

102
2es



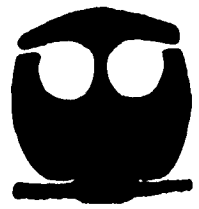
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CUANTIFICACION DE LAS CONDICIONES
OPTIMAS PARA EL BLANQUEO DE DOCUMENTOS
ANTIGUOS MEDIANTE OZONO



TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
JUAN JOSE OSORIO PEÑA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

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 SEGUN EL TEMA :

PRESIDENTE	PROFR:	JOSE MARIA GARCIA SAIZ
VOCAL	PROFR:	HELIO FLORES RAMIREZ
SECRETARIO	PROFR:	JOSE LUIS GALVAN MADRID
1er.	PROFR:	FERNANDO LEON CEDEÑO
2do.	PROFR:	JOSE ALFREDO VAZQUEZ MARTINEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

CENTRO DE ESTUDIOS SOBRE LA UNIVERSIDAD
Sección de conservación y restauración.

Y

FACULTAD DE QUIMICA
Departamento de Química orgánica

ASESOR



DR. HELIO FLORES RAMIREZ

SUPERVISOR TECNICO



DR. JOSE LUIS GALVAN MADRID

SUSTENTANTE



JUAN JOSE OSORIO PEÑA

A mi madre por la comprensión, la confianza y el cariño que en los momentos de apremio me ha dado.

A mi padre por apoyarme sin preguntar en los momentos más difíciles.

A Elizabeth por el cariño y la ayuda que me ha brindado.

A mis hermanos, cuñados y sobrinos por la ayuda desinteresada que siempre me dieron y que nunca olvidare.

A mis amigos por los momentos agradables que pasamos juntos, en especial al I.Q. Juan M. Castañeda y al Q.F.B. Nicolás gutierrez.

A mis maestros, en especial al Dr. Helio Flores, al Dr. Jose Luis Galván, al Q. Jose Ma. García.

A la Facultad de Química.

A la UNAM.

A quién ya no se encuentra conmigo.

Pero principalmente a Dios porque me ha dado todo sin merecerlo.

Gracias

INDICE	1
INTRODUCCION	3
CAPITULO I HISTORIA DEL PAPEL	5
1.1 HISTORIA DEL PAPEL EN EL MUNDO	
1.2 HISTORIA DEL PAPEL EN MEXICO	
1.3 FABRICACION DE LOS DIFERENTES TIPOS DE PAPEL ANTIGUOS.	
1.4 DESARROLLO HISTORICO DE LOS PROCESOS MODERNOS DE FABRICACION DEL PAPEL.	
CAPITULO II CONSERVACION Y RESTAURACION DE DOCUMENTOS	11
2.1 DAÑOS CAUSADOS A LOS DOCUMENTOS	
2.2 TECNICAS DE RESTAURACION	
2.2.1 TECNICAS DE LAVADO	
2.2.2 TECNICA DE INJERTO	
2.2.3 TECNICAS DE CONSOLIDACION	
2.2.4 TECNICAS DE DESACIDIFICACION	
2.2.5 TECNICAS DE BLANQUEO	
CAPITULO III GENERALIDADES Y CONCEPTOS BASICOS	23
3.1 COMPONENTES PRINCIPALES DE LA PULPA DE LA MADERA.	
3.2 DENSIDAD OPTICA (BLANCURA)	
3.3 POTENCIAL DE HIDROGENO (PH)	
3.4 RESISTENCIA A LA TENSION	
3.5 RELACION PESO - AREA (DENSIDAD)	
3.6 RECUPERACION DEL COLOR EN DOCUMENTOS BLANQUEADOS (AMARILLAMIENTO).	
3.7 PESO MOLECULAR	

CAPITULO IV	METODOLOGIA APLICADA	32
CAPITULO V	RESULTADOS	39
CAPITULO VI	ANALISIS DE LOS RESULTADOS	49
	6.1 ANALISIS DE LOS RESULTADOS	
	6.2 ANALISIS COMPARATIVO	
CONCLUSIONES		67
BIBLIOGRAFIA		68

INTRODUCCION

Actualmente el papel tiene una gran importancia en nuestra vida, nos sirve para escribir, para comunicarnos, etc. casi todos nuestros conocimientos estan escritos sobre papel (libros, documentos, codices, etc.), por lo que cada vez es mas necesario poder mantenerlo en buen estado, ya que el papel del cual estan hechos sufre graves deterioros, tales como, amarillamiento, poca resistencia mecánica, ataque de microorganismos, etc.

Se cree que el papel se comenzó a elaborar en china hacia el año 105 a.c.⁽²⁾ (se puede decir que como el precursor del papel moderno, ya que diversas civilizaciones fabricaban diversos tipos de papeles). poco despues los árabes logran obtener este conocimiento y aun mejorarlo, con la invasión árabe a Europa en el siglo XI el conocimiento se difunde por todo el continente.

Al continente americano es traído durante la colonia, aproximadamente en 1580⁽³⁾, en nuestro país se empieza a elaborar en el siglo XVIII. los primeros papeles en el mundo se elaboraron con diversos materiales tales como lino, cañamo y algodón alrededor de los años 960-1249. El esparto en 1861. Posteriormente, con la invencion de la imprenta, la necesidad crece, por lo que se hace necesario obtenerla en más cantidad, es así como surgen los procesos modernos de fabricación como el proceso al sulfito, el proceso a la sosa y otros.

