

91
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LOS EFECTOS FISICOS PRODUCIDOS POR LA RADIACION GAMMA EN EL PAPEL

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
DANIEL HASELAG JIMENEZ GONZALEZ



MEXICO, D. F.



266321

1998.

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

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	Prof. Helio Flores Ramirez
Vocal	Prof. Carlos Guzmán De Las Casas
Secretario	Prof. José Manuel Méndez Stivalet
1er. Suplente	Prof. José Luis Galván Trejo
2do. Suplente	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

Sitio donde se desarrolló el tema :

Laboratorio de Química Orgánica 2F
Facultad de Química

Asesor del Tema

Dr. Helio Flores Ramirez



Sustentante

Daniel Haselag Jiménez González



DEDICADO A

Mis padres Silvia y Enrique

Mis hermanos Alejandro, Rocío y Enrique

Nina

Mis tíos y primos

Mis amigos

AGRADECIMIENTOS

Gracias Doctor Helio :

Por todo el apoyo que me brindó para culminar este trabajo

Gracias Reina y Sara :

Por todos sus consejos y ayuda.

ESTUDIO DE LOS EFECTOS FISICOS PRODUCIDOS POR LA
RADIACION GAMMA EN EL PAPEL

INDICE

	PAGINA
CAPITULO I	
INTRODUCCION	1
CAPITULO II	
ANTECEDENTES	5
Polímeros	6
Celulosa	9
Estructura molecular	10
Propiedades físicas	13
Sorción de humedad	14
Densidad	14
Solubilidad y viscosidad	15

	PAGINA
Propiedades químicas	16
Reactividad	17
Grado de polimerización	18
Grado de sustitución	19
Celulosas químicas	20
Fuentes	20
Derivados de la celulosa	21
Solubilidad	22
Nitrocelulosa	22
Papel	23
Tipos y características	23
Degradación de la Celulosa	25
Biológica	27
Por radiación	30
Radiactividad	30
Radiación alfa	30
Radiación beta	31
Radiación gamma	31
Absorción de rayos gamma	32
Peso molecular	33

	PAGINA
CAPITULO III	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
CAPITULO IV	
RESULTADOS Y ANALISIS	41
CAPITULO V	
CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFIA	68
ANEXO I	
NORMA D-2176 ASTM	72

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Uno de los principales usos de la celulosa, es sin duda como materia prima para la fabricación de papel, el cual ha sido de gran importancia para la humanidad desde que los Egipcios comenzaron a elaborar una especie del mismo aproximadamente en el año 3000 A.C. con la médula de la corteza de una planta llamada papyrus, aunque las primeras hojas delgadas que se fabricaron con fibras vegetales se hicieron hacia el año 150 D.C. por los Chinos.⁽¹²⁾

La celulosa es el polímero natural más abundante en la naturaleza y como tal puede sufrir una degradación que se manifiesta principalmente en la disminución de peso molecular debido a la ruptura de cadenas del polímero. Esta degradación o despolimerización puede ser causada intencionalmente para disminuir la viscosidad del material y de esta forma facilitar su manipulación en un proceso posterior para producir por ejemplo textiles y papel de diferentes características como lo son el Kraft y el mecánico que son los que actualmente se utilizan en mayor cantidad para la realización de documentos impresos.

La degradación puede ser también ocasionada por factores ajenos (y por lo tanto no deseada) como pueden ser el paso del tiempo (envejecimiento), por procesos físicos, químicos (hidrolíticos, pirolíticos u oxidativos). Aunque uno de los problemas más graves a los que se enfrentan los archivos bibliográficos que se tienen almacenados en ambientes no adecuados es el de degradación biológica provocada por microorganismos como los hongos y las bacterias, que degradan la celulosa en diferente forma pero siempre obteniendo como productos finales el dióxido de carbono y el agua, produciendo con esto la reducción del peso molecular y el consiguiente cambio en las propiedades mecánicas del papel.

En la actualidad, la eliminación de estos microorganismos se clasifica en dos tipos ; el tratamiento Químico que consiste en someter al documento infestado en atmósferas adversas a los microorganismos y el tratamiento Físico que puede ser térmico o por radiaciones ionizantes como la ultravioleta o gamma. Siendo esta última el objetivo de la tesis, que consiste en cuantificar los daños sufridos por el material celulósico durante el mencionado tratamiento.

Este trabajo es una continuación del realizado durante el año anterior en el mismo laboratorio ; “Determinación del peso molecular de celulosa irradiada con rayos gamma”, en el cual se evaluó el peso molecular viscosimétrico de celulosa irradiada a diferentes dosis, en donde se encontró que la celulosa proveniente de papel filtro sufrió una degradación de 82.1 % a una dosis de 12 Mrad y que la celulosa de un libro antiguo tuvo una degradación de 75.5 % a una dosis de 2 Mrad.

De los resultados obtenidos, se observó que el porcentaje de degradación es bastante alto y se decidió continuar el estudio evaluando ahora la resistencia a la tensión y a la flexión que tiene el papel irradiado a diferentes dosis por considerar que éstas son dos de las mas importantes propiedades mecánicas que requiere el papel para su conservación por largo tiempo.

Este estudio se efectuó en dos diferentes tipos de papel ; papel kraft (también llamado papel bond) y papel mecánico (papel periódico) por considerarlos representativos, ya que el papel kraft siempre ha sido muy utilizado y el papel mecánico es muy importante también para los archivos, porque se usa para la fabricación de periódicos y gacetas principalmente.

De estas dos clases de papel el kraft es de mejor calidad, principalmente porque contiene un 85 % de celulosa comparado con el 50 % que tiene el papel mecánico aproximadamente. Esto se debe al proceso de elaboración ya que la pasta para el papel mecánico se obtiene de la desintegración de la madera por un proceso de molienda en húmedo, mientras que la pasta para producir papel kraft es producida tratando la madera con bisulfitos y otros reactivos para obtener una celulosa mas pura.

Las muestras de papel fueron irradiadas en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

Las dosis utilizadas fueron desde 0.5 hasta 12 Mrad y la evaluación de las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión y a la flexión) se llevó a cabo en ambos sentidos del papel (tanto a lo ancho como a lo largo de la hoja).

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

POLIMEROS

Un polímero es una sustancia caracterizada por la múltiple repetición de uno o mas grupos denominados unidades constitutivas de repetición unidas unas a otras en cantidad suficiente para proveer ciertas características que no varían considerablemente con la adición o eliminación de unas cuantas unidades.

La palabra *polímero* se deriva del griego *poli* y *meros*, que significan mucho y partes respectivamente. Algunos científicos prefieren usar el término de macromolécula (molécula grande), en lugar de polímero.

Cuando el polímero esta constituido por una sola unidad estructural, son llamados homopolímeros y se denominan copolímeros cuando son producidos a partir de dos diferentes unidades monoméricas.

Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a su procedencia en :

- a) Naturales
- b) Artificiales o Semisintéticos
- c) Sintéticos

Los polímeros naturales son los que se presentan en la naturaleza, por ejemplo, la celulosa, el caucho natural, la caseína, y as resinas entre otros muchos ejemplos.

Los polímeros artificiales, llamados también semisintéticos, son los obtenidos por transformación química de los polímeros naturales, sin que se destruya de modo aparente su naturaleza macromolecular. Como ejemplos de este tipo de polímeros se pueden citar la nitrocelulosa o la seda artificial, obtenidas a partir de la celulosa ; la galatita, que se obtiene de la caseína ; o la goma y ebonita, obtenidas a partir del caucho natural.

Los polímeros sintéticos son los que se obtienen por vía puramente sintética a partir de sustancias de bajo peso molecular ; por ejemplo el nylon a partir de diaminas y ácidos alifáticos dibásicos y el poliestireno a partir del esireno entre otros ejemplos.

Si se considera su forma, los polímeros se clasifican en :

- a) Lineales
- b) Ramificados
- c) Reticulados

Los polímeros lineales están formados por largas cadenas de macromoléculas no ramificadas, ordenadas más o menos paralelamente o constituyendo una especie de ovillo enredado.

Los polímeros ramificados están constituidos por macromoléculas en las que la cadena principal presenta una serie de ramificaciones laterales, resultantes de haber tenido lugar procesos de polimerización en algunos de los monómeros de la cadena principal. A su vez, estas cadenas laterales pueden también estar ramificadas.

Los polímeros reticulados están formados por macromoléculas con cadenas y ramificaciones entrelazadas en las tres dimensiones del espacio, constituyendo el polímero en conjunto una especie de red tridimensional.

La celulosa es un polímero lineal o bidimensional que no puede reblandecerse a causa de los numerosos puentes de hidrógeno que hay entre cadena y cadena y está constituida por moléculas de anhidroglucosa unidas mediante enlaces covalentes.

DESARROLLO CRONOLÓGICO DE MATERIALES POLIMÉRICOS A PARTIR DE CELULOSA

FECHA	MATERIAL
Antes de 1800	Algodón, lino y celulosa en láminas (papel)
1846	Nitración de la celulosa (Shönbein)
1868	Celuloide (Nitrato de celulosa plastificada; Hyatt)
1889	Fibras celulósicas regeneradas (Chardonnet)
1889	Películas fotográficas de nitrato de celulosa (Reichenbach)
1907	Soluciones de acetato de celulosa (barniz; Doerfinger)
1908	Películas fotográficas de acetato de celulosa
1912	Láminas de celulosa regenerada (celofán)
1923	Lacas de nitrato de celulosa para automóviles
1924	Fibras de acetato de celulosa (Acetato de Rayón)
1927	Barras y láminas de acetato de celulosa
1935	Etilcelulosa

CELULOSA

La celulosa es un polisacárido que tiene la fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$ y es el principal componente de la membrana celular de la mayor parte de las plantas (es el compuesto orgánico más abundante de la naturaleza), tiene un diámetro de 7.7 nm en la madera y 8.8 nm en el caso del algodón. Técnicamente se da el nombre de celulosa a las fibras blancas que se obtienen cuando se somete la materia vegetal a tratamientos de purificación mediante los cuales se extraen casi totalmente los demás componentes de la planta.⁽¹⁰⁾

El proceso de aislamiento afecta el Grado de Polimerización, que para la celulosa virgen o sin tratar ha sido estimado aproximadamente en 10,000 unidades de glucosa. Los puentes de hidrógeno inter e intramoleculares son responsables de la mayoría de las propiedades físicas y químicas de la macromolécula. En la pared celular, la celulosa se agrupa formando paquetes largos en forma de hilos delgados llamadas microfibrillas. El ancho de éstas microfibrillas ha sido estimado de 3 a 3.5 nm.

Aún cuando cuenta con un gran número de grupos hidroxilo, tres por unidad de anhidroglucosa, este polímero orgánico es prácticamente insoluble en agua como en todos los disolventes orgánicos comunes. Esta característica es causada por el hecho de que las cadenas poliméricas forman puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo adyacentes, lo que deriva en un polímero lineal al ser capaz la celulosa de formar fibras con resistencia considerable a la deformación, puesto que es de esperar que las interacciones entre cadenas paralelas refuercen al eje de la macromolécula y por consiguiente sea también más rígida.⁽⁸⁾

Payen, investigador Francés, fue quien le dio el nombre de celulosa a este polisacárido y en 1842 determinó la siguiente composición: C 44.4%, H 6.2% y O 49.4%. El peso molecular del monómero es 162.⁽²⁰⁾

ESTRUCTURA QUIMICA

Las propiedades de la celulosa y sus derivados indican claramente que es un polímero natural cuyo peso molecular es muchos tantos mayor que el de su unidad constructora de anhidrido de glucosa.

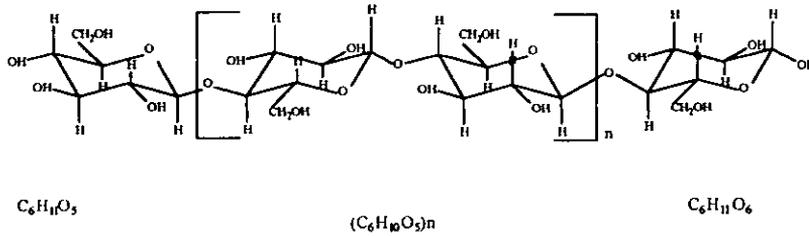
El peso molecular de un material celulósico produce efectos importantes en algunas de sus propiedades físicas; por ejemplo: dentro de ciertos límites las propiedades mecánicas mejoran cuando se aumenta el peso molecular. Por esta razón en la industria de la celulosa se considera que la determinación de la viscosidad, que da la medida del peso molecular, es uno de los ensayos más importantes de la celulosa.⁽¹⁰⁾

La degradación de la celulosa se puede efectuar por diversos tratamientos, y de ella resulta principalmente la ruptura de las cadenas de celulosa y la consiguiente reducción del peso molecular.

Cuando se hidroliza parcialmente la celulosa con ácidos, se obtiene "hidrocelulosa", cuyas propiedades son determinadas por las circunstancias en que se efectúa la hidrólisis.

Las hidrocelulosas suelen tener menos viscosidad y menor resistencia a la tensión, y mayores poderes reductor y solubilidad en soluciones alcalinas acuosas, que las celulosas con que se preparan. En la formación de hidrocelulosa probablemente la única alteración química es la ruptura de enlaces 1,4-glucosídicos y la consiguiente producción de cadenas más cortas de celulosa. Si se hace la hidrólisis con ácidos, la celulosa se convierte casi cuantitativamente en glucosa.

Si se calientan fibras de celulosa, particularmente a temperatura mayor de 140°C, se reducen la viscosidad y la resistencia a la tracción, se forman grupos reductores y aumenta su solubilidad en soluciones alcalinas. Cuando se excluye el oxígeno, la degradación de celulosa con el calor es más lenta. Las temperaturas muy altas destruyen la celulosa.



ESTRUCTURA DE LA CELULOSA

Para el caso específico de la celulosa, la unidad polimérica corresponde a dos unidades de glucopiranososa, debido a que si se tomara como base solamente una unidad de glucopiranososa, la siguiente no será exactamente igual ya que el oxígeno cetálico tiene que acomodarse en otro arreglo espacial.

PROPIEDADES FISICAS

La celulosa es relativamente higroscópica. Bajo condiciones atmosféricas normales (20°C y 60% de humedad relativa) adsorbe de 8 a 14% de su peso en agua. La celulosa se expande en agua y sin embargo, es insoluble en agua o en ácidos diluidos. En ácidos concentrados, puede sufrir severos daños.⁽²⁰⁾

La celulosa no funde; la descomposición térmica comienza a los 180°C y su punto de ignición es mayor de 290°C.

Densidad: 1.52 - 1.59 g/cm³

Índice de refracción: (respecto al eje de la fibra)

1.62 paralelo

1.54 perpendicular

Constante dieléctrica: (altamente dependiente de las condiciones de humedad)

2.2 - 7.2 (a 50 Hz)

Conductividad eléctrica:

500 kV/cm

Calor de combustión:

17.46 J/g

Calor de cristalización:

18.7 - 21.8 kJ / mol de glucosa

Calor específico:

1.00 - 1.21 J / g K

Coefficiente de conductividad térmica:

0.255 kJ / m h K (paquete suelto)

0.920 kJ / m h K (comprimido)

Superficie interna específica:

10 - 200 m²/g

Sorción de humedad.

La celulosa absorbe o emite el vapor de agua y otros vapores que hay en la atmósfera hasta que alcanza el equilibrio. El contenido de humedad en equilibrio de la celulosa varía según la humedad relativa de la atmósfera en que se encuentra.

La resistencia de las fibras de algodón es mayor en estado húmedo que en el original, pero sucede lo contrario con las fibras de rayón (celulosa regenerada). La conductividad eléctrica de la celulosa aumenta considerablemente cuando es mayor el contenido de humedad y en esto se fundan los instrumentos eléctricos con que se mide rápidamente la humedad contenida en la celulosa.

El agua puede penetrar en los espacios interfibrilares, produciendo una hinchazón de la fibra de celulosa. En esos espacios quedan localizadas las moléculas de agua por fuerzas de valencia secundarias y mediante enlace por puente de hidrógeno, con los grupos hidroxilo de las moléculas de celulosa marginales. A causa de la ordenación paralela fibrilar de las cristalitas, la hinchazón es anisotrópica, siendo grande radialmente y pequeña longitudinalmente.

