53.4	53.2	52.5	51.2	48.4	47.1	45.7	42.8	38.9	34.8	
86	53.36	47.3	48.2	50.3	50.9	51	50.9	50.1	48.8	47	44.7	43.4	40.3	36.6	32.3	
88	42.58	44.8	44.5	47.6	48.2	48.3	48.1	47.4	48.2	44.4	42.1	40.7	37.6	34	28.9	

EMPLEANDO 15% DE HIDROSULFITO



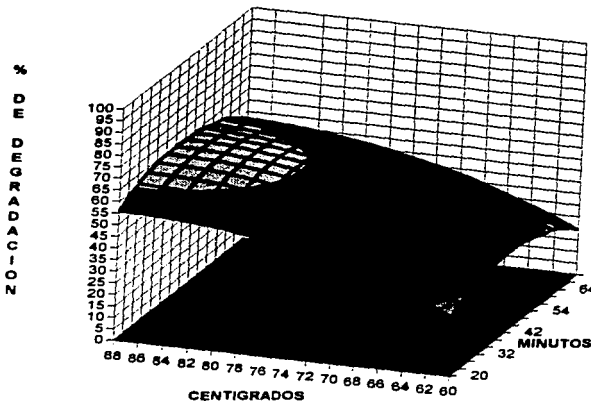
RESOLUCION DE LA CUADRATICA OBTENIDA POR ANALISIS DEL X-STAY
 Ecuación general = $R=K+ax+by+cz+dyx+exz+fyx^2+hy^2+iz^2$
 M I N U T O S

HIDROSULFITO DE SODIO 20%
 valores

X=	35
K	1221.81
a	-22.918
b	0.5318
c	0.6132
d	0.2992
e	0.03417
f	0.0017
g	-0.04215
h	-0.03701
i	-0.01652

T E M P E R A T U R A	V A L O R E S D E Z															
	20	24	28	32	36	40	42	46	50	54	58	60	64	68	72	
60	0.067	0.064	0.065	0.021	0.022	0.020	0.020	0.027	0.020	0.017	0.017	0.016	0.017	0.015	0.014	
62	0.074	0.024	0.048	0.062	0.074	0.08	0.08	0.078	0.071	0.068	0.064	0.062	0.060	0.057	0.056	
64	0.051	0.062	0.064	0.011	0.012	0.018	0.019	0.017	0.01	0.007	0.009	0.009	0.007	0.006	0.006	
66	0.088	0.087	0.018	0.026	0.047	0.053	0.062	0.062	0.068	0.023	0.016	0.005	0.009	0.008	0.007	
68	0.077	0.028	0.051	0.068	0.08	0.088	0.087	0.083	0.078	0.068	0.068	0.058	0.052	0.042	0.041	
70	0.028	0.048	0.06	0.07	0.08	0.08	0.078	0.078	0.078	0.068	0.068	0.058	0.053	0.042	0.041	
72	0.064	0.064	0.008	0.024	0.033	0.042	0.042	0.042	0.038	0.023	0.008	0.005	0.007	0.006	0.004	
74	0.083	0.007	0.03	0.047	0.068	0.068	0.067	0.066	0.068	0.047	0.03	0.02	0.008	0.004	0.004	
76	0.083	0.027	0.06	0.07	0.078	0.068	0.068	0.067	0.068	0.068	0.051	0.041	0.018	0.008	0.008	
78	0.083	0.044	0.067	0.068	0.067	0.064	0.068	0.064	0.068	0.067	0.057	0.048	0.033	0.008	0.008	
80	0.083	0.068	0.062	0.068	0.012	0.018	0.02	0.018	0.013	0.002	0.003	0.003	0.006	0.002	0.002	
82	0.014	0.07	0.063	0.011	0.022	0.03	0.032	0.031	0.025	0.016	0.007	0.007	0.003	0.003	0.002	
84	0.008	0.078	0.01	0.018	0.022	0.038	0.041	0.04	0.044	0.023	0.007	0.007	0.002	0.002	0.002	
86	0.017	0.082	0.017	0.028	0.038	0.048	0.047	0.048	0.041	0.02	0.013	0.003	0.002	0.002	0.002	
88	0.008	0.08	0.018	0.027	0.04	0.048	0.05	0.048	0.044	0.023	0.017	0.007	0.002	0.002	0.002	