Para poder realizar un estudio de la antigüedad de un papel, es necesario poder identificar de que tipo es y cuál es su composición, para ello existen diversas pruebas, estas pueden ser de dos tipos:

a)químicas: contenido de fibras, características histológicas, constituyentes no fibrosos, etc.

a)físicas: batido, uso de luz ultravioleta, observación de la marca de agua, etc. También se hace necesario conocer cuales son los compuestos principales de papel y como afectan en la estabilidad del mismo.

Para poder mantener en las mejores condiciones los documentos se han desarrollado algunas técnicas, por ejemplo, para quitar el amarillamiento se blanquean con diversos reactivos como son el peróxido de hidrogeno, la luz ultravioleta, el ozono, el hipoclorito de sodio, la cloramina, etc., para poder aumentar la resistencia mecánica, se le hace un tratamiento con consolidantes tales como la carboximetil celulosa, gremetina, etc.

El presente trabajo tiene los siguientes objetivos:

1.- realizar un estudio científico de un método alterno de blanqueo para documentos antiguos como lo es el ozono. Es decir, un trabajo que ayude a visualizar las condiciones de temperatura, concentración y tiempo

de inmersión en las cuáles el documento sufre los menores deterioros y donde las condiciones del blanqueo son las mejores.

2.- hacer una comparación con otros trabajos similares en los que el agente blanqueante ha sido modificado(hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno).

3.-hacer una aportación a las personas que de alguna u otra se encuentran involucradas en la restauración de documentos antiguos.

El estudio se desarrollo en el Centro de Estudios Sobre la Universidad (C.E.S.U.) y en laFacultad de Química.

CAPITULO I HISTORIA DEL PAPEL.

1.1.- HISTORIA DEL PAPEL EN EL MUNDO

En nuestros tiempos no se puede concebir un mundo sin papel ya que éste lo usamos para escribir, dibujar, leer, etc.

Fue en china hacia el año 105 a.c. donde el papel se comenzó a elaborar con la corteza del árbol de la morera.

En el siglo VIII el secreto de la elaboración del papel fué divulgado por unos prisioneros chinos⁽²⁾ en la ciudad de Samarkanda, en Asia. Este conocimiento fué aprendido por los árabes, quienes se encargaron de divulgar el proceso por todo su imperio, que se extendía desde el Asia Central hasta España cruzando todo el mar mediterráneo (Italia, España, Grecia, etc.)

En el siglo XI⁽³⁾ se establece la primera fábrica de papel en Játiva (hoy Valencia, España). Los musulmánes hacen una modificación importante al proceso: en lugar de fibras vegetales (morera, bambú, etc.), comienzan a usar el trapo de lino. Cuando los musulmánes son expulsados de España, el proceso de fabricación del papel ya ha sido divulgado y a partir del siglo XIII se comienza a fabricar y usar el papel elaborado con pulpa de trapo en países como España, Francia, los Países Bajos e Italia.

Con la aparición de la imprenta, en Alemania, el papel es aceptado como soporte de la impresión. En Italia el proceso de elaboración se vuelve tan delicado y valioso que hace necesario marcar el papel con el nombre del fabricante, surge así la marca de agua, visible al poner a contraluz el papel, pero en la Italia de ciudades llenas de comerciantes pronto surgen imitaciones y falsificaciones inventándose entonces las contramarcas. (4)

De Europa viene a América, por medio de las conquistas españolas, pero como por entonces España intenta liberarse de la dominación árabe (en 1492 España logra liberarse), concentra todas sus fuerzas en esta empresa, por lo que ocurre un estancamiento en todas sus industrias descuidando así la industria papelera.

La primera fábrica de papel en la Nueva España comenzó a funcionar en 1580 en Culhucán, México. por entonces a esta industria se le daba muy escasa importancia debido a que España no permitía el desarrollo industrial de sus colonias y por ésto algunas terminaron sus actividades, de manera que la mayoría de papel provenía de la Península Ibérica y los países bajos, y aunque se enviaban cuantiosas cantidades a la Nueva España no alcanzaba a cubrir las necesidades de la joven colonia.

Por otra parte, en 1640, se estableció el uso del papel sellado, un papel aprobado por el gobierno de la Nueva España sin el cuál no podía realizarse ninguna escritura ni instrumento público, por lo que se

prohibía a cualquier persona hacer o vender cualquier tipo de papel sin tener licencia para ello. Todo esto hizo resentir la economía del país y el costo del producto se encareció provocándose una crisis papelera que terminó por ocasionar el saqueo de las bibliotecas, con el fin de poder distribuir este papel para envoltura a las tiendas, panaderías, a cobeteros, etc, que tanta falta les hacía. Se comienza a elaborar ya el papel en forma permanente a partir de 1740. (4)

1.2.- HISTORIA DEL PAPEL EN MEXICO

En México se han encontrado testimonios de que durante la época prehispánica el uso del papel era muy abundante, por lo menos entre la sociedad azteca. En la nómina de tributos del código Mendocino se informa sobre la recaudación de 480,000 hojas de papel anuales, además se tiene noticias de que se fabricaba papel en los estados de México, Puebla, Morelos, Veracruz, Tabasco, Sinaloa, Jalisco y Guerrero.(5)

Tenochtitlan era en realidad como cualquier administración pública un mundo de papel, se usaba papel para efectuar el registro de tributos de los pueblos sometidos, para narrar la historia y leyenda de sus antepasados, para la educación de los jóvenes, para celebrar las fiestas rituales que marcaba el místico calendario Azteca de cada barrio. Para adornar las casas, las avenidas y los guerreros capturados en batalla para ser sacrificados, para embellecer o adornar las estatuas de sus dioses y para su funcionamiento social.