Densidad.

De los estudios sobre la estructura de la fibra se deduce que no es uniforme la densidad de la celulosa en una sola fibra. El promedio de densidad varía según su procedencia y puede ser modificada por tratamiento químico.

Solubilidad y viscosidad.

No obstante ser higroscópica y contar con un gran número de grupos hidroxilo, tres por unidad de anhidroglucosa, la celulosa es prácticamente insoluble en agua como en todos los disolventes orgánicos comunes, pero si es soluble en soluciones concentradas de ácidos minerales fuertes; por ejemplo: ácido sulfúrico de 72%, ácido clorhídrico de 40% y ácido fosfórico de 85%, también es soluble en algunas disoluciones de complejos metálicos, por ejemplo: hidróxido de cupramonio que es una solución que contiene el complejo de color azul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; en solución de hidróxido cúprico y etilendiamino que contienen el complejo de $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$; en disoluciones acuosas de cloruro de zinc al 72% y de tartrato de hierro y sodio. Esta característica es causada por el hecho de que las cadenas poliméricas forman puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo adyacentes, lo que deriva en un polímero lineal al ser capaz la celulosa de formar fibras con resistencia considerable a la deformación, puesto que es de esperar que las interacciones entre cadenas paralelas refuercen el eje de la macromolécula y por consiguiente sea también más rígida.⁽¹⁰⁾

Experimenta hidrólisis rápida en soluciones de ácidos inorgánicos a la temperatura ordinaria, pero la hidrólisis es muy lenta a bajas temperaturas. Los grupos hidroxilo libres de la molécula de celulosa absorben humedad del aire, la cuál aumenta el volumen del substrato, éste aumento de volumen abre la estructura por el rompimiento de algunos de los puentes de hidrógeno. La interacción de la celulosa con soluciones altamente polares de ácidos, bases, sales y complejos causa que la celulosa se hinche aún mas.

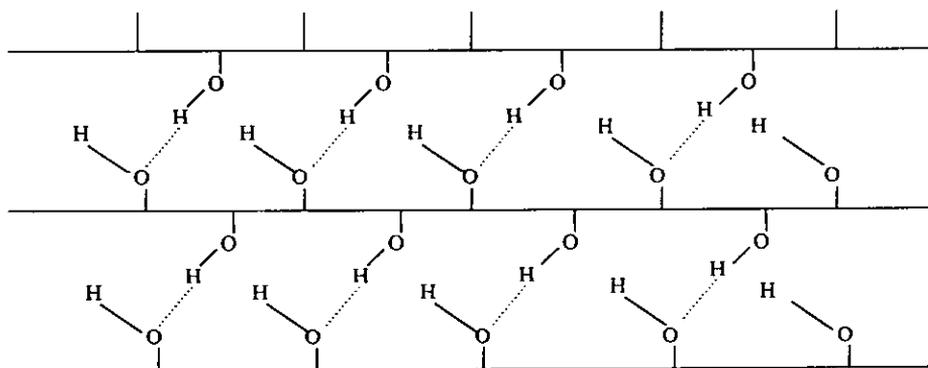
La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones de celulosa y de sus derivados y aumenta muy rápidamente con la concentración; además, con frecuencia tienen fluidez correspondiente al modelo no Newtoniano, por cuanto no es constante la viscosidad aparente, sino que varía según la velocidad de flujo.

PROPIEDADES QUIMICAS

La reactividad química de la celulosa es determinada en gran medida por la estructura supermolecular de su estado sólido. La mayoría de las reacciones en fibras de celulosa son heterogéneas. La reacción media ocurre en un sistema sólido de dos fases:

- a) Las regiones desordenadas (amorfás), que son principalmente localizadas en la superficie de las fibras elementales o sus agregaciones y en las regiones interconectadas entre las cristalitas elementales de las fibras.
- b) Los elementos cristalinos ordenados.

Cualquier reacción va a comenzar primero en la superficie desordenada de las fibras elementales o sus agregaciones (reacción topoquímica) y después, bajo condiciones favorables avanza hacia las regiones interconectadas entre las cristalitas elementales para posteriormente penetrar en las mismas.



AGURPAMIENTO FIBRILAR DE MACROMOLECULAS DE CELULOSA

Reactividad de la celulosa.

La celulosa es insoluble en los reactivos ordinarios que se usan para preparar los derivados. Las reacciones de la celulosa son de dos clases: 1) Reacciones heterogéneas o fibrosas; en este caso el derivado es insoluble en la mezcla de reacción; el reactivo se difunde por la fibra y se efectúa la reacción sin que se destruya su estructura. 2) Reacciones topoquímicas; el producto es soluble en el medio de reacción. Ésta se produce principalmente en la superficie externa de la fibra y progresa hacia adentro al disolverse el producto en la mezcla de reacción.

La celulosa de buena reactividad es la que reacciona con velocidad conveniente para dar un producto de buena uniformidad. La forma física de la celulosa tiene efecto considerable en su reactividad. Para algunas operaciones se puede manipular bien la celulosa seca a granel. Para otras es conveniente convertirla en hojas bastante densas que se dividen en partículas pequeñas antes o después del contacto con los reactivos. Algunas veces se mejora la reactividad reduciendo el promedio de longitud de fibra. La proporción de humedad de la celulosa influye en su reactividad para la esterificación. El secado excesivo ocasiona reactividad deficiente probablemente porque se vuelve demasiado densa la fibra.

Grado de polimerización.

El grado de polimerización, G.P., de la celulosa natural (promedio de unidades de anhidroglucosa por cadenas de celulosa) se encuentra regularmente en el rango de 5000 a 10000. El G.P. de la mayoría de los derivados comerciales es mucho menor, porque la celulosa experimenta degradación durante su purificación y conversión subsecuente en derivados. Este G.P. es el promedio del grado de polimerización de todas las cadenas que contiene la muestra.

La mayoría de las propiedades mecánicas de los derivados de celulosa varían según el G.P. de manera muy similar; entre otras, la resistencia a la tracción, al impacto y a la flexión, la elongación, etc. En general, el G.P. de derivados útiles de celulosa es de 50 a 100. Cuando es menor, los productos no forman películas, fibras ni plásticos adecuados. Al aumentar el G.P. de 100 a 250, mejoran bastante rápidamente las propiedades mecánicas.

El Grado de Polimerización se puede conocer de la siguiente forma :

$$GP = PM / 162$$

En donde PM es el peso molecular del polímero y 162 es el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa.

La viscosidad de las soluciones de derivados de celulosa, el punto de reblandecimiento a temperatura de fluidez de los plásticos, aumenta junto con el G.P.; en la práctica, se puede obtener noción de las propiedades mecánicas por la viscosidad de la solución.

Grado de sustitución.

En la mayoría de los derivados comerciales son sustituidos algunos de los hidroxilos de la celulosa. El grado de sustitución se expresa como número medio de hidroxilos sustituidos de los tres que hay libres en la unidad de anhidroglucosa.

Todo derivado comercial de celulosa que sea soluble en disolventes orgánicos tiene sustitución de 2.0 a 3.0. En general, los derivados solubles en agua o en álcali tienen sustituciones mucho menores. Muchas veces, variaciones comparativamente leves en la sustitución producen efecto notable en la solubilidad y otras propiedades. La uniformidad de la sustitución produce mucho efecto en las propiedades de los derivados celulósicos. La falta de uniformidad en la sustitución ocasiona defectuosa solubilidad e inferiores propiedades mecánicas.

La celulosa experimenta las siguientes reacciones químicas al ser convertida en derivados: 1) reacción de los grupos hidroxilos; 2) rotura de los enlaces entre unidades de anhidroglucosa. La magnitud de estas dos reacciones es indicada por las dos propiedades fundamentales: sustitución y viscosidad, respectivamente.

CELULOSAS QUIMICAS

Se les da este nombre a las celulosas que se emplean como materia prima en la producción de derivados celulósicos así como productos de celulosa regenerada. Constan casi exclusivamente de pulpas de madera y algodones químicos purificados que se obtienen con diferentes calidades para diferentes usos finales como pueden ser ; lacas, plásticos, adhesivos, películas fotográficas, envases de las mismas y pinturas.

Fuentes de Celulosa.

No obstante que la celulosa constituye por lo menos la tercera parte del peso en seco de la materia vegetal que existe en el mundo, la celulosa para operaciones químicas se obtiene de dos fuentes: la madera y los linteres de algodón, los cuales deben ser purificados: la primera se convierte en pulpa, y mediante una operación más de purificación, en pulpa para disolución. El algodón es convertido en algodón químico. El proceso de purificación produce efecto notable en la reactividad de la celulosa.

En el caso de la madera, además del polisacárido posee otros constituyentes. Si bien la composición depende en gran medida de la fuente, se puede describir una composición típica para la madera : Celulosa 50%, Hemicelulosa 24%, Lignina 22.5% y Resinas 3.5%. Las hemicelulosas son polisacáridos de menor peso molecular, la lignina se encuentra en la madera como soporte estructural y material adhesivo cuya función es la de mantener unidas las fibras de celulosa.

Otra fuente importante de celulosa es el algodón, que cuenta en sus semillas con dos tipos de fibras : fibras cortas llamadas linteres, que son de una longitud media de 2.3 cm y con un diámetro de 0.02 mm, que se utilizan en la preparación de celulosas químicas y las fibras más largas o filamentos denominadas como algodón de 3 a 5 cm de longitud de diámetro menor que el que se presenta en los linteres.

Este polímero natural también puede ser encontrado en las fibras naturales tales como el yute, lino, cáñamo y ramio, que se encuentran formadas casi exclusivamente por celulosa. La paja contiene aproximadamente un 30% de celulosa en su estructura

DERIVADOS DE LA CELULOSA

Los derivados importantes de celulosa que se producen en escala comercial se pueden clasificar de la siguiente manera:

I. Ésteres de celulosa:

A. Inorgánicos

1. Nitrato (nitrocelulosa)

B. Orgánicos

1. Acetato
2. Propionato
3. Acetatopropionato
4. Acetatobutirato

II. Éteres de celulosa:

A. Solubles en disolventes orgánicos

1. Celulosa etílica
2. Celulosa bencílica

B. Solubles en agua o en soluciones acuosas de hidróxido de sodio

1. Celulosa metílica
2. Celulosa carboximetílica sódica
3. Celulosa hidroxietílica

Solubilidad de los derivados de celulosa.

La solubilidad de los derivados de celulosa y de muchos otros polímeros de gran peso molecular no es una cosa precisa que se pueda expresar de manera cuantitativa como se expresa la de sustancias de reducido peso molecular. Algunos líquidos forman geles con derivados de celulosa.

En general, la viscosidad de soluciones de derivados de celulosa (como las de todos los polímeros), es mucho mayor que la de compuestos de bajo peso molecular. La viscosidad crece muy rápidamente con la concentración.

Nitrocelulosa.

La nitrocelulosa (nitrato de celulosa), es un éster celulósico en que algunos de los hidroxilos fueron sustituidos por el radical $-\text{ONO}_2$. Es un sólido blanco, fibroso e inflamable, y el único éster de celulosa comercial de un ácido inorgánico. Es el derivado de celulosa más antiguo que se conoce. Aunque la nitrocelulosa se preparó ya en 1845 por el procedimiento que hoy es industrial, la aplicación del mismo en gran escala comenzó en la Primera Guerra Mundial.

PAPEL

La mayor parte del papel se fabrica a partir de la madera empleando procedimientos mecánicos o químicos, con los que se obtienen los dos tipos principales de pasta de papel : la pasta mecánica, que se obtiene de la desintegración de la madera por un proceso de molienda en húmedo, y la pasta química, producida tratando la madera con bisulfatos y otros reactivos para obtener una celulosa más o menos pura.

Las pastas mecánicas no sirven por sí solas para fabricar papel (prácticamente, contienen todas las sustancias no celulósicas de la madera) y se utilizan, mezcladas con fibras más largas y resistentes, en la fabricación de cartón o de papeles de poca calidad. El papel de periódico, por ejemplo, contiene un 80% de pasta mecánica (la cual contiene un 50% de celulosa aproximadamente), un 15% de celulosa y un 5% de productos encolantes y de adición.⁽⁵⁾

La celulosa puede dividirse en dos categorías : una porción insoluble (celulosa alfa) y una fracción soluble en medio alcalino (hemicelulosa). La lignina brinda a la madera fuerza estructural, pero debe de eliminarse de las fibras de celulosa para la obtención de una buena calidad de papel. En su estado natural, la lignina es un polímero complejo y altamente insoluble, el cual debe descomponerse hasta el punto en que su peso molecular y características estructurales permitan su disolución. La degradación de la lignina se logra mediante el tratamiento químico de las astillas de la madera. Dado que muchas de las propiedades del papel dependen del peso molecular de la celulosa en el producto, resulta de fundamental importancia el hecho de que las reacciones de degradación se limiten a la lignina.

Las pastas químicas están constituidas por celulosa y, según el reactivo empleado, reciben el nombre de pastas al bisulfito, a la sosa o pasta Kraft. A partir de ellas se obtiene una amplia gama de calidades, según los procedimientos de elaboración que se han seguido, los porcentajes de mezcla con otras fibras y los aditivos empleados.

Las propiedades mecánicas del papel están determinadas principalmente por el acomodamiento que tienen las fibras de celulosa, ya que influye en gran medida el empaquetamiento paralelo longitudinal de sus largas cadenas macromoleculares.

Debido a esto, las propiedades ópticas y la resistencia mecánica es distinta en ambas direcciones. Las fibras de celulosa muestran entonces un comportamiento anisótropo, es decir, las características de la fibra dependen de la dirección considerada. Por su distribución longitudinal, anisótropa, las fibras de celulosa presentan una mayor resistencia al desgarre en dirección transversal que en longitudinal, o sea, paralelamente al eje de la fibra, ya que para desgarrarla transcursalmente deben vencerse las fuerzas de valencia principales.

Al aumentar el grado de orientación de las macromoléculas en el contexto fibroso, aumenta la resistencia a la tracción y disminuye el alargamiento relativo de la fibra, ya que con el empaquetamiento paralelo aumenta el efecto de las fuerzas de valencia secundarias que dificulta el deslizamiento de las fibrillas entre sí.⁽¹²⁾

DEGRADACION DE LA CELULOSA

La celulosa puede ser despolimerizada o descompuesta por procesos hidrolíticos, pirolíticos, oxidativos y por medios mecánicos. La degradación de la celulosa se puede efectuar por diversos tratamientos, y de ella resulta principalmente la ruptura de las cadenas de celulosa y la respectiva reducción del peso molecular. Dicha degradación puede ser producida intencionalmente con el fin de reducir la viscosidad y facilitar la manipulación durante el proceso posterior.

La repercusión que tiene la degradación en la celulosa es específica para cada caso, pero en general se presenta el fenómeno conocido como envejecimiento, que tiene las siguientes características :

- a) Disminución del peso molecular de la cadena polimérica.
- b) Modificación en su apariencia superficial (aparición de grietas y manchas principalmente)
- c) Alteración de las propiedades mecánicas (resistencia al impacto, tensión y flexión)
- d) Cambio de color.

La hidrólisis ácida puede proceder como un proceso homogéneo con ácidos fuertes, que disuelven el sustrato o como un proceso heterogéneo con ácidos débiles. Bajo estas últimas condiciones, la celulosa mantiene su estructura fibrosa y el proceso de hidrólisis tiene lugar a una velocidad mas rápida durante la etapa inicial de la reacción debido a la penetración en las regiones accesibles. La hidrólisis en esta etapa remueve del 10 al 12% y rápidamente reduce el Grado de Polimerización.

La sacarificación de la madera y de los desperdicios de la celulosa, ya sea por ácido clorhídrico o sulfúrico concentrado o diluido son diferentes métodos industriales para la producción de D-glucosa y sus productos de fermentación.

La pirólisis rápida de la celulosa tiene lugar a temperaturas arriba de 250°C y da levoglucosan y otros productos de pirólisis. Las reacciones pirolíticas pueden ser catalizadas, especialmente por un agente ácido

Bajo condiciones alcalinas, la celulosa es degradada por una reacción, la cuál convierte las unidades de azúcar en ácidos sacarínicos por un proceso de hidrólisis aleatorio que reduce el Grado de Polimerización y la viscosidad. Esta reacción incrementa la degradación de los polisacaridos y es usada deliberadamente para reducir el peso molecular y la viscosidad de los productos para la facilidad en su manejo.