EMPLEANDO 20% DE HIDROSULFITO



RESOLUCIÓN DE LA CUADRÁTICA OBTENIDA POR ANALISIS DEL X-STAT

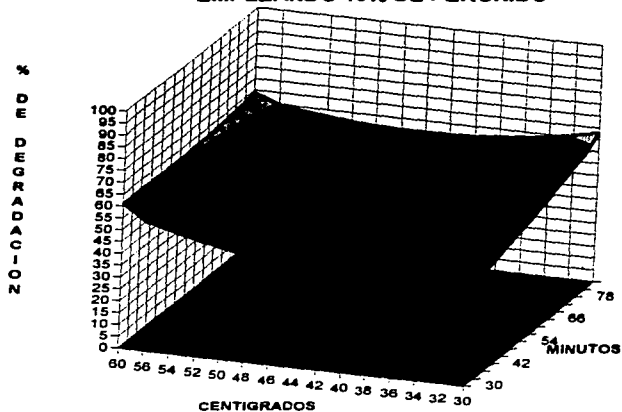
Ecuación general = $R=K+ax+by+cz+dyz+exz+fyz+gx^2+ny^2+iz^2$

**PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 10%
valores**

X=	10
K	184.92
a	-18.24
b	-2.9048
c	1.1777
d	0.0636
e	-0.06547
f	-0.01119
g	0.6514
h	0.03679
i	0.001654

TEMPERATURAS	VALORES DE Z															
	30	34	38	42	46	50	54	58	62	66	70	74	78	82	86	90
30	88.81	61	42.2	43.8	44.8	46.2	47.8	49.1	50.7	52.3	53.9	55.6	57.4	59.2	61	
32	88.18	60.2	41.4	43.8	43.8	46.1	48.5	47.8	49.3	50.8	52.4	54	55.8	57.4	61	
34	88.81	59.8	40.9	41.9	43.1	44.3	46.8	48.9	48.2	49.7	51.1	52.6	54.2	56.9	59.3	
36	88.78	59.7	40.6	41.6	42.7	43.8	46	48.2	47.5	48.8	50.7	51.8	53.1	54.8	57.9	
38	88.89	59.8	40.7	41.6	42.8	43.8	44.7	45.8	47	48.2	49.9	50.8	52.2	53.7	56.8	
40	89.82	60.2	41	41.8	42.7	43.7	44.7	45.7	46.8	47.9	49.1	50.4	51.7	53.1	56.9	
42	89.84	61	41.7	42.8	43.7	44.6	45.8	46.8	48	49	50.2	51.6	52.7	54.4		
44	89.84	63	42.6	43.3	44.1	44.7	46.1	46.4	47.3	48.3	49.3	50.4	51.5	52.7	56.2	
46	82.87	43.3	43.8	44.4	46	48.7	46.4	47.2	48	48.9	49.8	50.8	51.8	52.9	55.3	
48	84.88	44.8	46.4	46.9	48.4	48.9	47.6	48.3	49	49.8	50.8	51.5	52.5	53.5	56.8	
50	83.88	46.9	47.2	47.8	48	48.8	49	48.6	49.3	51	51.7	52.3	53.4	54.3	56.3	
52	83.88	48.1	48.3	48.8	49.8	50.2	50.8	51.3	51.9	52.5	53.1	53.8	54.8	55.4	57.2	
54	81.47	61.8	61.7	61.8	62.3	62.9	63.3	63.7	64.2	64.8	65.6	66.1	66.8	68.8	68.5	
56	82.36	64.4	64.9	64.9	64.7	64.9	64.2	64.5	64.9	64.3	64.8	65.4	67.8	68.8	69	
60	81.01	68.9	68.7	69.7	69.8	69.7	69.6	69.8	69.1	69.4	69.7	62	62.4	62.9	64	