Las investigaciones más recientes indican la existencia del papel desde lo que los arqueólogos denominan como períodos Teotihuacan II y III⁽²⁾ que corresponden a los primeros siglos de nuestra era.

El investigador Hans Lenz en su libro "El Papel Indígena Mexicano". cree en la posibilidad de que la elaboración del papel haya sido introducida del oriente, de la Polinesia o de la Melanesia, son tantos los puntos de contacto que se han encontrado en Tahiti y en otras partes del mundo, que resulta aventurado afirmar que se trate de casos de paralelismo.

El papel mexicano se elaboraba con diversas fibras, la más común según recientes investigaciones, era la fibra de maguey, luego la de amate.

AMATE

A lo largo de los siglos, la producción de papel de amate se mantuvo confinada a las sierras, a los poblados olvidados entre las cumbres, las nieblas y el bosque. Por su uso meramente ritual, la producción no afectaba la población del Ficus Sp., nombre científico del amate.

En la época prehispánica la corteza de amate se obtenía de las ramas superiores de los árboles. Hoy se usan los árboles jóvenes, se les arranca la corteza y los troncos mueren por la falta de este tejido.

Para su elaboración, se necesita un día soleado para tener seca la corteza, ésta se hierva en un gran perol con cenizas y cal. Posteriormente se separan las fibras una a una y se lavan, finalmente sobre una tabla se coloca cada fibra formando una cuadrícula y se comienzan a golpear con una piedra lisa. Al golpear las fibras se van uniéndolo entre sí, posteriormente se secan al sol.

Este papel tiene lógicamente un uso ritual y hasta la fecha sigue realizándose en algunos estados de la República Mexicana, como Puebla y Guerrero.(2-5)

1.3.- FABRICACION DE LOS DIFERENTES TIPOS DE PAPEL ANTIGUO

EGIPTO

El papiro fue quizá elaborado por los egipcios desde el año 3500 a.c., en Grecia se introdujo en el siglo VII, un relieve descubierto en el sepulcro de Ptah Hotep (aproximadamente 2700 a.c.), demuestra la cosecha de papiro a orillas del Nilo. Emplearon el "cyperus papyrus", de la familia de las ciperáceas, planta similar a un junco que abundaba a lo largo del Nilo. Según Plinio el Viejo (2379 a.c.) de la parte inferior del tallo triangular, previamente eliminada la cutícula cortaban delgadas tiras del mayor ancho y largo posible, siendo la médula de la planta la que contenía las fibras más valiosas. Estas tiras *phillras*, eran colocadas paralelamente sobre una tabla y sobre aquellas se ponían otras más cortas transversales. Las dos capas entretrejidas formaban las hojas que luego de ser sumerjidas en el Nilo, se sujetaban a presión durante algunas horas, después de lo cual eran batidas(machacadas) con un implemento adecuado. La savia que brotaba servía de adhesivo. Finalmente se les secaba al sol y las asperezas se eliminaban puliendo las superficies con marfil o con una concha o piedra lisa.

GRECIA

La escasez periódica que se hacía sentir del papiro debido especialmente porque un rey egipcio prohibió su exportación en el siglo II a.c. condujo al desarrollo del pergamino, según Plinio el Viejo, en el siglo II a.c. (pero bien es posible que haya sido antes), de animales que usaban para su consumo y que sacrificaban a los dioses prepararon las pieles secas que frotaban con greda (arcilla arenosa que se usa para quitar grasa y manchas de telas, con el fin de impartirles una superficie adecuada para escribir). Con el tiempo, el pergamino se convirtió en el gran competidor del papiro, el nuevo material obtuvo su nombre de Pérgamo, antigua ciudad griega del Asia menor.(2-5)

CHINA

Refiere una antigua crónica que en china cada año se le rendía tributo en la provincia de Honan al señor T'sai Lun, al que se le atribuye el desarrollo del papel en el año 105 a.c., para honrarlo por tan importante descubrimiento, celosamente guardado por los chinos durante seis siglos.

Dicho descubrimiento consistió en el empleo de materiales fibrosos, tales como lino, bambú, la corteza liberiana de algunos arbustos y otros que reducidos a pulpa, podían ser ventajosamente utilizados para elaborar papel. Para tal efecto y para suavizar las fibras, las colocaban en lodo y agua durante 2 semanas, para después moler los manojos de fibras mediante un vigoroso machacamiento en un mortero de piedra. El proceso de recombinar las fibrillas para formar las hojas de papel, es esencialmente el mismo de hoy en día, ya que se practica en la manufactura del llamado papel a "mano" o sea las fibras se mantienen en suspensión acuosa, en la cual se introduce un marco provisto de un tejido de bambú o de algún otro material, que permita el drenaje del agua, pero reteniendo las fibras, la hoja así formada se acaba al sol.(2-5)