La celulosa es sensible a la oxidación por aire y agentes oxidantes, especialmente bajo condiciones hidrolíticas y pirolíticas. Bajo estas condiciones las propiedades físicas de las fibras de celulosa se deterioran rápidamente y si el proceso continúa, se forma oxixelulosa, la cuál disminuye el Grado de Polimerización.

Cuando se hidroliza parcialmente la celulosa con ácidos, se obtiene "hidrocelulosa", cuyas propiedades son determinadas por las circunstancias en que se efectúa la hidrólisis. Las hidrocelulosas suelen tener menos viscosidad y menor resistencia a la tensión, y mayores poderes reductor y solubilidad en soluciones alcalinas acuosas, que las celulosas con que se preparan. En la formación de hidrocelulosa probablemente la única alteración química es la ruptura de enlaces 1,4-glucosídicos y la consiguiente producción de cadenas más cortas de celulosa. Si se hace la hidrólisis con ácidos, la celulosa se convierte casi cuantitativamente en glucosa.⁽¹⁸⁾

Si se calientan fibras de celulosa, particularmente a temperatura mayor de 140°C, se reducen la viscosidad y la resistencia a la tracción, se forman grupos reductores y aumenta su solubilidad en álcali. Cuando se excluye el oxígeno, es más lenta la degradación de celulosa con el calor. Las temperaturas muy altas destruyen la celulosa.

La radiación electromagnética desde la región del infrarrojo hacia la de mayor frecuencia disminuye la resistencia a la tracción y la viscosidad de las fibras de celulosa. El curso de la degradación es modificado por la temperatura y la humedad. El oxígeno, los catalizadores metálicos y ciertos colorantes aceleran la degradación por la luz; otros colorantes la reducen. Las reacciones que se producen en la degradación fotoquímica son muy complejas, pero de los resultados se deduce que la principal reacción es la oxidación.

Otro método importante de degradación química es el debido al tratamiento con rayos gamma, que se utiliza con el principal objetivo de la esterilización.

DEGRADACION BIOLOGICA

Ciertas bacterias, hongos y protozoos degradan la celulosa. De la clase de microorganismos depende la naturaleza de los productos intermedios (por ejemplo: azúcares, ácidos alifáticos y alcoholes). La biodegradación de la celulosa principalmente involucra una despolimerización hidrolítica de materiales celulósicos hasta compuestos de bajo peso molecular, produciendo finalmente unidades de glucosa monomérica por catálisis de los sistemas enzima celulasa de los organismos vivos. El dióxido de carbono y el agua son los productos finales de la descomposición de la celulosa por microbios.

En la celulólisis aeróbica, los microorganismos convierten la celulosa a dos productos : CO_2 y sustancias celulares, no hay acumulación de intermediarios carbonáceos y la concentración de ácidos orgánicos raramente es apreciable ; mientras que en la anaerobiósis, los microorganismos liberan como productos finales varias sustancias orgánicas como CO_2 , H_2 , etanol y ácidos orgánicos. La celulólisis sin oxígeno es lenta y los microorganismos anaeróbicos no son tan sensibles a la acidez y han sido encontrados en pH de hasta 4.3.

Algunos microorganismos capaces de utilizar celulosa.⁽¹⁸⁾

HONGOS	BACTERIAS	ACTINOMICETOS
Alternaria	Bacillus	Micromonospora
Aspergillus	Cellulomanas	Nocardia
Chaetomium	Clostridium	Streptomyces
Coprinus	Corynebacterium	Streptosporangium
Fomes	Cytophaga	
Fusarium	Polyangium	
Myrothecium	Pseudomonas	
Penicillium	Sporocytophaga	
Polyporus	Vibrio	
Rhizoctonia		
Rhizopus		
Trichoderma *		
Trichotheicum		

* Microorganismo con mayor actividad celulolítica.

BACTERIAS

Las bacterias atacan al papel con menos frecuencia que los hongos. Son organismos microscópicos, formados por una sola célula que puede presentar diferentes formas: bastones, esferas o espirales. En general, para desarrollarse necesitan un medio con un porcentaje de humedad determinado y un pH neutro o ligeramente alcalino. Las zonas atacadas por ellas presentan manchas con diferentes intensidades y un aspecto gelatinoso. Estas áreas afectadas se vuelven transparentes y absorbentes.

HONGOS

Los hongos se pueden desarrollar en condiciones ambientales diversas, tanto en ambientes húmedos como en ambientes relativamente secos. La mayoría de los hongos se desarrollan favorablemente en presencia de oxígeno a una temperatura superior de 22°C, un pH de 4.5 a 6.5 a una humedad relativa superior a 65%, los hongos que atacan al papel requieren para poder desarrollarse la necesidad de absorber las sustancias nutritivas, por medio de filamentos delgados llamados hifas, que en conjunto forman el llamado micelio. En la parte superior presentan unas estructuras reproductoras de donde se originan las esporas, que son el principal medio de propagación para los hongos. Estos microorganismos presentan una gran variedad de formas, tamaños y colores.

La acción que ejercen los hongos en el papel puede llevarse a cabo de diferentes maneras:

- 1.- Mecánicamente por la penetración de las hifas en el papel.
- 2.- Por secreción de enzimas que degradan la celulosa.
- 3.- Por la producción de manchas de diversos colores.

Los hongos atacan principalmente la madera, procesa al sustrato lignocelulósico complejo con su propio mecanismo biocatalítico o bioquímico. En general, el decaimiento de la madera es convenientemente clasificada en tres tipos: putrefacción-café, putrefacción-blanca y putrefacción blanda. Estos tipos son distinguidos por el color y apariencia morfológica de la madera decaída.

Los hongos de putrefacción-café despolimerizan la celulosa mucho más rápido en los estados iniciales de la destrucción de la madera, mientras que los hongos de putrefacción-blanca despolimerizan con más lentitud en todo el proceso. Las diferencias pueden explicarse en términos de la ausencia o diferencia en las funciones catalíticas de la celulosa o sistemas enzimáticos entre los dos tipos de hongos.

RADIOACTIVIDAD

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica, sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.⁽¹⁴⁾

El proceso de degradación por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o pura energía, y convirtiéndose en algún otro elemento en el primer caso o el mismo elemento en otro estado de energía en el segundo, es conocido como decaimiento radiactivo. Este es un proceso espontáneo y al azar, independiente de factores externos. La probabilidad de que un núcleo radiactivo particular emita partículas o rayos en la unidad de tiempo adoptada, es independiente del destino de núcleos vecinos y también independiente del estado químico de los átomos o de sus condiciones físicas.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son de 4 especies principales:

a) Partículas alfa, que consisten en 2 neutrones asociados con 2 protones. Pueden ser consideradas como núcleos de átomos de helio. Tienen una masa de 4 u.m.a. (unidad de masa atómica) y 2 cargas positivas. Es importante considerar aquí que la unidad de masa atómica es equivalente a 1/12 de la masa del átomo de C-12, o sea igual a 1.66043×10^{-24} g. La masa del protón es igual a 1.007277 u.m.a. La masa del electrón es igual a 0.000549 u.m.a. La masa del neutrón es igual a 1.008665 u.m.a.

Si un núcleo atómico es radiactivo y emite una partícula alfa, pierde 2 unidades en carga y 4 unidades de masa. Este átomo se convierte en otro elemento, con número atómico menor (número de protones que han disminuído en 2 unidades) y número de masa menor (número de protones mas neutrones que han disminuído en 4 unidades).

b) Las partículas beta; son partículas de masa despreciable (su masa es la del electrón) y pueden presentar carga negativa o positiva. La partícula beta- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo, el cual aumenta 1 unidad su carga positiva, al transformar un neutrón en protón. Por tanto, el número atómico aumenta 1 unidad, el átomo se convierte en el elemento situado 1 lugar a la derecha en la tabla periódica y su número de masa permanece igual. La partícula beta+ o positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón y una partícula de la misma masa que el electrón pero con carga positiva es emitida por el núcleo. El número atómico decrece 1 unidad.

c) Los neutrones son partículas sin carga teniendo una masa de aproximadamente 1 u.m.a. Por tanto, los núcleos perdiendo neutrones no cambian su número atómico pero su número de masa disminuye una unidad por cada neutrón emitido. La emisión de neutrones se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.

d) Los rayos gamma son radiaciones electromagnéticas, similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con mucho menor longitud de onda y en consecuencia mucho mayor energía. Los rayos gamma, al igual que los rayos X, tienen energías bien definidas ya que son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, pero mientras los rayos gamma son emitidos por el núcleo, los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo u orbitales. Los rayos gamma son a menudo llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.

Interacción de las radiaciones electromagnéticas con la materia.

Los rayos gamma son emitidos por el núcleo, cuando éste se encuentra en un estado de excitación y decae a un nivel inferior de energía. La emisión de rayos X tiene lugar cuando ocurre una transición entre un estado de excitación del átomo a otro de inferior energía, por el cambio de un electrón a una órbita interior. Como estos procesos ocurren entre dos niveles definidos de energía, las radiaciones resultantes tienen una dimensión energética específica. La energía de los rayos gamma abarca un intervalo de keV a MeV en tanto que aquella de los rayos X va de valores próximos a cero hasta 50 keV. El modo de interacción de los rayos X y gamma con la materia es el mismo en esencia, difiriendo solamente en la cantidad de energía que disipan en la materia al ser absorbidos.

Absorción de rayos Gamma.

Cuando un flujo de rayos γ pasa a través de la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente. Por lo tanto, existe una relación análoga a la ley fundamental del decaimiento radiactivo. Los rayos γ son absorbidos según una ley exponencial caracterizada por un espesor medio y un coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción lineal es una función de la energía de la radiación y de la densidad del medio absorbente. Si llamamos \mathcal{I}_0 a la intensidad inicial de un flujo de rayos γ , medida en términos de cuentas por unidad de tiempo en un sistema de detección, X al espesor en centímetros de un determinado material colocado entre la fuente radiactiva y el detector, y μ al coeficiente de absorción lineal de ese determinado material, tendremos que la intensidad \mathcal{I} de rayos γ después de atravesar el material, estará dada por la expresión :

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_0 e^{-\mu X}$$

REDUCCION DEL PESO MOLECULAR DE LA CELULOSA DEBIDO AL TRATAMIENTO CON RAYOS GAMMA

Como se mencionó anteriormente, la determinación del peso molecular de las cadenas poliméricas es de gran importancia, ya que define, en gran medida, las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del polímero.⁽⁸⁾

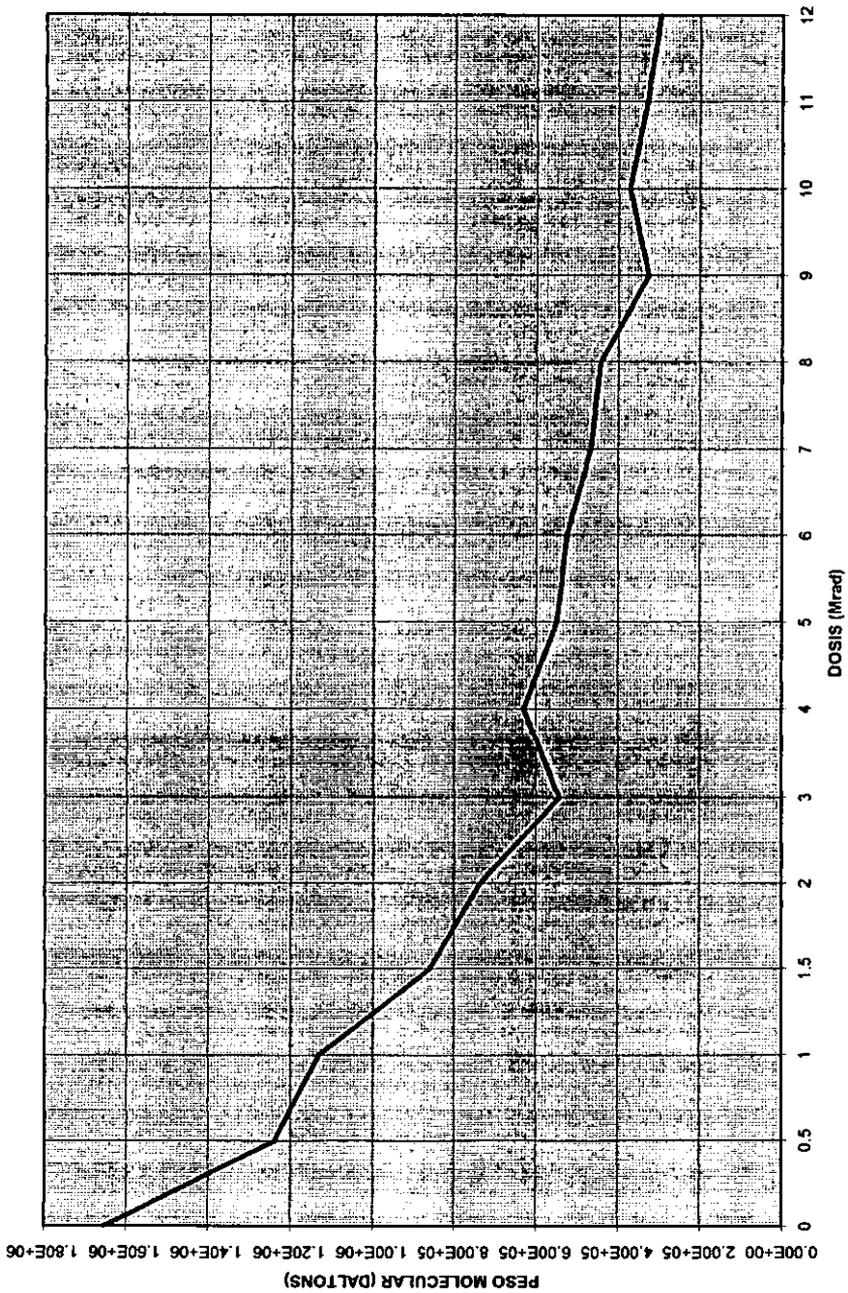
A continuación se presentan las gráficas obtenidas en la determinación del peso molecular de celulosa irradiada con rayos gamma.

El peso molecular fue obtenido por medio de un método viscosimétrico a partir de capilares.

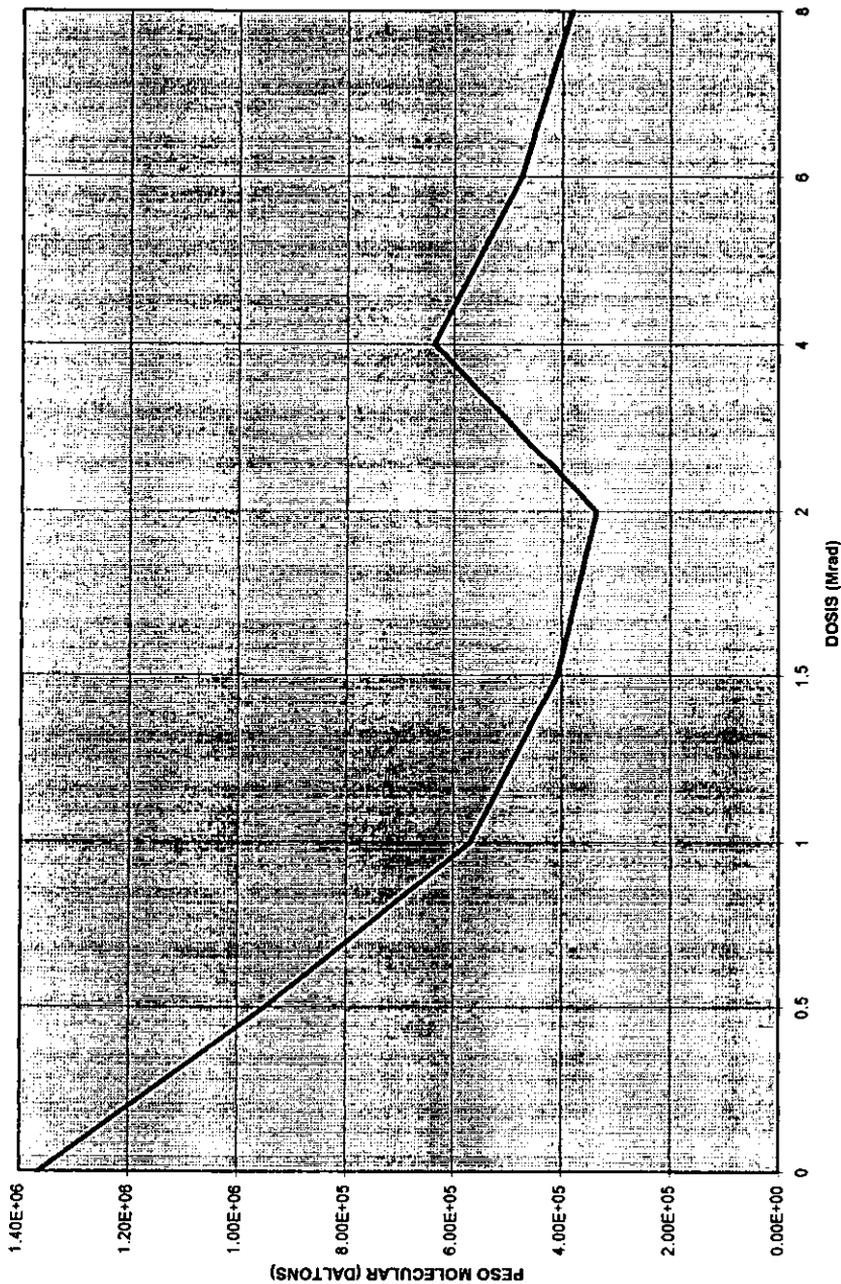
La gráfica 1 es la obtenida para la celulosa nitrada de papel filtro tipo Whatman y aquí se reportan los datos obtenidos de la viscosimetría con las dosis de radiación en Mrad y el peso molecular obtenido en Daltons.