EMPLEANDO 10% DE PERÓXIDO



RESOLUCIÓN DE LA CUADRÁTICA OBTENIDA POR ANÁLISIS DEL X-STAT

Ecuación general =

$$R = K + ax + by + cz + dyz + exz + fyz + gx^2 + hy^2 + iz^2$$

V A L O R E S D E Z

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 18%

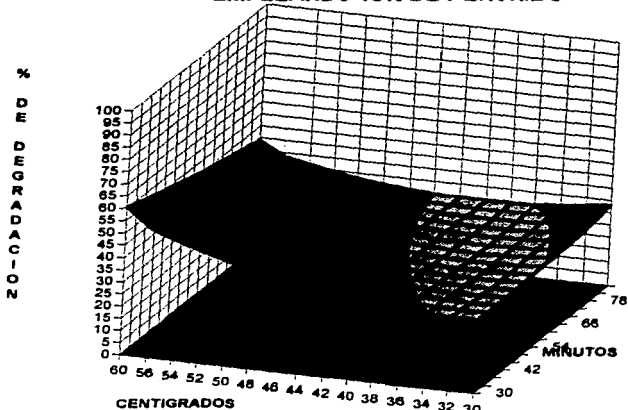
valores

X= 18	
K	184.92
a	-18.24
b	-2.9048
c	1.1777
d	0.0636
e	-0.06547
f	-0.01119
g	0.6514
h	0.03679
i	0.001654

T E M P E R A T U R A

	30	34	38	42	46	50	54	58	62	66	70	74	76	82	90
30	29.78	29.8	29.9	29.9	29.9	29.8	29.7	29.8	30.1	30.4	30.6	31.2	31.6	32.1	33.3
32	29.74	29.8	29.3	29.2	29.2	29.1	29.2	29.3	29.1	29.4	29.6	30.2	30.6	30.9	31.9
34	30.3	29.7	29.4	29.2	29.1	29	28.9	29.6	29	29.1	29.2	29.8	29.7	30	30.8
36	30.6	30.2	29.9	29.9	29.9	29.1	29	29.9	29.8	29.8	29.8	29.1	29.2	29.9	30.1
38	31.48	31	30.8	30.1	29.8	29.3	29.3	29.1	29	29.8	29.9	29.9	29	29.2	29.6
40	32.86	32.1	31.8	31	30.8	30.2	29.9	29.7	29.4	29.3	29.2	29.1	29.1	29.2	29.4
42	34.1	33.4	32.6	32.2	31.7	31.3	30.8	30.5	30.2	29.9	29.7	29.6	29.5	29.8	29.5
44	35.88	36.1	34.4	33.7	33.1	32.8	32.1	31.6	31.2	30.8	30.6	30.4	30.2	30.1	30
46	37.91	37.1	36.3	36.8	34.8	34.2	33.9	33	32.6	32.1	31.6	31.4	31.7	30.9	30.7
48	40.29	39.3	38.4	37.6	36.8	36.1	35.4	34.6	34.2	33.7	33.2	32.6	32.4	32.1	31.7
50	42.99	41.9	40.9	39.6	39.1	38.3	37.6	36.8	36.1	35.5	34.9	34.4	34	33.8	33
52	46.02	44.7	43.6	42.6	41.6	40.7	39.9	39.1	38.2	37.6	37	36.4	35.8	35.4	34.5
54	49.08	47.6	46.7	45.6	44.9	44.3	43.8	43.1	42.6	41.7	40.8	40	39.3	38.8	37.4
56	52.87	51.3	50	48.8	47.7	46.8	46.6	46.8	46.8	45.9	45.6	44.9	44.2	44.4	42.8
60	60.48	59	57.6	56.2	54.9	53.8	52.4	51.2	50.1	49.1	48.1	47.1	46.2	45.4	43.6