MUNDO ARABE

Los árabes, al conocer, de prisioneros chinos, la existencia de este novedoso material lo aceptaron con sorprendente rapidez y en 793 ya aparece en Bagdad, centro cultural en tiempos del Sultán Haru al Raschid. Pronto lograron perfeccionar la técnica de la elaboración, pero a falta de la morera, hicieron uso de desperdicios de cañamo y de lino, que desintegraron cociéndolos en soluciones acuosas de cenizas de madera, cuyos residuos lavaban con agua.(2-5)

JAPON

Los Japoneses, cuyo arte de elaborar papel es apreciado mundialmente, usan de preferencia y en el orden que se cita, las fibras liberianas de la morera (koko) *Broussonetia-Kayinoki*, de la *Edgeworthia papyrifera* que llaman *mitsumata*, del *gempi diplomopha sikokiana* que consideraban el "rey" del papel, por la característica extraordinaria de su fibra.

Para preparar la fibra liberiana de la corteza, colocaban los renuevos de las plantas que cortaban en trozos largos de aproximadamente 1 metro de largo, sobre un caldero que contiene agua caliente para que por medio de una vaporización se facilite el desprendimiento. La fibra ya seca tiene un color pardo, pero para la elaboración del papel ésta debe ser blanca, la cual se obtenía mediante acciones alternantes de macerado, limpieza y lavado en agua corriente durante varias horas en verano y veinticuatro o más en invierno.(2-5)

1.4.- DESARROLLO HISTORICO DE LOS PROCESOS MODERNOS DE FABRICACION DEL PAPEL.

Hacia 1450, con la invención de la imprenta por el alemán Gutenberg, se impulsa la industria del papel y desde entonces ambas se desarrollaron paralelamente: producción de más variados tipos de papel y mejores y más evolucionadas técnicas de impresión.

Pero este proceso, no corre a la misma velocidad. La técnica de elaboración del papel no cambió fundamentalmente desde que los chinos ponían a remojar las fibras de bambú. No es sino con la revolución industrial, ese gran proceso de desarrollo tecnológico, que la industria del papel pasa del plano artesanal al propiamente industrial.

Alrededor de 1800 Matthias Koops logró elaborar pulpa partiendo de la paja cuyo contenido de lignina es de un 16%, por medio de cocción en soluciones diluidas de cal.

En 1844 en Alemania (Sajonia), Keller, al observar como las avispas formaban un panal con madera que molían entre sus maxilares y que estretejidas formaban un cuerpo de papel, concibe la idea de producir un nuevo material derivado de la desfibración mecánica de la madera en el molino ideado por el, pero por falta de medios económicos no puede aprovechar este magnífico invento, correspondiéndole al constructor de maquinas Völder el haber desarrollado la posibilidad que se presentó, así, se introdujo a la madera como nueva materia prima. Este proceso es llamado de Völder- Keller. La pasta mecánica de madera sin la cuál no se puede concebir la fabricación del papel para periódicos, revistas y libros económicos, tenía una gran limitación: no podía impartirle por sí sola la resistencia necesaria al papel y se requirieron algunas décadas más para encontrar una solución. La principal ventaja de este proceso fué el de reducir considerablemente el precio de papel.

En 1851 en Inglaterra, Hugh Burgess comenzó a hervir la madera en álcali cáustico a altas temperaturas. Es lo que hoy se conoce como el proceso a la sosa. La pulpa de madera así obtenida no tuvo una buena acogida al principio, pero gradualmente fue ganando terreno. Con este proceso químico se logró separar los componentes incrustantes, como la lignina, de la que la madera contiene de un 20 a 30 %.⁽⁷⁾

Al químico Alemán Alejandro Metternich le corresponde haber hecho las investigaciones básicas que fructificaron en 1874, cuando se produjo por primera vez la celulosa al sulfito (ácido).

En 1884 en Suecia un superintendente de una fabrica de papel quizó aprovechar unos residuos de madera ya usada y al volver a agregar las astillas en otro molino triturador, obtuvo un papel muy resistente, tanto que los suecos lo llamaron Kraft (fuerte).

Desde entonces hay un desarrollo de lo que se llama pulpa semiquímica que no es más que un aprovechamiento al máximo y con todos los recursos químicos posibles de la madera. a raíz de la impresionante demanda de papel en todo el mundo, tanto en cantidad como en calidad.

En el terreno de los adelantos en los aspectos mecánicos de la elaboración del papel, se encuentra la máquina de los hermanos Fourdrinier, en Francia, que fue capaz de hacer tiras de 12 a 15 metros de papel en 1804.

Los tres procesos básicos a que hemos hecho mención colocaron a la industria papelera en posibilidad de extenderse puesto que ya contaba con vastas fuentes de abastecimiento de materia prima, o sea los bosques que afortunadamente son un recurso natural renovable (siempre y cuando el hombre haga buen uso de ellos y no los sobreexplota como en el caso de México, Brasil y Centroamérica)⁽¹²⁾. Las fibras textiles que aún retienen una relativa importancia en la elaboración de papeles finos, se vieron desplazadas casi en su totalidad por la madera. En fecha no muy lejana (50 años aprox.) el bagazo de caña adquirió importancia como materia, especialmente en países que tienen escasez de madera, pero no es posible prescindir de ésta en su totalidad, debido a las características de sus fibras.