La gráfica 2 es el resultado del tratamiento de celulosa proveniente de las hojas de papel de un libro del siglo pasado.

CELULOSA DE PAPEL FILTRO



CELULOSA DE LIBRO ANTIGUO



DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas fueron papel bond y papel periódico, que fueron irradiadas en la unidad de irradiación gamma del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

En la siguiente tabla se reportan las dosis de radiación solicitadas para ambos tipos de papel :

DOSIS SOLICITADA (Mrad)	DOSIS OBTENIDA (Mrad)
0.5	0.90 Mín - 0.95 Máx
1	1.23 Mín - 1.27 Máx
1.5	1.58 Mín - 1.78 Máx
2	2.32 Mín - 2.42 Máx
3	2.83 Mín - 3.02 Máx
4	3.87 Mín - 4.15 Máx
5	4.88 Mín - 5.18 Máx
6	5.95 Mín - 6.46 Máx
7	7.19 Mín - 7.47 Máx
8	7.89 Mín - 8.25 Máx
9	9.45 Mín - 9.45 Máx
10	9.69 Mín - 10.15 Máx
11	11.01 Mín - 11.50 Máx
12	11.92 Mín - 12.53 Máx

Nota: Dosis Obtenida se refiere al rango que certifica el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares para cada muestra irradiada. Las diferencias existentes en cuanto a las dosis obtenidas respecto a las dosis solicitadas se deben al modo de funcionamiento del irradiador con el que se trabajó, en el cual no es posible especificar una dosis determinada, por lo que se tiene que reportar como un rango. En adelante se utilizará el número medio entre cada rango de las dosis obtenidas para facilitar el tratamiento estadístico de los datos.

Para los dos tipos de papel se manejaron también muestras no irradiadas para funcionar como muestras patrón.

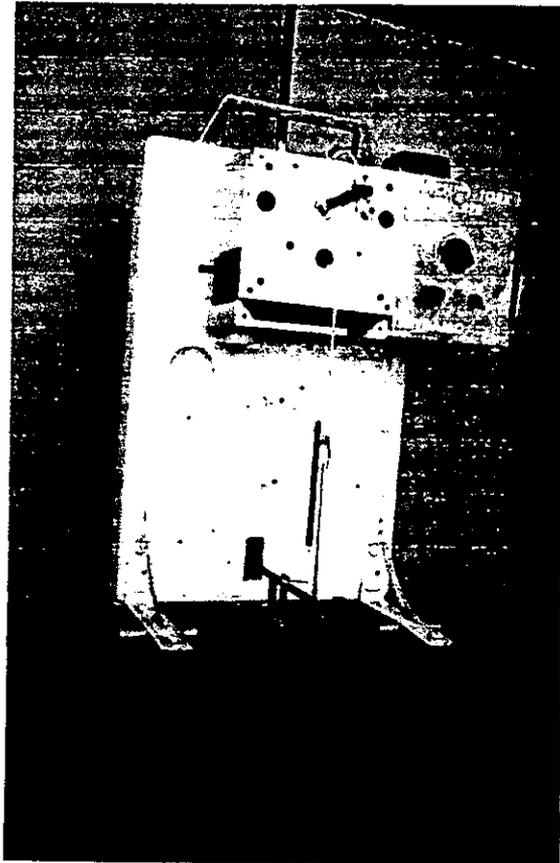
PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron cortadas en rectángulos de 1.5 x 15 cm., los cortes se realizaron tanto a lo ancho como a lo largo de cada hoja. Estas dimensiones fueron las mismas que se utilizaron para las 2 pruebas.

Durante la realización de la parte experimental no se controlaron a detalle variables específicas e importantes para el comportamiento de las propiedades del papel como son la temperatura y la humedad, por lo que esto pudo haber contribuido con un grado de error a los resultados finales del estudio.

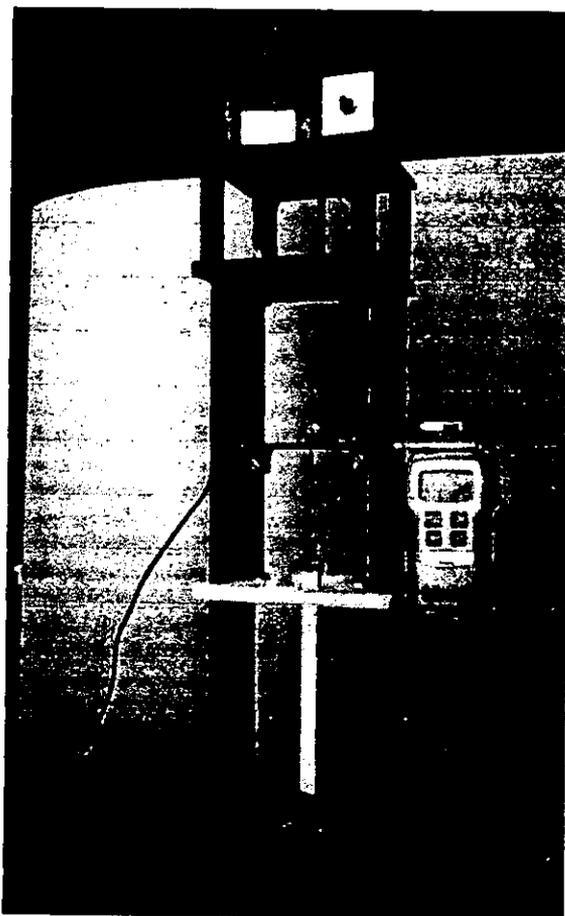
RESISTENCIA A LA FLEXION

El aparato (MIT) se calibró a una velocidad constante de 175 dobles dobleces por minuto y la carga utilizada fue de 200 gramos para todas las muestras y el ángulo de flexión utilizado fue de 105° . El número de flexiones de cada muestra fue registrado mediante un contador automático instalado en el aparato, el cual es mostrado en la siguiente fotografía :



RESISTENCIA A LA TENSION

La resistencia del papel a la tensión se realizó mediante el aparato mostrado en la figura, en donde se le aplica a las muestras una fuerza de tensión constante que se registra automáticamente en el momento en que se rompe la muestra.



RESULTADOS Y ANALISIS

CAPITULO IV

RESULTADOS Y ANALISIS

Para cada muestra se realizaron 5 lecturas y de éstas se obtuvo un promedio que es el que de aquí en adelante se reporta.

En la siguiente tabla se presenta el resultado de las pruebas de resistencia a la flexión.

RESISTENCIA A LA FLEXION

DOSIS (M ² d)	BOND		PERIODICO	
	LARGO (FLEXIONES)	ANCHO (FLEXIONES)	LARGO (FLEXIONES)	ANCHO (FLEXIONES)
0	802	513	506	41
0.5	484	618	210	30
1	369	395	179	38
1.5	395	462	258	28
2	231	234	231	21
3	303	200	252	30
4	213	183	199	27
5	126	167	116	30
6	105	150	175	21
7	82	72	148	28
8	49	69	117	21
9	46	50	109	22
10	24	38	79	10
11	15	39	57	11
12	13	38	42	7

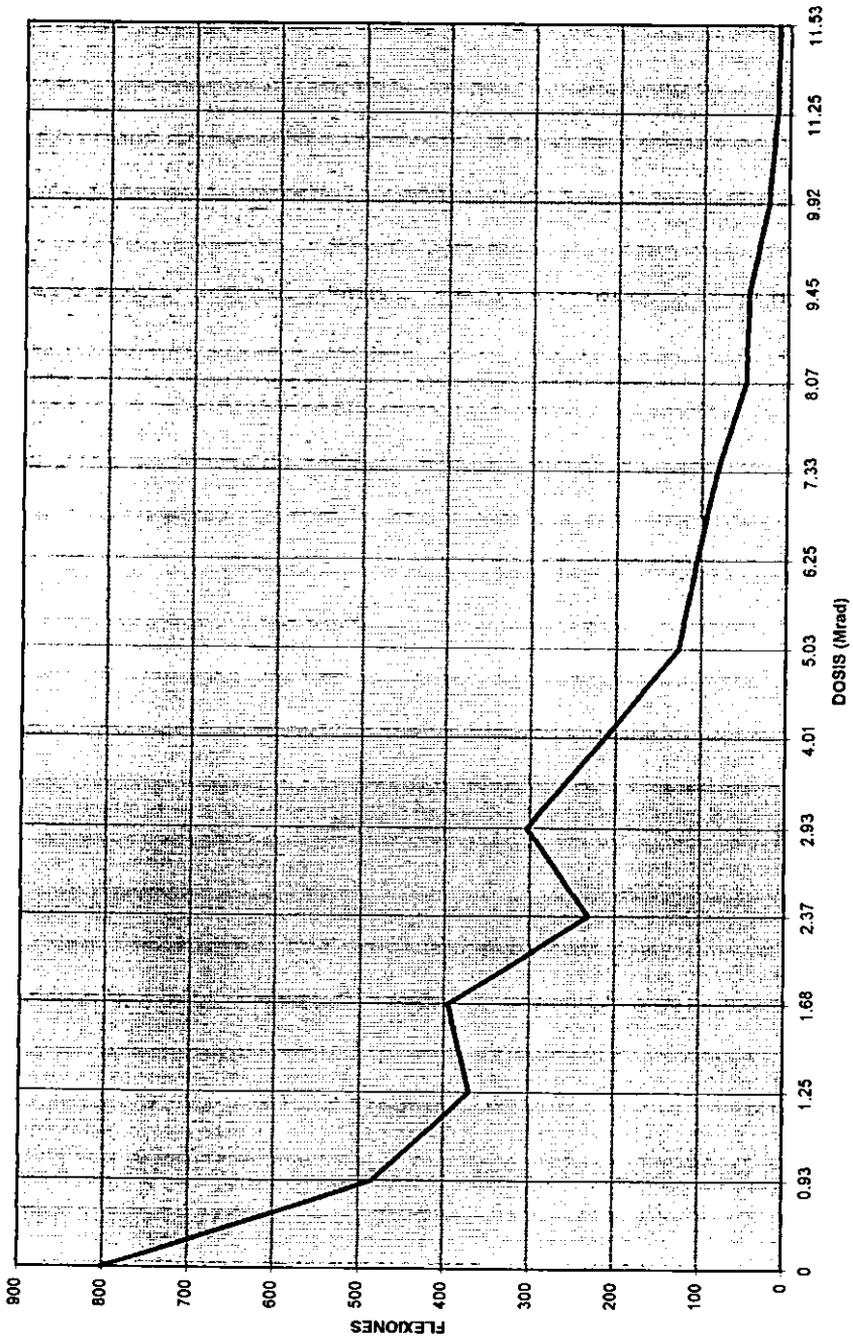
Los datos presentados a continuación son los obtenidos de la prueba de resistencia a la tensión.

RESISTENCIA A LA TENSION

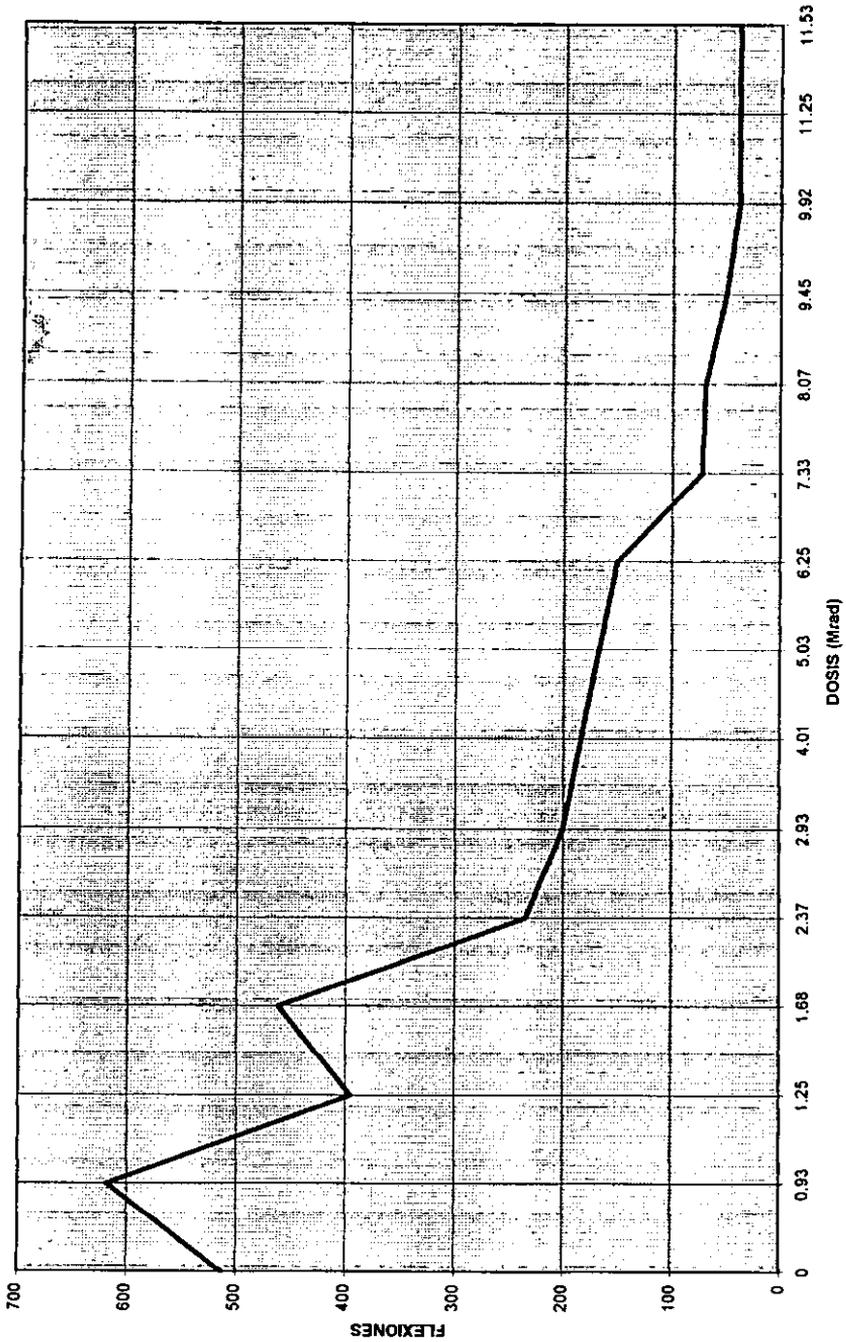
DOSIS (Mrad)	BOND		PERIODICO	
	LARGO (Kg)	ANCHO (Kg)	LARGO (Kg)	ANCHO (Kg)
0	7.16	4.18	4.31	1.24
0.5	7.32	4.13	3.42	1.26
1	7.26	3.92	3.48	1.19
1.5	7.08	4.04	3.54	1.3
2	7.03	4.0	3.94	1.24
3	6.81	3.85	3.99	1.16
4	6.87	3.82	3.81	1.56
5	6.69	3.82	3.82	1.3
6	6.9	3.63	3.69	1.29
7	6.58	3.59	3.55	1.19
8	6.58	3.75	3.81	1.17
9	6.51	3.55	3.91	1.38
10	6.22	3.73	3.09	1.14
11	6.26	3.49	3.4	1.11
12	5.75	3.46	3.25	1.43