EMPLEANDO 15% DE PERÓXIDO



RESOLUCIÓN DE LA CUADRÁTICA OBTENIDA POR ANÁLISIS DEL X-STAT

Ecuación general =

$$R = K \cdot ax + by + cz + dy + ex + fz + gx^2 + hy^2 + iz^2$$

M I N U T O S

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 20%

valores

$$X = 30$$

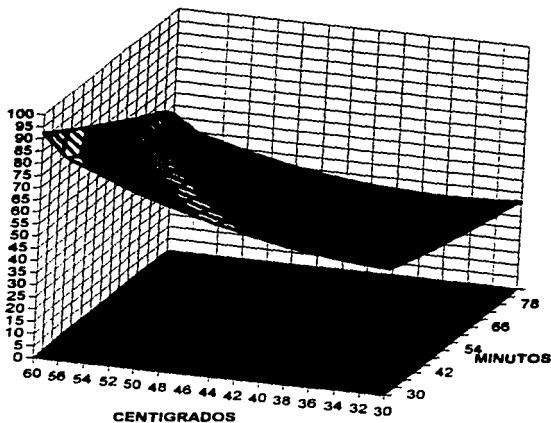
K	184.92
A	-18.24
B	-2.9048
C	1.1777
D	0.0636
E	-0.06547
F	-0.01119
G	0.8514
H	0.03678
I	0.001654

T E M P E R A T U R A

		V A L O R E S D E Z															
		30	34	38	42	46	50	54	58	62	66	70	74	78	82	90	
30	VAL	32.27	30.9	29.5	28.1	26.8	25.6	24.4	23.3	22.2	21.2	20.2	19.3	18.4	17.6	16.1	
32	VAL	32.89	31.4	29.9	28.4	27.1	26.7	24.8	23.3	22.1	21	20.8	20.9	20	19.1	18.4	
34	VAL	33.81	32.2	30.6	29.1	27.8	26.2	24.8	23.5	22.3	21.1	20.9	20.8	19.8	18.8	18	
36	VAL	34.93	33.3	31.6	30	28.9	27	25.8	24.1	22.8	21.5	20.3	20.1	19.2	18.6	18.8	
38	VAL	36.33	34.7	33	31.3	29.8	28	26.8	24.8	23.2	21.8	20.9	20.6	19.6	18.7	18.2	
40	VAL	38.04	36.4	34.6	32.8	31.1	29.4	27.8	26.2	24.7	23.2	21.9	20.4	20.1	19.7	19.5	
42	VAL	39.93	38.4	36.5	34.6	32.8	31	29.3	27.7	26	24.5	23	21.8	20.1	20.8	20.2	
44	VAL	42.02	40.8	38.7	36.8	34.8	33	31.2	29.4	27.7	26.1	24.8	23.4	21.4	20	21.3	
46	VAL	44.31	43.3	41.2	39.2	37.2	35.2	33.3	31.5	29.7	27.9	26.3	24.8	23	21.3	20.6	
48	VAL	46.89	46.2	44	41.9	40.8	37.8	36.8	35	33.1	30.4	28.3	26.8	24	23.3	20.3	
50	VAL	47.78	46.6	47.1	44.9	42.7	40.6	38.5	36.5	34.5	32.6	30.7	28.9	27.1	25.4	22.2	
52	VAL	49.33	47.8	49.8	47.2	44.9	42.7	41.5	39.4	37.4	35.4	33.4	31.8	29.8	27.8	24.4	
54	VAL	50.19	49.7	52.3	49.8	47.1	44.9	42.7	40.9	38.7	36.8	34.8	33.4	31.4	29.5	26.9	
56	VAL	51.38	50.7	53.3	50.7	47.3	45.6	43.5	41.8	39.8	37.8	35.8	34.5	32.5	30.5	28.7	
60	VAL	52.84	50.8	57	54.3	51.7	49.9	47.1	45.1	43.1	41.1	39.3	37	34.8	32.8	30.4	

EMPLEANDO 20% DE PERÓXIDO

**%
D E D E G R A D A C I O N**



Conclusiones

Con el análisis de datos ya realizado podemos concluir lo siguiente :

- Para el proceso de blanqueo con hidrosulfito de las tres variables que se tomaron en consideración (concentración, tiempo de residencia y temperatura) la temperatura es la variable que más afecta a la degradación de la celulosa.
- Para el proceso de blanqueo con peróxido la temperatura también es la que más afecta durante el proceso de blanqueo.
- Durante el proceso de blanqueo la celulosa se ve fuertemente degradada por el peróxido de hidrógeno mientras que por el hidrosulfito no es tan notorio. Esto se puede observar claramente haciendo varias comparaciones y observando una notable disminución de peso molecular presentado en la Tabla (1) y (2).