Una diferencia cualitativa entre el papel industrial y el artesanal está en la orientación de las fibras. En el manufacturado éstas se encuentran orientadas al azar lo que da al papel una mejor resistencia y fortaleza. En el papel industrializado las fibras se orientan hacia una sola dirección, en detrimento de su calidad (al quedar las fibras orientadas hacia una sola dirección el entrecruzamiento entre fibras es menor por lo que la resistencia mecánica disminuye, pero no solo, también en los dos sentidos del papel), pero rebajando los costos de producción.

Otra diferencia pero ahora cuantitativa, en el siglo XVIII no se podía pensar en rollos de 6 a 8 kilómetros de largo como los que se emplean para la fabricación de los periódicos de hoy. (5,8)

CAPITULO II

CONSERVACION Y RESTAURACION DE DOCUMENTOS

2.1 DAÑOS CAUSADOS A LOS DOCUMENTOS.

El problema del deterioro de documentos con base de papel en los archivos, bibliotecas y museos, producido por diferentes agentes, es ampliamente conocido. El papel, el cartón, la piel, el pergamino, Así como los compuestos orgánicos que son empleados en la manufactura o procesado de estos tales como adhesivos, derivados del almidón, resinas naturales, grasas y ceras naturales, son afectados por diferentes plagas que se alimentan de ellos o que los utilizan para formar sus nidos, entre estas plagas se encuentran los microorganismos, los insectos, los roedores, las aves y los murciélagos, es a causa de estos y de otros factores internos como el "foxing" (manchas generadas en la superficie del papel por partículas metálicas o por productos del metabolismo de algunos microorganismos) que se ve afectado un documento por lo que es necesario el efectuar tareas de conservación y restauración.⁽¹³⁾

La conservación se refiere a la acción preventiva y/o correctiva de los factores que pueden afectar a un documento o cualquier obra de arte a manera de minimizar o evitar los daños, mediante el establecimiento de programas como los siguientes:

- 1) programas de monitoreo de temperatura, humedad relativa, y microbiológico,
- 2) programas de fumigación,
- 3) establecimiento de programas de limpieza del material documental,
- 4) concientización de usuarios, investigadores, personal encargado de custodia, etc..

Se realiza el procedimiento de restauración con la finalidad de preservar y reparar según sea el caso de obras cuya presencia es de importancia en cualquiera de los aspectos, tanto de carácter cultural como histórico, a las cuales se ha producido algún deterioro que puede ser de carácter interno o externo (en nuestro caso puede ser amarillamiento o roturas, etc.).

Con el transcurrir del tiempo, el papel y la tinta, con la cual está elaborado un documento pueden sufrir diferentes tipos de ataques que causen un deterioro en su aspecto, provocando con ello, la ilegibilidad de las líneas o caracteres impresos o escritos en el papel. Acompañando al papel en un documento, se encuentran las tintas, que generalmente eran elaboradas con carbón, que es de gran finura resistente (al paso del tiempo) y durable, su gran defecto es que al frotarla se borra y se corre fácilmente. Las tintas de galotanato férrico hechas a base de sulfato ferroso y tanino, disolución que al cabo de un tiempo se oxida, cambiando de color azul al negro y marrón, a esa tinta se le agregaba goma arábiga para que no se precipitara, así como ácido clorhídrico o sulfúrico, para mejorar su fluidez; estos ácidos no se adicionaban

en una cantidad determinada y es muy común encontrar hojas en que la tinta ha afectado a las hojas vecinas. [11,13,14)

Los daños que pueden sufrir o ser causados a un documento ya sea sobre el papel o la tinta, son agrupados de acuerdo a su naturaleza en: [11 - 14)

- a) físicos.
- b) químicos.
- c) biológicos.
- d) abuso
- e) uso

DAÑOS FISICOS

Dentro de las averías causadas por daños físicos sobre el papel y la tinta, tenemos, aquellas que pueden ser causadas por un exceso de humedad, luz solar, luz eléctrica de alta intensidad, temperatura, efectos mecánicos, falta de ventilación e incendios. .

Humedad relativa

La humedad relativa(HR) se define como la cantidad de vapor de agua en un volúmen de aire, expresado como porcentaje de la cantidad máxima que podría soportar el aire a la misma temperatura.

Los materiales orgánicos, principalmente los de origen natural, como el papel, el cuero y el pergamino necesitan de una determinada cantidad de agua en su estructura molecular (no siempre es en su estructura molecular, casi siempre es asociada a ella), Por otro lado, como son materiales higroscópicos poseen la propiedad de perder o acumular agua. En ambientes muy húmedos estos materiales tienden a absorber el agua, lo que favorece su combinación con los contaminantes atmosféricos, formando ácidos que a su vez promueven reacciones de hidrólisis de la celulosa. En condiciones muy secas existe la tendencia a perder humedad, con lo que puede ocurrir la pérdida de la humedad estructural, volviendo al papel quebradizo, debido a la reducción de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de las fibras.

Como ya se sabe, los problemas con relación al calor es altamente nocivo para los materiales. Cuanto más alta es la temperatura, más intensamente se desencadenan las reacciones químicas degradantes, como la oxidación con ruptura de los enlaces químicos y la pérdida de las propiedades de los materiales.