A continuación se presentan cada una de las ocho gráficas obtenidas de la parte experimental :

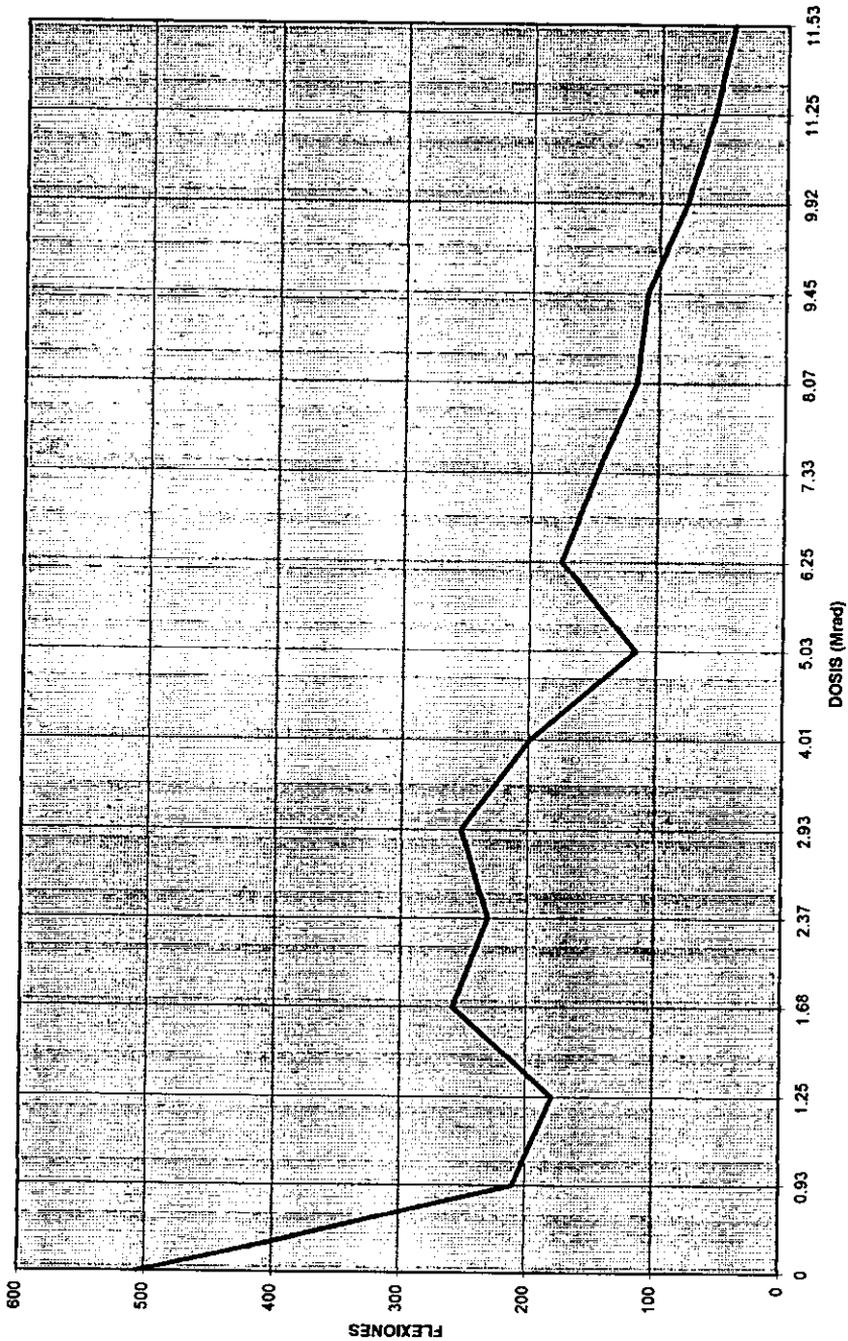
FLEXION BOND LARGO



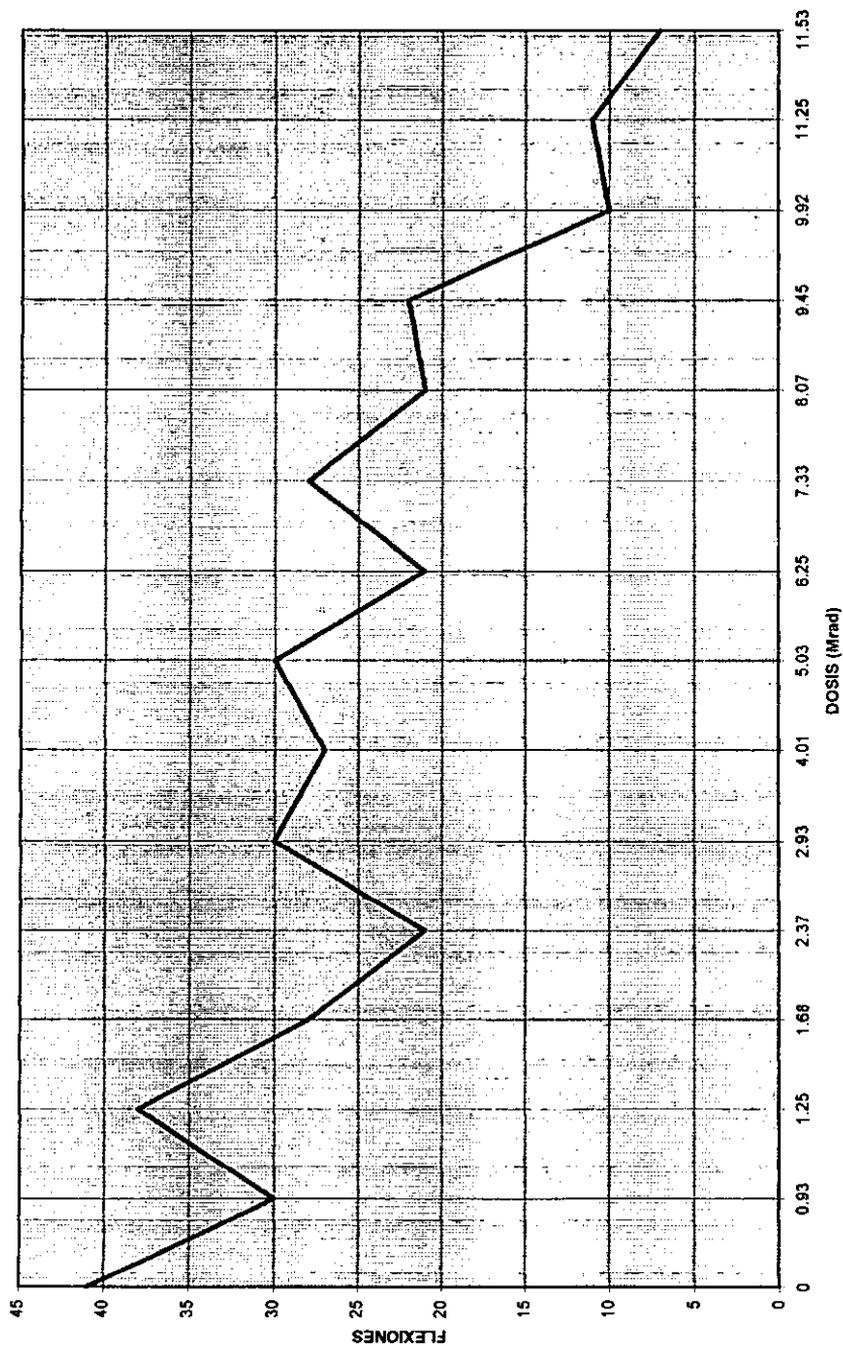
FLEXION BOND ANCHO



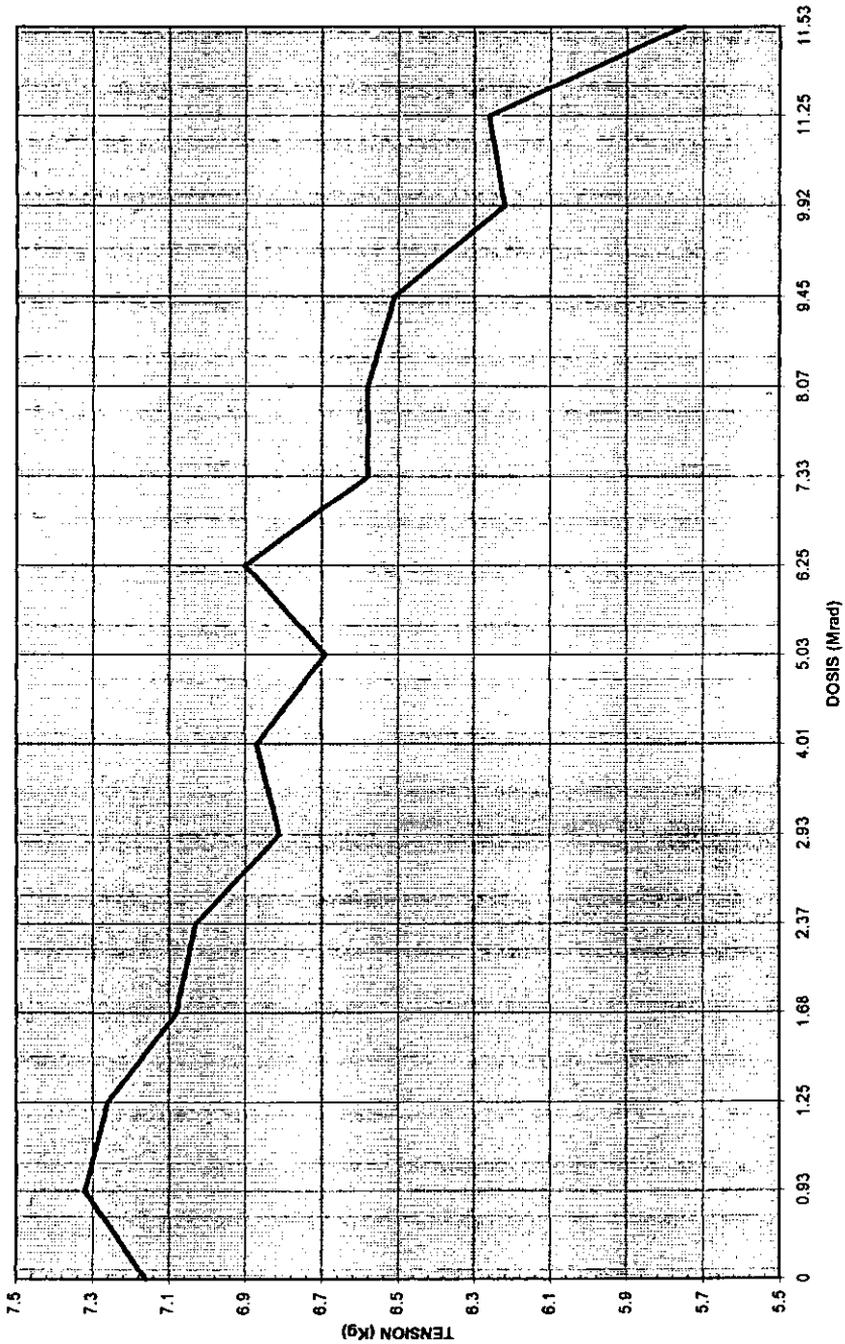
FLEXION PERIODICO LARGO



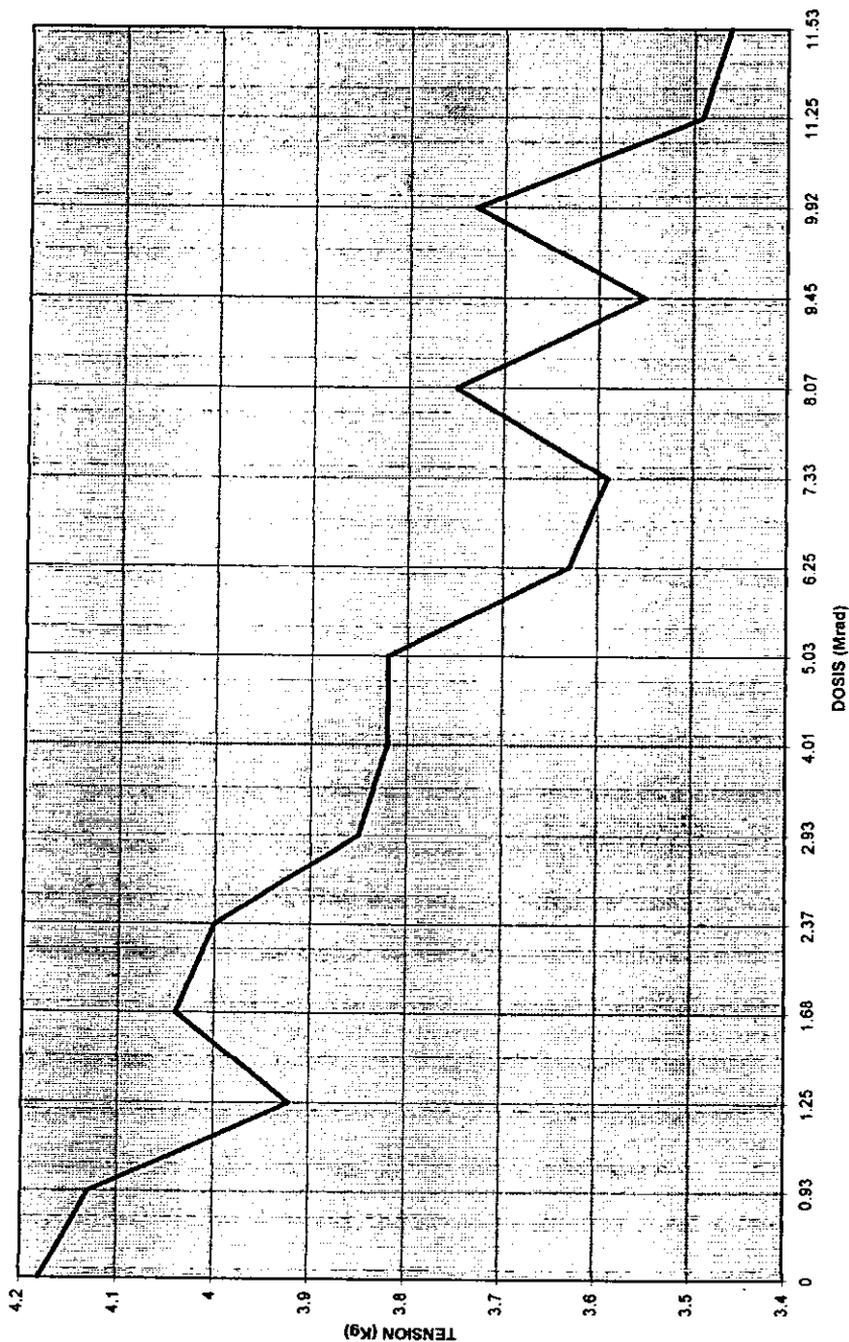
FLEXION PERIODICO ANCHO



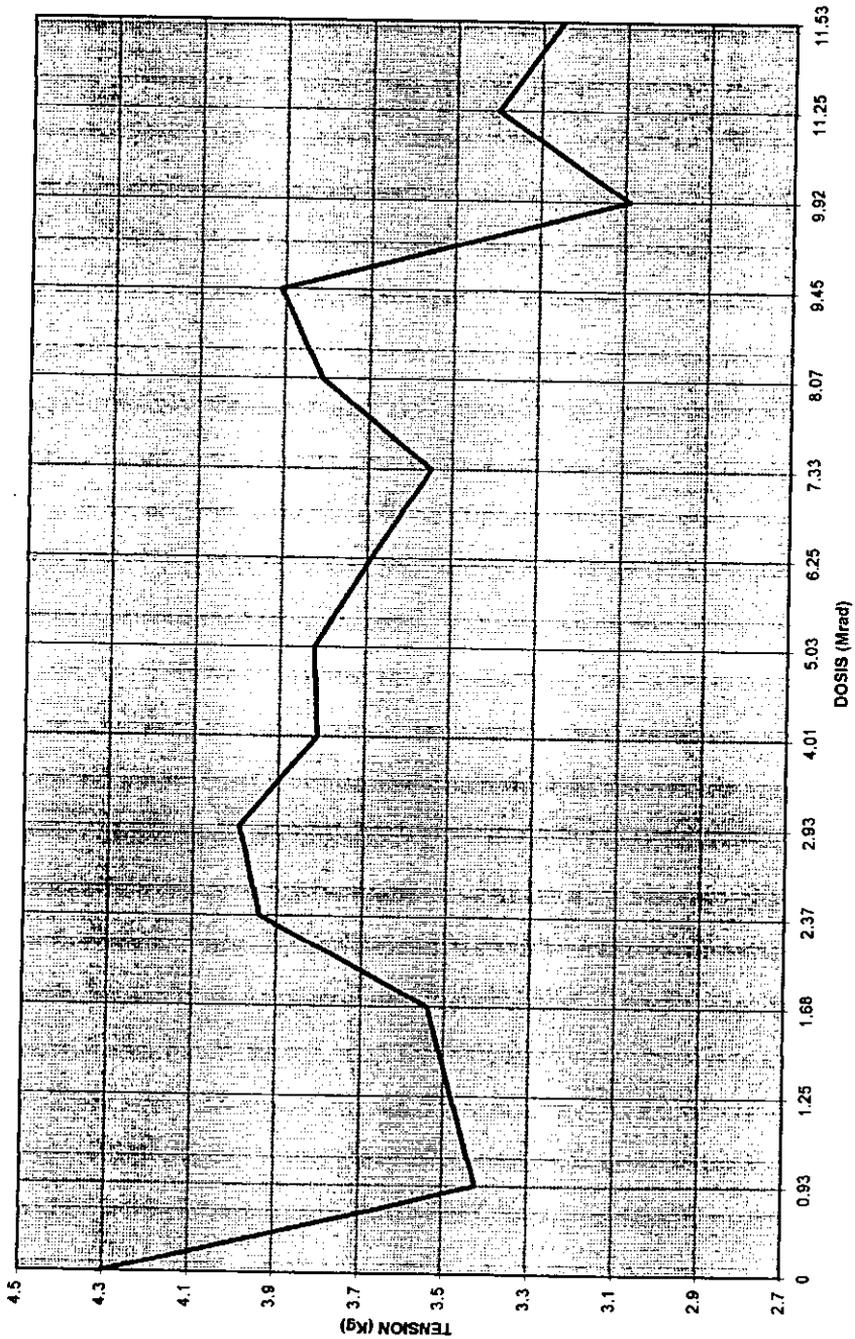
TENSION BOND LARGO



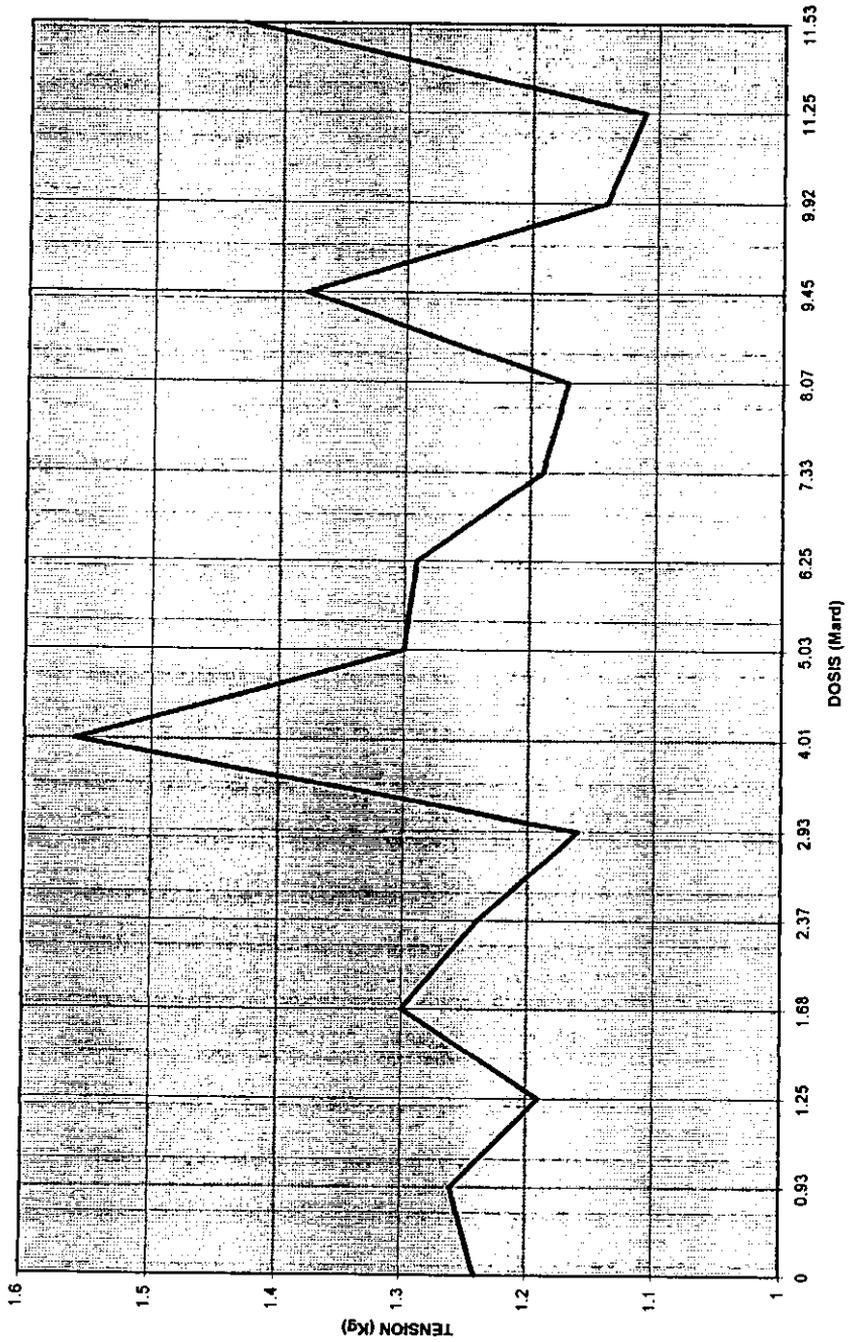
TENSION BOND ANCHO



TENSION PERIODICO LARGO



TENSION PERIODICO ANCHO



Como se puede observar, los dos tipos de papel sufren el mismo proceso de degradación al ser sometidos al tratamiento con radiación gamma y esto se manifiesta con una disminución en sus propiedades mecánicas, apreciándose principalmente éste efecto cuando las dosis de radiación son mínimas, es decir, la estructura del papel comienza a degradarse desde el inicio del tratamiento con rayos gamma.

Se observa claramente en los resultados, que para las dos pruebas realizadas (resistencia a la tensión y a la flexión), el papel bond presenta valores mas altos, por lo que podemos comprobar que es de mejor calidad y esto se debe principalmente a que contiene un porcentaje mayor de celulosa comparado con el papel periódico.