Con lo anterior podemos cumplir con el objetivo principal de la tesis y podemos concluir que la notable degradación que se observa con el peróxido de hidrogeno se deba a que las celulosa al oxidarse sufre diferentes tipos de degradación por ruptura de las cadenas del polímero, por rompimiento del ciclo de la glucosa y por la introducción del carbonilo y los grupos carboxílicos en varias posiciones en la unidad de anhidro-D-glucosa de la celulosa.

La principal aplicación de está tesis es que al obtener en forma numérica la degradación de la celulosa por medio del peso molecular, podemos predecir cual blanqueador afecta más. De está manera se conoce en forma teórica el por ciento de degradación a ciertas condiciones. Además de poder regular cualquiera de las tres variables según las necesidades que las empresas requieran.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Robins, J.H., Grant, J.R.
Enciclopedia Kirk - Othmer
Vol. 19 pag. 986-992 Recycling, paper.
- (2) Early Libby
Ciencia y Tecnología Sobre Pulpa y Papel
Tomo 1
*(2-a) Celulosa y Hemicelulosa pags. 79 - 101
*(2-b) Relaciones Celulosa - Agua pags. 495 - 515
- (3) James P. Casey
Pulpa y Papel, Química y Tecnología Química
Volumen 1
*(3-a) Hemicelulosas pags. 59 - 64
*(3-b) Lignina pags. 113 - 114
- (4) Robins, J.H., Grant, J.R.
Enciclopedia Kirk - Othmer
Vol. 19 pag. 986-992 Formación y Secado de la hoja
- (5) David N., S. Hon. Nobuo Shiraishi.
Wood and Cellulosic Chemistry pags. 1020 (1991)
*(5-a) Enciclopedia de la Ciencia y la técnica Editoria Oceano
Tomo 2 (1988)
- (6) "The Bleaching of Pulp"
TAPPI 1979 pag. 216
- (7) G. Devors
Química Orgánica (1969)
Celulosa pags. 582 - 583
- (8) Hans Krässig, Seewalchen, Australia, Jossef Schurz
University Graz, Australia
Hullman capitulo 1 pags 375-385

- (9) James P. Casey**
Pulpa y Papel, Química y Tecnología Química
Volumen 2 pags. 26 - 159
***(9-a) Contaminación de agua pags.457-563**
- (10) Reeves R.H. and Pearl, I.A.**
TAPPI 48 (2) pags. 121 - 125 (1965)
- (11) Datos proporcionados por Kimberly-Clark de México S.A de C.V.**
San Juan del Río Qro.
***(11-a) Proceso de blanqueo con peróxido de hidrógeno**
***(11-b) Proceso de blanqueo con hidrosulfito de sodio**
- (12) Francoise Flieder et. Al.**
Comparative Study of Four paper
Bleaching Methods Center de recherches sur la des documents graphiques.
Paris (1989)
- (13) Burton T.**
Technical Section CPPA
Annual Meetings Preprints pags. A131 - 138 (1985)
- (14) R. Barton C. Tredway**
M. Ellis & E. Sullivan. pags. 227-246
- (15) Hassan S. El Khadem**
Carbohydrate Chemistry Monosacaride and their Oligomers
Oxidacion with Oxygen Peroxide pag. 151
- (16) Rodrigues Ferdinand.**
Principios de los Sistemas Poliméricos ed. El manual moderno.
México D.F. 1 era ed. 1984
- (17) Son John Wiley and Son, Inc.**
Physical Chemistry of Macromolecules Basic Principies and Issue
USA 1991
- (18) Margarita Oliva Castelán Sánchez**
Tesis. "Tratamiento Biológico de Aguas Residuales de la Industria de la
celulosa y el papel. Avances y Prespectivas.
Año de registro: 1992

(19) Horacio Manlio Quintana Ferriz

Tesis. Estudio técnico de la degradación de los materiales disueltos presentes en las aguas residuales de la industria papelera empleando microorganismos flocculados*

Año de registro: 1993