La temperatura causa también una influencia determinante en las alteraciones de la humedad del aire. Para una buena conservación del papel, desde el punto de vista químico y físico se aconseja mantener la temperatura y la humedad relativa lo más baja posible, entre 18 a 22 ° C y de 45 a 55 %.

DAÑOS QUIMICOS

En los daños químicos generalmente causados por un deterioro de la celulosa podemos encontrar los que por reacción con esta provocan un deterioro de las propiedades originales del papel, presentes generalmente desde su manufactura, como los ácidos, bases, lignina, grupos carboxílicos, cueros y colas de encuadernación, herrumbre y contaminación, que provocan el amarillamiento de las hojas por la formación de compuestos con dobles ligaduras conjugadas en el papel y facilitan el ataque por otros medios como los físicos y biológicos.

DAÑOS BIOLÓGICOS

Entre los biológicos podemos citar algunos de los que afectan de manera directa y que son nocivos para el papel tales como los hongos, bacterias, roedores, insectos y sus larvas, que hacen que el papel sea atacado⁽¹³⁾, si no se encuentra debidamente tratado y en condiciones adecuadas de almacenaje. Para el papel y las tintas son aquellos ligados al hombre, que actúa como transmisor de estos cuando consulta documentos, dejándoles suciedad, manchas de sudor y grasa, que contienen residuos ácidos, que deterioran al papel, además fuman y comen y dejan objetos sobre el documento.

Microorganismos.

Los microorganismos que más frecuentemente se encuentran en el papel, que se pueden aislar, comprenden dos grandes grupos: los hongos y las bacterias.

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 superior a 65 % de humedad relativa. Los hongos que atacan al papel requieren para desarrollarse, sustancias nutritivas, que asimilan 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 (lila, verde, rojo, amarillo, café, etc.).

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 sustancias que generan manchas de diversos colores.

Existen más de 30 especies de hongos que atacan al papel provocando serios daños en los documentos; de estos los más frecuentes están representados en el siguiente cuadro así como el daño ocasionado.

PRINCIPALES HONGOS QUE ATACAN AL PAPEL.⁽¹³⁾

NOMBRE CIENTIFICO	MATERIALES QUE ATACAN Y TIPO DE DAÑO
ASCOMICETOS	
<i>Chaetomium globosum</i>	Fuertemente celulolítico, sobre papel El papel queda picado por numerosos puntos negros.
<i>Chaetomium funiculum</i>	Celulolítico sobre papel, fibras y textiles
<i>Eidamella papyricola</i>	Celulolítico fuerte, sobre papel y pigmentos.
DEUTEROMICETOS	
<i>Aspergillus flavus.</i>	Celulolítico débil sobre lana y papel.
<i>A. terreus.</i>	Muy celulolítico, sobre cuero, lana y papel.
<i>A. niger.</i>	Muy celulolítico, sobre cuero, lana y papel.
<i>A. amstelodami.</i>	En papel. manchas amarillo limón.
<i>A. nidulans</i>	Sobre papel. Manchas beige - café.
<i>Penicillium chrysogenum.</i>	Sobre papel y diversos sustratos.
<i>P. luteum.</i>	Sobre papel manchas rojas.
<i>Alternaria alternata.</i>	En papel. Fuertemente pintado de negro.
<i>Cladosporium herbarum</i>	Sobre madera, pintura, yeso, cuero, lana y papel
<i>Trichoderma viride</i>	Sobre productos manufacturados, madera y papel.
<i>Epicoccum nigrum</i>	Sobre papel. Manchas rojas con centro ocre.
<i>Fusarium avenaceum</i>	Papel. Con manchas ligeramente rosas
<i>F. culmorum</i>	Papel fuertemente teñido de color beige- rosáceo.
<i>Aureobasidium pullulans</i>	Celulolítico débil, sobre barniz, pintura algodón y papel

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 y espirales. En general para desarrollarse necesitan un medio con un porcentaje de humedad (mayor que en el caso de los hongos) 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.

BACTERIAS QUE PUEDEN PRESENTARSE EN EL PAPEL⁽¹³⁾.

NOMBRE CIENTIFICO	DAÑO EN EL PAPEL
O. Eubacteriales	Manchas de color café rojizo amarillo, marfil y violeta
Celvibrio	Celulolíticas de poder débil. Manchas difusas que se difunden con rapidez que van del ocre al naranja.
Cellfaciula	Manchas rojas, café o verdes que se extienden rápido.
Bacillus	Poder celulolítico débil
O. Actinomycetales	Actividad celulolítica variable y generalmente débil.
Streptomyces	Poder celulolítico discreto, pigmentación amarilla.
O. Myzobacteriales	Más activos celulolíticamente. manchas amarillas, brillantes y mucosas, las cuales lo vuelven transparente.
Sorangium	Poder celulolítico fuerte, más frecuente en el papel, tiñe al papel de color café rojo, ladrillo, o amarillo.

Insectos.

El gran deterioro de los insectos, ya sean pupas, larvas o adultos es incalculable. Los destrozos que causan son enormes en los documentos y libros, así como en encuadernaciones, pieles, etc.; Los que se encuentran con más frecuencia son: los pescaditos de plata, el escarabajo, las carcomas y las termitas. Además de los insectos que viven en de manera permanente en los depósitos, hay otros, como cucarachas (ensucian el papel con sus defecaciones además de forman sus nidos con el papel trayendo consigo su destrucción), moscas, cochinillas y gusanos de la fruta que pueden introducirse y causar daños en poco tiempo.