En general, el papel bond presenta una tendencia mas clara en todos los resultados que el papel periódico porque debido a su composición posee una estructura mas homogénea.

En lo que referente a los resultados de acuerdo al corte del papel (a lo largo o a lo ancho de la hoja), se obtuvo en todos los casos una resistencia mayor para las hojas cortadas a lo largo, ya que las fibras del material celulósico se encuentran distribuidas en esa forma.

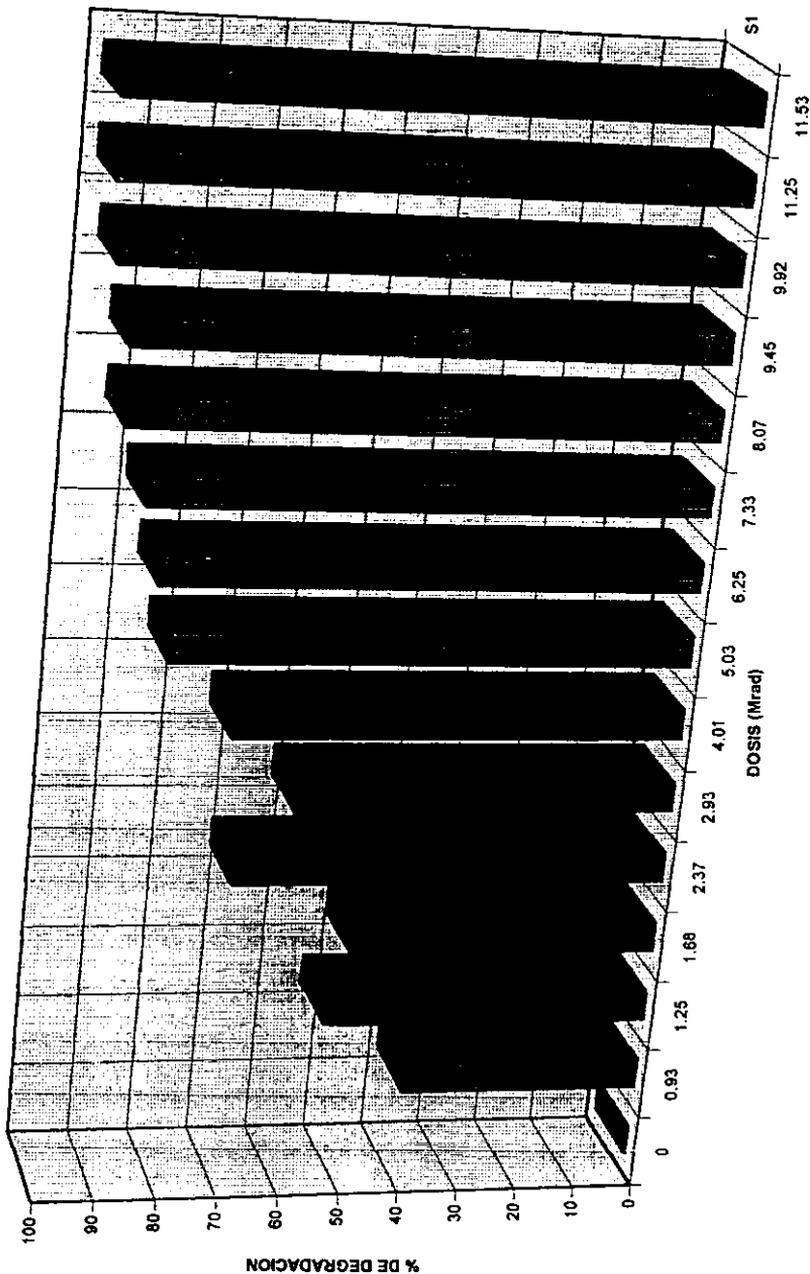
Para poder apreciar mejor el efecto que tienen los rayos gamma sobre las propiedades mecánicas del papel se presentan los siguientes datos que corresponden al porcentaje de degradación respecto a la dosis de radiación utilizada, tomando como base al papel no irradiado y posteriormente las respectivas gráficas.

PORCENTAJES DE DEGRADACION

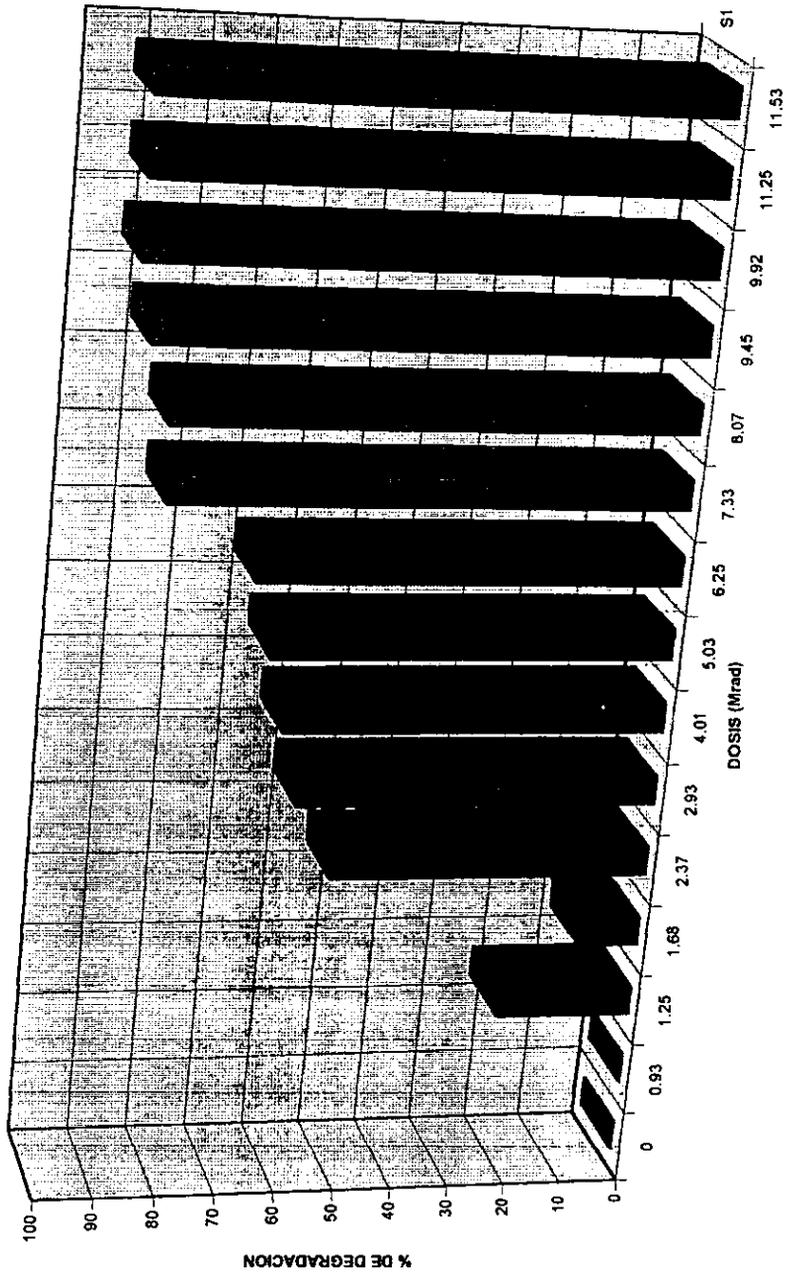
FLEXION

DOSIS	BOND		PERIODICO	
	LARGO	ANCHO	LARGO	ANCHO
0	0	0	0	0
0.5	39.7	0	58.5	26.8
1	54.0	23.0	64.6	7.3
1.5	50.7	9.9	49.0	31.7
2	71.2	54.4	54.3	48.8
3	62.2	61.0	50.2	26.8
4	73.4	64.3	60.7	34.1
5	84.3	67.4	77.1	26.8
6	86.9	70.8	65.4	48.8
7	89.8	86.0	70.8	31.7
8	93.9	86.5	76.9	48.8
9	94.3	90.3	78.5	46.3
10	97.0	92.6	84.4	75.6
11	98.1	92.4	88.7	73.2
12	98.4	92.6	91.7	82.9