INSECTOS⁽¹³⁾

NOMBRE CIENTIFICO	NOMBRE COMUN	MATERIAL AFECTADO Y TIPO DE DAÑO
Lepisma saccharinum.	Pescadito de plata	Cola, engrudo, gelatina, aderezo de telas y papel. Erosión superficial irregular.

CONTINUACION INSECTOS

Periplaneta orientalis L. Periplaneta americana L. phylodromia germanica L.	Cucarachas	Pergamino, piel, aderezo de telas de encuadernación y papel. causa manchas.
Calotermes flavicollis F Reticulotermes Eucifugus	Termita de madera Termita subterránea Hormigas blancas	Deboradores omnivoros, de maderas, piel, pergamino, papel
Troctes divinatorius	Piojos de los libros	Engrudo y microorganismos que se forman en las encuadernaciones
Dermestes maculatus Anthrenus museorum Anobium paniceum Anobium punctatum	escarabajos Carcomas. Carcomas del pan Reloj de la muerte	Cuero pergamino, engrudo, cola, tela, madera papel, etc. gran cantidad de galerias y surcos en los cueros
Ptinus fur L.	Grillos	Plantas secas, carton y cuero
Tineola biselliella Tieno pellionella L.	Polilla de la ropa	Plumas, lana, cartón, encuadernaciones de piel y pergamino junto con las larvas

Roedores.

Los roedores son una de las plagas más nocivas y comunes en los acervos. Dado que su actividad es diurna, estos prefieren los lugares oscuros y solitarios, para formar sus nidos y recurren a los libros, cuero, madera y adhesivos (por el olor son atraídos por el adhesivo) de las encuadernaciones, para este fin, lo que también les permite satisfacer sus necesidades de roer para desgastar sus dientes. Los nidos son foco de infección donde los microorganismos y los insectos encuentran un campo propicio para su desarrollo, lo que predispone su proliferación; y acarrear plagas como piojos, pulgas (manchan el papel con sus defecaciones), etc. Los roedores juntan toda clase de desechos orgánicos para alimentar a sus crías, ocasionando destrozos profundos e irreversibles. Cuando los roedores invaden un acervo, los resultados pueden ser catastróficos, dada la gran facilidad y rapidez con que se reproducen.

Aves.

También las aves se cuentan entre los enemigos de archivos y bibliotecas. Entre ellas, el grupo que causa más estragos es la paloma doméstica la cual se introduce por todos los agujeros, transportando una diversidad de microorganismos e insectos; y sus defecaciones contienen ácidos fuertes capaces de destruir piedras.

Murciélagos

Son mamíferos que han merecido un renglón especial ya que habitan en lugares abandonados y oscuros, razón por la que se encuentran en acervos en desman. Sus defecaciones ocasionan graves daños, llegando incluso a la destrucción total del papel; además son portadores de innumerables microorganismos.

En general todos los daños causados a un documento suelen ser irreversibles, por lo que se hace necesario evitarlos. Existen diversas formas de evitarlos, por ejemplo, para los insectos ya instalados en algunos volúmenes, y cuyos primeros estragos se han podido observar, para su destrucción los volúmenes son colocados en una cámara de vacío durante 4 ó 5 horas tiempo suficiente para acabar con estos. Otro procedimiento utilizado para la destrucción de larvas e insectos es por la fumigación por gases venenosos, sea de una sala completa o sólo de volúmenes enfermos. La fumigación de las habitaciones da excelentes resultados. Todos los gases tóxicos que se emplean para este fin, como el ácido cianhídrico, formol, sulfuro de carbono, fosgeno, etc, deben usarse bajo estricto control y precauciones extremas, debido a su toxicidad.^[14]

Para el caso de las manchas que algunos libros han conservado por años y que provienen de la humedad y de diversos agentes extraños al papel, tales manchas pueden afectar de manera parcial o total un documento por lo que es preciso erradicarlas de este.^[15]

Las manchas grasas pueden ser producidas por los dedos del lector, la estearina (usada en la manufactura del mismo), las tintas de impresión y de sello así como las distintas grasas y aceites, este tipo de manchas pueden ser eliminadas del papel por medio de disolventes orgánicos.

Por lo que respecta a las manchas que son producidas por el agua, el polvo y la tierra, la herrumbre, la tinta, la sangre, el tabaco, las frutas, etc., se requiere de un tratamiento adecuado al tipo de mancha que se trate, de ser posible se le deberá de efectuar un lavado con agua destilada y jabón de pH neutro, en caso que no sea la tinta soluble al agua.

Las características que debe presentar un documento, que se va a someter a restaurar, deben de ser muy bien evaluadas por un restaurador así como la forma y el tipo de método que se va a seguir en su restauración. Debiendo analizar el tipo de daño al documento así como la causa de este, a fin de prevenir el inicio o la propagación de los daños hacia otros documentos. Dependiendo del deterioro que presente este, ya sea parcial (cuando se trata de una o varias hojas), o total (cuando es todo un volumen o varios) es el tratamiento que se le aplica, así como lo avanzado del problema. ^[16]

Para someter un documento a restauración se deberá llevar un control de las técnicas a seguir, debido a que durante la restauración se expone al manejo de diferentes compuestos los que deberán ser manejados con mucho cuidado para evitar accidentes que pudieran alterar la naturaleza del mismo. Con la finalidad de evaluar las características de un documento que se someterá a restauración se deberá considerar sus características tanto físicas, químicas y biológicas, debiendo determinar la técnica o técnicas adecuadas para la restauración y su conservación.^[17]

A continuación se verán algunos métodos comunmente empleados para la restauración de un documentos.