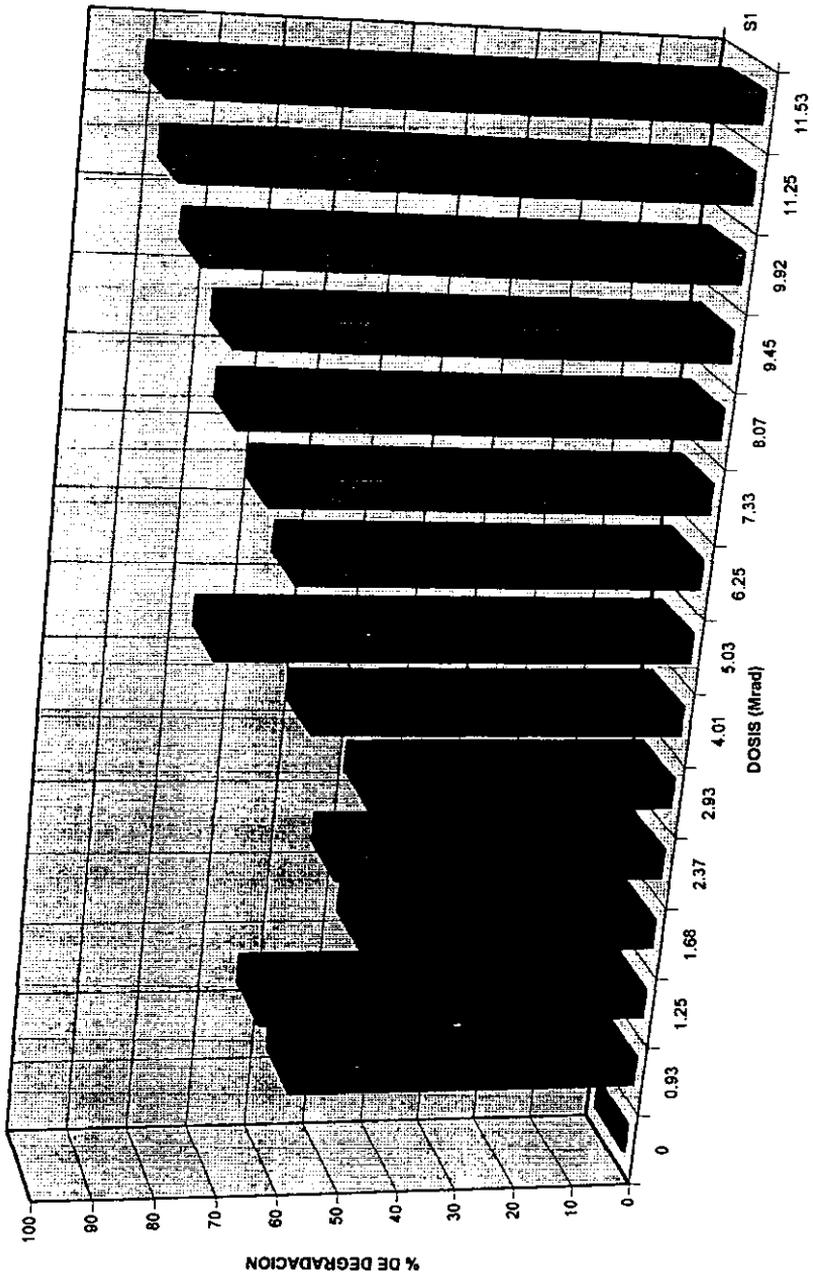
DEGRADACION BOND LARGO EN FLEXION



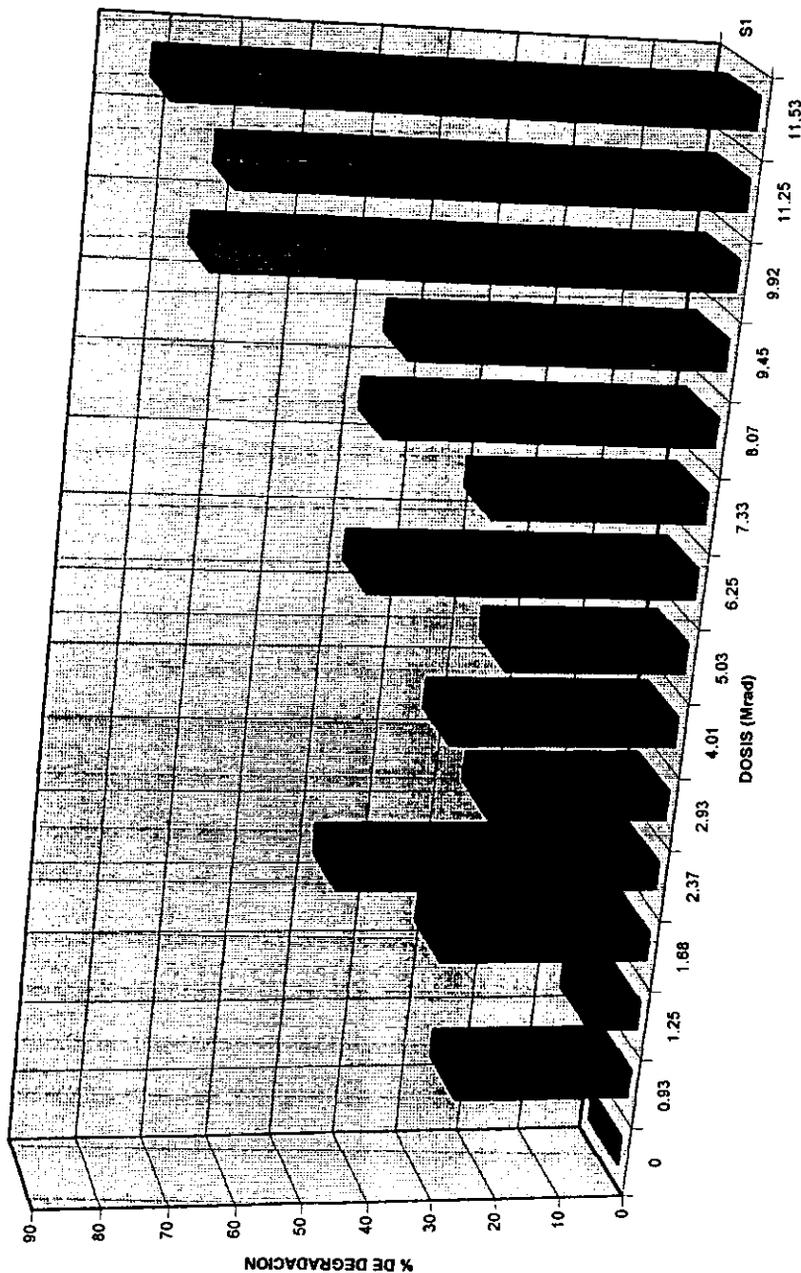
DEGRADACION BOND ANCHO EN FLEXION



DEGRADACION PERIODICO LARGO EN FLEXION



DEGRADACION PERIODICO ANCHO EN FLEXION

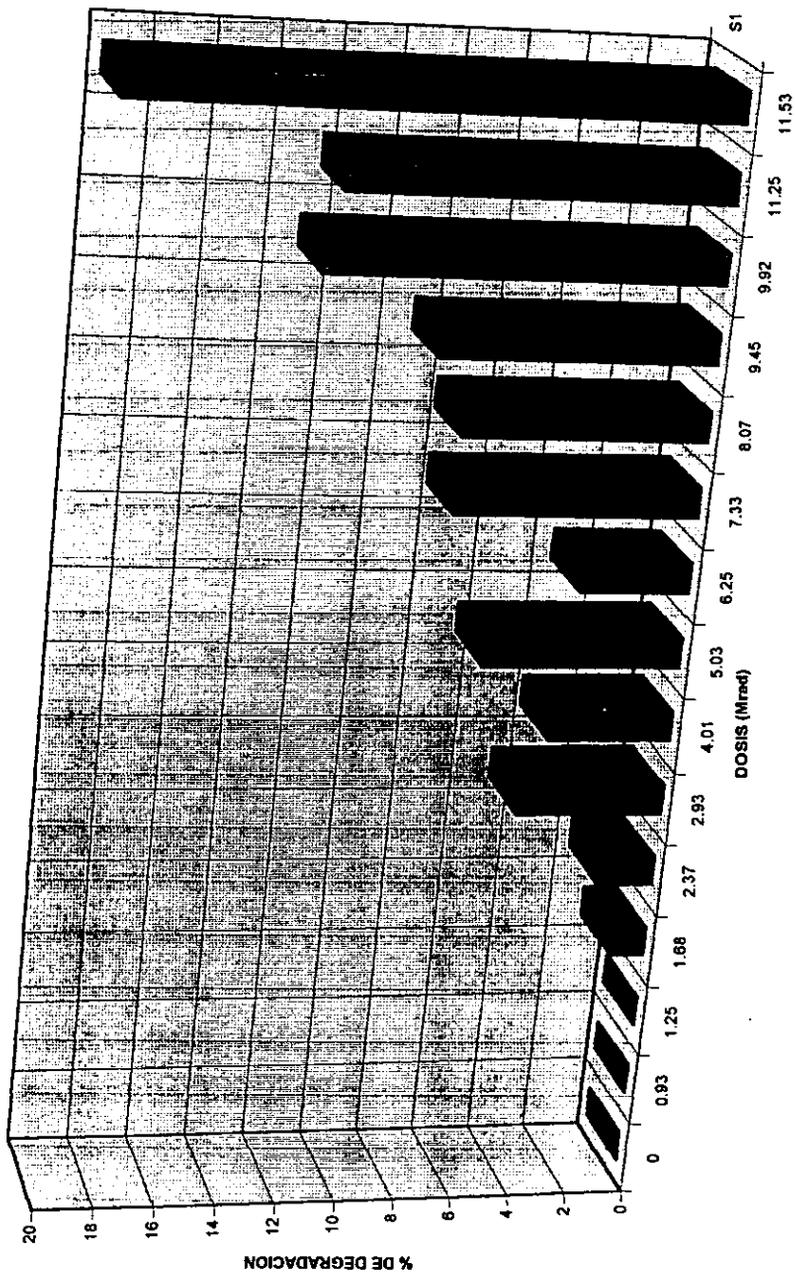


PORCENTAJES DE DEGRADACION

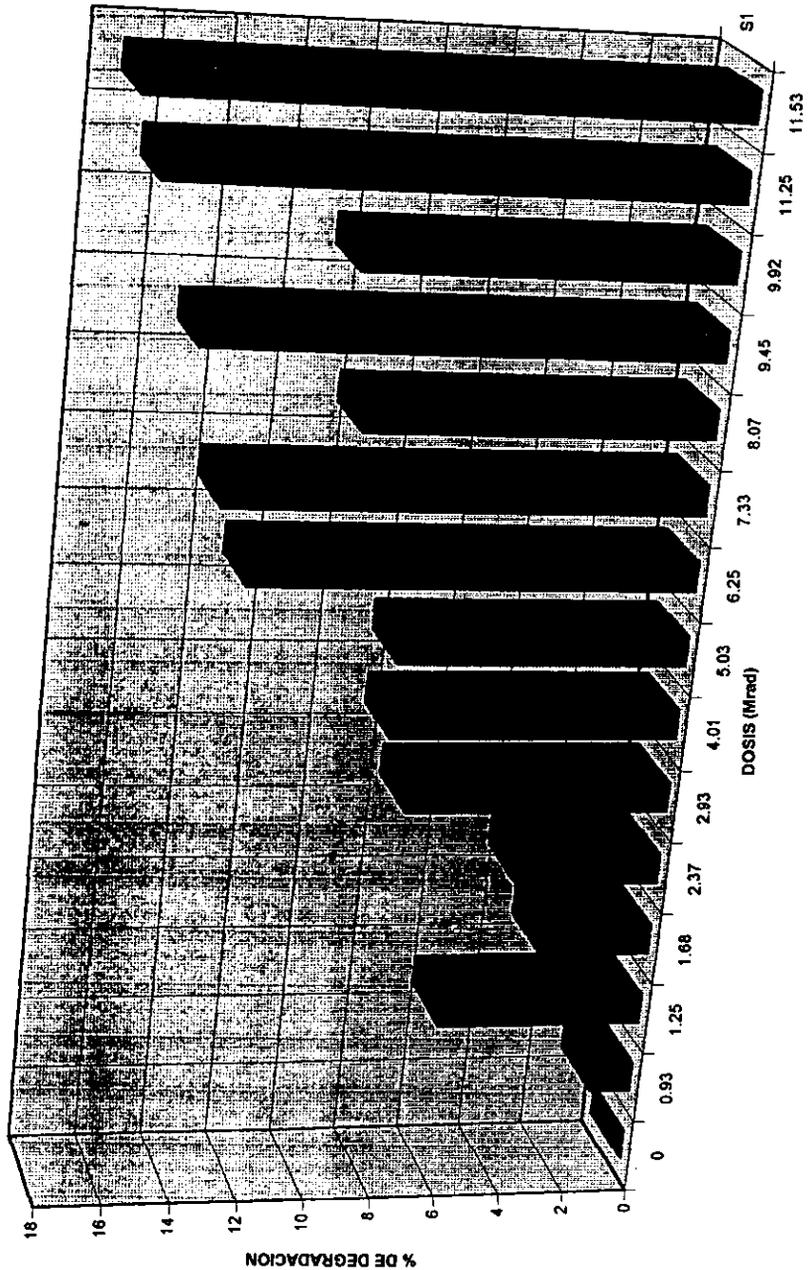
TENSION

DOSIS	BOND		PERIODICO	
	LARGO	ANCHO	LARGO	ANCHO
0	0	0	0	0
0.5	0.0	1.2	20.6	0.0
1	0.0	6.2	19.3	4.0
1.5	1.1	3.3	17.9	0.0
2	1.8	4.3	8.6	0.0
3	4.9	7.9	7.4	6.5
4	4.1	8.6	11.6	0.0
5	6.6	8.6	11.4	0.0
6	3.6	13.2	14.4	0.0
7	8.1	14.1	17.6	4.0
8	8.1	10.3	11.6	5.6
9	9.1	15.1	9.3	0.0
10	13.1	10.8	28.3	8.1
11	12.6	16.5	21.1	10.5
12	19.7	17.2	24.6	0.0

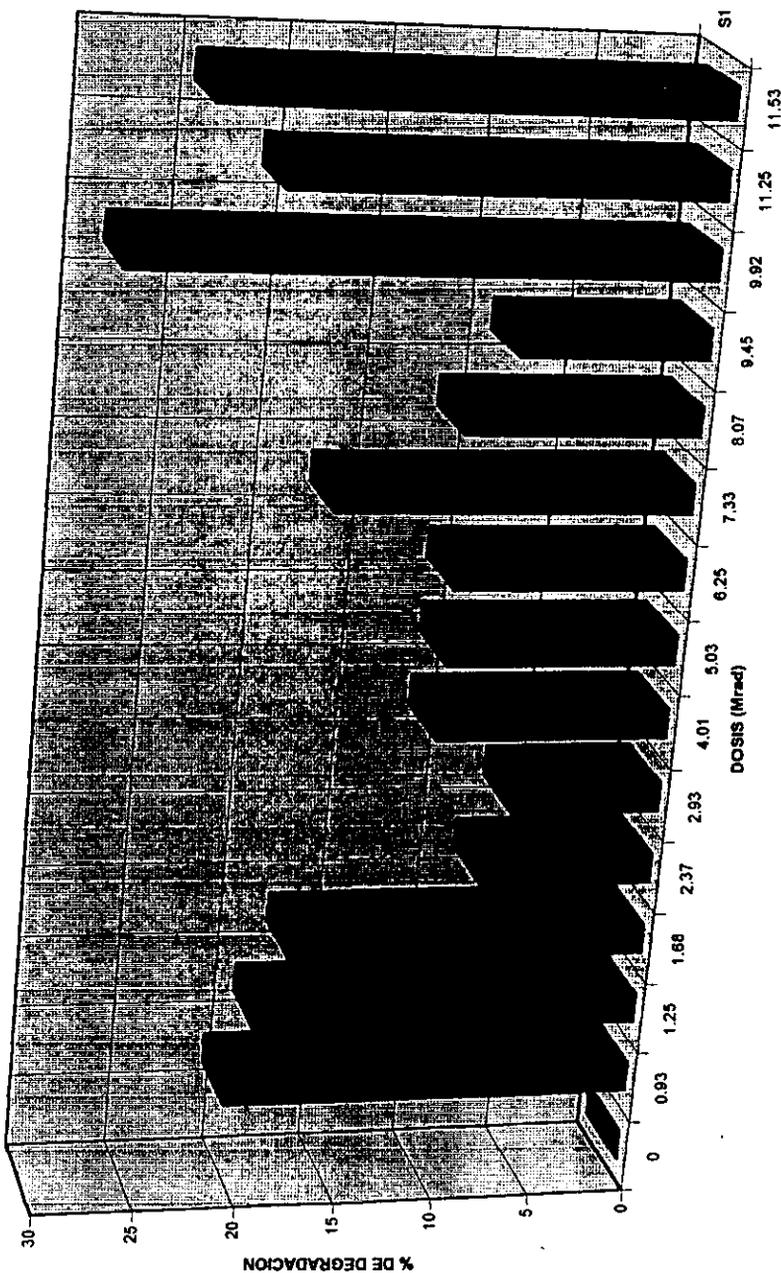
DEGRADACION BOND LARGO EN TENSION



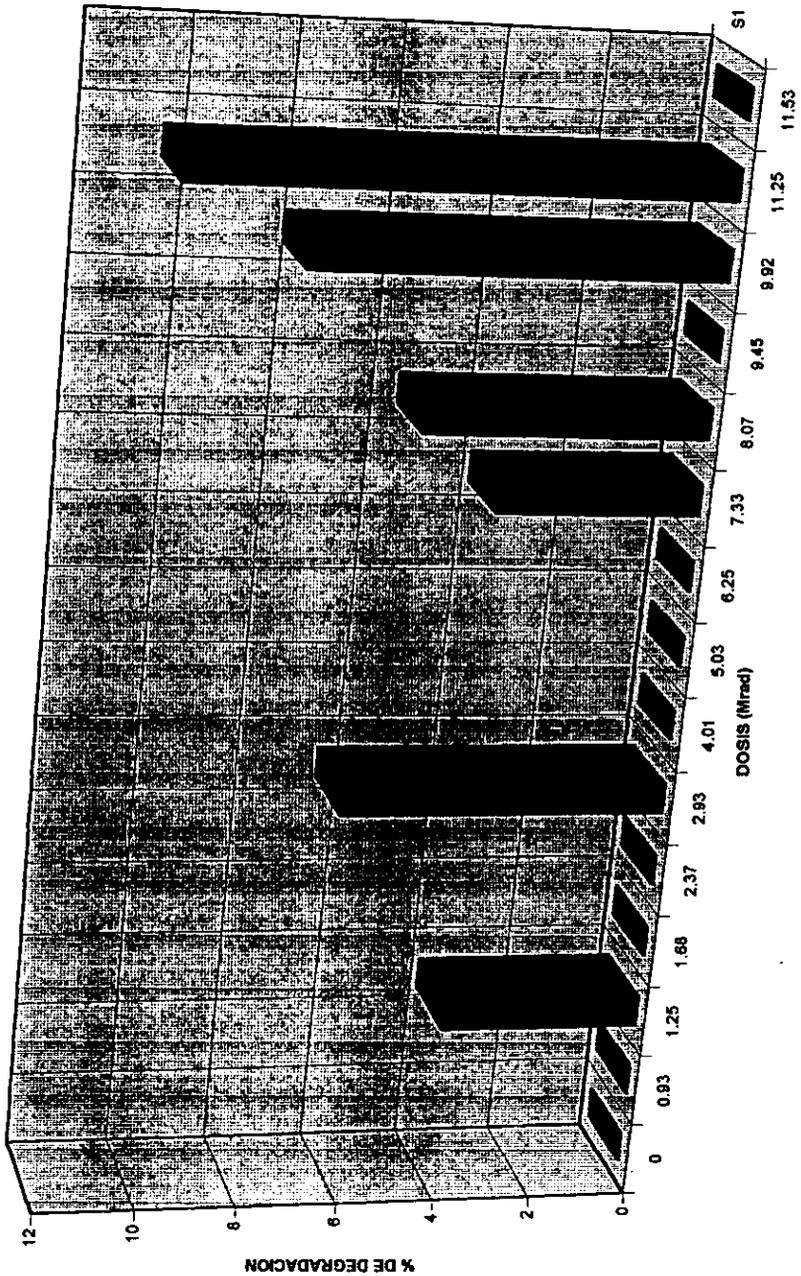
DEGRADACION BOND ANCHO EN TENSION



DEGRADACION PERIODICO LARGO EN TENSION



DEGRADACION PERIODICO ANCHO EN TENSION



Las propiedades mecánicas del papel se vieron afectadas de diferente forma ; en la prueba de resistencia a la flexión se presentó el mayor porcentaje de degradación que fue de 98.4% para el caso del papel bond cortado a lo largo de la hoja y para las tres pruebas restantes de resistencia a la flexión se obtuvo también un promedio de degradación alto, ya que éste se mantuvo arriba del 90% para las dosis de 12 Mrad.

En la prueba de resistencia a la tensión el porcentaje de degradación fue mucho menor, debido a que la máxima degradación registrada fue el 28.3% que se obtuvo en el caso del papel periódico cortado a lo largo.

Se puede observar que aunque los dos tipos de papel presentan la misma tendencia de disminución en sus propiedades mecánicas medidas, el comportamiento de cada material depende de su composición, así como de la estructura interna que cada uno presenta, la cual se encuentra distribuida de manera más uniforme u homogénea en el papel bond, además de poseer un porcentaje mayor de celulosa que el papel periódico que tiene en su composición más elementos naturales como lo son la lignina y la hemicelulosa. La composición del papel bond, al tener una mayor cantidad de celulosa se puede decir que es de mejor calidad que el papel periódico.

Se comprueba también que el papel al estar constituido principalmente por celulosa presenta un comportamiento anisotrópico, por lo que se obtuvo una menor resistencia tanto a la tensión como a la flexión cuando las pruebas se realizaron a lo ancho de la hoja comparado con la mayor resistencia ofrecida con las hojas de papel a lo largo.

En este sentido, cobra gran importancia también el hecho de controlar la temperatura y la humedad, dos variables que resultan de gran importancia ya que el agua puede penetrar en los espacios interfibrilares, produciendo una hinchazón de la fibra de celulosa, con lo que se ven afectados los resultados obtenidos. Debido a la ordenación paralela fibrilar de las cristalitas, la hinchazón es también anisotrópica.

La disminución de las propiedades mecánicas se atribuye principalmente a la ruptura de las cadenas de polímero que fue aumentando conforme se incrementó la dosis de radiación aplicada para cada caso, con lo que se presentó el mismo comportamiento obtenido con el trabajo mencionado en los antecedentes, en el cual se determinó que la celulosa sufre una disminución considerable en su peso molecular con respecto a la dosis aplicada.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Para realizar el estudio de los efectos físicos producidos por la radiación gamma en el papel se eligieron dos propiedades mecánicas que resultan fundamentales para la conservación del mismo ; resistencia a la flexión y resistencia a la tensión.

Los dos tipos de papel seleccionados fueron el papel bond y el papel periódico por considerarse representativos de los archivos bibliográficos actuales.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que las propiedades mecánicas estudiadas son independientes, ya que con las mismas dosis de radiación (la máxima) se obtuvo una degradación máxima de 98.5% para la prueba de resistencia a la flexión y tan solo un 28.3% para la resistencia a la tensión.

El papel que presenta una mayor resistencia para ambas pruebas es el papel bond y con esto se comprueba que es de mejor calidad y esto se debe principalmente a que posee un porcentaje mayor de celulosa.

El papel bond también resultó ser mas confiable en los resultados por presentar una tendencia mas clara, esto debido a que su estructura interna es mas homogénea que la del papel periódico.

Los resultados dependieron en gran medida del corte de la hoja y cuando éste fue a lo largo de la hoja resultó mas resistente, esto debido a que el papel presenta un comportamiento anisotrópico, porque las fibras celulósicas del papel se encuentran distribuidas en esa forma. En este sentido resalta también la importancia que tiene el controlar la temperatura y la humedad, para evitar una posible fuente de error en los resultados.

Los resultados indican una clara disminución en el peso molecular de la celulosa, lo cual se explica por la ruptura de las cadenas, la cual se incrementa a medida que aumenta también la dosis de radiación aplicada para cada muestra, con lo que se observa que el tratamiento para esterilizar el papel por medio de radiaciones gamma tiene una repercusión considerable que se manifiesta de una manera negativa en las propiedades mecánicas del papel.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

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

- (1) ASTM Vol 21
"Test for Folding Endurance of Paper by the M.I.T. Tester."
- (2) Casey, J.
Pulpa y Papel, Química y Tecnología Química. Tomo 1.
- (3) Chapiro, A.
Radiation Chemistry of Polymeric Systems.
High Polymers, Volume XV. (1962)
- (4) David, N., S., Hon
Wood and Cellulosic Chemistry (1991)
- (5) Felder, R.
Principios Básicos de los Procesos Químicos.
- (6) FEMS Symposium No 43. France (1987)
Biochemistry and Genetics of Cellulose Degradation.
- (7) Flores Romero María de Lourdes
Tesis. "Estudio sobre la degradación fisicoquímica y biológica de la celulosa."
UNAM 1996.

- (8)** García Sánchez Reina
Tesis . "Determinación del peso molecular de celulosa irradiada con rayos gamma."
UNAM 1997.
- (9)** Kennedy, J. F.
Cellulose and its derivatives. (1985)
- (10)** Kirk-Othmer
Enciclopedia de Tecnología Química
Vol. 4 pags. 37-87
- (11)** Lenz, R.
Organic Chemistry of Synthetic High Polymer. (1967)
- (12)** Martínez de las Marías
Química y física de los polimeros y materias plásticas
De. Alhambra. Madrid (1972).
- (13)** McKetta
Encyclopedia of Chemical Processing and Design
Vol. 7 pags. 35-58
- (14)** McMurry
Química Orgánica (1992).
- (15)** Navarrete, M., Cabrera, I.
Introducción al Estudio de los Radioisótopos. (1979)

- (16)** Raimond, B., Seymour, C.
Introducción a la Química de los Polímeros.
Ed. Reverté. Barcelona (1995).
- (17)** Salamone, J.
Polymeric materials encyclopedia.
Volume 2
- (18)** Simon, I., Glasser, L.
Structure of cellulose (1988)
- (19)** Terán López María Guadalupe
Tesis. "Aislamiento y selección de hongos que degradan celulosa de la paja del maíz."
UNAM 1986
- (20)** Ulf W. Gedde
Polymer Physics
Ed. Chapman and Hall. London (1995).
- (21)** Ullman
Encyclopedia of Industrial Chemistry
pags. 375-418

ANEXO I

ANEXO I

NORMA D-2176 ASTM

RESISTENCIA DEL PAPEL AL DOBLEZ

Este método describe la determinación de la resistencia al dobléz, empleando el aparato M.I.T. (Massachusetts Institute of Technology).

RESISTENCIA AL DOBLEZ, M.I.T.

APARATO

El instrumento de prueba debe consistir de :

- 1) Una mordaza de carga, que se mueva, sin girar, en una dirección perpendicular al eje de rotación de la cabeza dobladora especificada más adelante, y que tenga sus superficies de amordazamiento en el plano de este eje. La carga se aplica mediante un resorte fijado en la mordaza de carga, el cual se ajusta fácilmente para suministrar cualquier tensión deseada en la muestra, desde 0 hasta 1.5 Kg. La deflexión del resorte cuando está cargado no debe ser menor de 17 mm (0.67 pulg) por Kg.
- 2) Una cabeza dobladora oscilante, que soporta dos superficies cilíndricas dobladoras, lisas, paralelas al eje de rotación y colocadas simétricamente con respecto a él. En el diseño convencional, la posición del eje de rotación debe estar aproximadamente en el plano tangente común a las dos superficies dobladoras y en medio de ellas. La cabeza dobladora está provista de un dispositivo de sujeción, atrás del eje de rotación, y diseñado de tal forma que la presión de amordazamiento no se ejerza en zonas más cercanas de 9.525 mm (0.375 pulg) al eje de oscilación.

El movimiento rotatorio oscilante de la mordaza dobladora debe ser tal que doble el papel a un ángulo de $135 \pm 5^\circ$, tanto hacia la derecha como hacia la izquierda de la posición cero de dobléz.

Cada una de las dos superficies dobladoras tiene un radio de curvatura de 0.88 ± 0.015 mm (0.035 ± 0.001 pulg) y una longitud no menor de 19 mm (0.75 pulg). La distancia que separa las superficies dobladoras debe ser mayor que el espesor sin comprimir del papel que se va a probar, pero no debe excederlo en más de 0,25 mm (0.01 pulg).

3) Un dispositivo, accionado por un motor eléctrico, que imparta a la mordaza dobladora un movimiento rotatorio oscilante de periodo constante.

4) Un dispositivo para registrar el número de dobles doblesces requerido para romper la muestra.

Ajuste y calibración del aparato.

Todas las partes móviles deben estar en buenas condiciones, bien aceitadas y apropiadamente ajustadas. Debe tenerse especial cuidado para asegurarse que los bordes dobladores estén libres de herrumbe o impurezas.

La fricción del pistón debe medirse determinando la carga adicional requerida para ocasionar un movimiento perceptible después de haberse desplazado bajo una carga de 1 Kg, o sea la tensión de carga usada en la prueba. La carga adicional requerida no debe ser mayor de 25 gramos.

El cambio en tensión debido a la excentricidad de rotación de los bordes dobladores, se debe medir como sigue : se coloca en el probador una tira de prueba de un papel resistente, cortado según la dirección de la máquina y se aplica una tensión de 1 Kg o la que se use en la prueba. Se gira lentamente la cabeza dobladora a todo su ciclo de dobléz y se mide el máximo cambio en el desplazamiento del pistón, con precisión de 0.1 mm (0.004 pulg).

La carga requerida para producir el mismo desplazamiento no debe ser mayor de 35 gramos. La curvatura de los bordes dobladores puede medirse convenientemente por medio de unos moldes apropiados, amplificando el perfil obtenido y comparándolo con círculos estándar. Los probadores de dobléz en uso constante deben ajustarse y calibrarse a intervalos no mayores de un mes.

Espécimen de prueba.

Los especímenes de prueba deben cortarse exactamente en cada una de las principales direcciones del papel con un ancho de 15 mm y una longitud tal que permita una buena sujeción en la mordaza, sin que se ondulen. Deben estar inicialmente libres de dobleces, arrugas o defectos no inherentes al papel ; el área de flexión no debe contener parte alguna de marca de agua. Las orillas de los especímenes deben de estar perfectamente cortadas y ser paralelas a la orilla opuesta. El espécimen debe seleccionarse de la muestra mediante un método normalizado de muestreo para asegurar que sea representativo de ella. Se deben probar, cuando menos, diez especímenes cortados de cada una de las principales direcciones del papel.

Procedimiento de prueba.

Las pruebas se deben hacer en el papel acondicionado de acuerdo con el método ASTM D-685 y con las condiciones atmosféricas en él especificadas.

Se coloca la cabeza dobladora oscilante en posición de cero doblez. Se coloca en la parte superior del pistón un peso equivalente a la tensión deseada en espécimen y se asegura el pistón en la posición a que queda sujeto con esta carga. Luego se asegura el espécimen firmemente y a escuadra en las mordazas, con la superficie de la muestra asentada totalmente en un plano y sin tocar la placa de montaje de la mordaza.

El espécimen se debe manipular por sus extremos y sin que las manos toquen la zona que se va a doblar. En seguida, soltando el pistón, se aplica a la tira de prueba la tensión especificada. Si la lectura del indicador de carga ha cambiado, se debe restablecer por medio del tornillo de ajuste para hacerla concordar con la lectura obtenida cuando el peso se aplicó. Siempre que sea posible, se deberá usar una tensión de 1 Kg, pero si ésta no conduce a resultados prácticos, puede emplearse una tensión mayor o menor. Se dobla la tira a una velocidad uniforme de 175 (± 25) dobleces por minuto, hasta que se rompa en el pliegue. Se anota el número de dobles dobleces requerido para romper la muestra.

Reporte.

Los resultados se deben anotar como la Resistencia al Doblez M.I.T. (dobles dobleces) y debe incluir el número de pruebas y los resultados promedio, máximo y mínimo, para cada una de las dos principales direcciones del papel. Las pruebas efectuadas en tiras que tienen su eje longitudinal paralelo a la dirección de fabricación del papel, se designarán como pruebas en la "dirección de fabricación". Las pruebas efectuadas en tiras que tienen su eje longitudinal perpendicular a la dirección de fabricación del papel, se designarán como pruebas en la "dirección transversal". Los resultados promedio se deben reportar en cifras enteras.