2.2.-TECNICAS DE RESTAURACION

Los métodos más empleados para la restauración de un documento son los siguientes:^[11-16]

- 1.- técnicas de lavado.
- 2.- técnicas de injerto.
- 3.- técnicas de blanqueo
- 4.- técnicas de consolidación.
- 5.- técnicas de desacidificación.

2.2.1.-TECNICA DE LAVADO

Esta técnica tiene como objetivo lograr la eliminación o atenuar, las manchas producidas por la humedad, polvo, aceites o grasas, etc., utilizando detergentes o jabones líquidos de pH neutro, algunos de los nombres comerciales son: el gepon, y el photo-flo 200.

2.2.2 TECNICA DE INJERTO CON PAPEL

Esta técnica se emplea cuando un documento ha sufrido mutilaciones, rasgaduras, o daño que pudo causar algún animal o insecto provocando desprendimiento parcial o total del documento y que tiene que ser sujeto a este de manera que afecte lo menos posible a su escritura. Este proceso se logra con el empleo de diversos tipos de papel (generalmente de china y japones) así como adhesivos que deben tener características definidas para su empleo, debiendo ser transparentes duraderos y de una alta adhesividad hacia el papel así como tener un caracter reversible en su adhesividad, para este efecto se suelen emplear encolantes naturales como la cola vegetal, la animal (aunque estas dos ultimas ya no se usan), compuestos como la carboximetil celulosa, la metilcelulosa, la goma arabíga, etc..

2.2.3.-TECNICA DE CONSOLIDACION.

Muchas veces se encuentran hojas de documentos, cuyo papel ha sido debilitado por alguno de los agentes de deterioro, o bien por el exceso de lavaduras (de los mismos procesos de limpieza llevados a cabo en ellos), o por el mismo proceso de blanqueo, y que resulta casi imposible dejarlos en ese estado, si se requiere evitar su deterioro. En estos casos se realiza la consolidación de la hoja. Este método se basa en la absorción e incorporación de una cierta cantidad de consolidante, en la red de fibras de la celulosa y devolverle en esta forma parte de su consistencia.

2.2.4.-TECNICA DE DESACIDIFICACION.

Esta técnica se emplea para cambiar el pH del papel, debido que al presentar un pH ácido genera la destrucción de la celulosa, por la presencia de ácidos en la hoja, producido desde su manufactura o por reacción con el ambiente. El ácido clorhídrico por ejemplo puede reaccionar con los compuestos orgánicos por formación de radicales(ClO_2) o por formación de cloruro(Cl^-) o ácido hipocloroso(HOCl) afectando su tiempo de vida del documento así como el amarillamiento de la celulosa del papel por la presencia del cloro, por lo que se hace necesario cambiar su pH por ser recomendable para su conservación en un pH básico, entre 8 y 10 evitando además con esto evitar la proliferación de microorganismos que se desarrollan mejor en hojas con un pH ácido.^[7-11]

2.2.5.- TECNICAS DE BLANQUEO

Los documentos y trabajos de arte sobre papel están frecuentemente amarillentos, manchados y decolorados, en consecuencia estos son signos antiestéticos, esta decoloración puede hacer enmascarar escritura y diversos trazos de dibujo, es por esto que puede ser necesario el blanqueo. Diferentes métodos pueden ser empleados para blanquear la celulosa del papel, tales como los hipocloritos de sodio y calcio, los peróxidos, el ozono, con cloramina T, estos reactivos son muy oxidantes por lo que su manejo debe de ser cuidadoso.

Antes de comenzar cualquier procedimiento químico de blanqueo es necesario iniciar con una limpieza mecánica, para remover cualquier traza de polvo superficial. El restaurador deberá intentar disolver al máximo los productos coloridos por inmersión de los documentos en agua desionizada o por inmersión en sustancias alcalinas (por ej. hidróxido de sodio, bicarbonato de magnesio o sodio) o bien por la técnica del lavado y sólo cuando este proceso es insuficiente, se debe considerar el uso de oxidantes. Estos agentes oxidantes, decoloran la celulosa del papel reaccionando con las dobles ligaduras conjugadas que

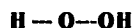
provocan su coloración. Diferentes métodos son empleados por los restauradores, para este fin, los más comunes son los siguientes:[9-10-14]

HIPOCLORITO DE SODIO

Las soluciones de hipocloritos contienen los compuestos como el Ión cloruro (Cl^-), el ion hipoclorito (ClO_2^-) y el ácido hipocloroso (HOCl), de estos el ion hipoclorito es el agente oxidante, siendo el ácido hipocloroso el que produce degradación para el papel. Dependiendo del pH, un compuesto, o los otros juegan una parte importante. Para un pH de alrededor de 4.5 se logra poco daño pero la acidez es muy alta. La mayor degradación ocurre a un pH de 7.[10] Generalmente se recomienda un pH básico (pH entre 9 y 10) con el cual se tiene una pequeña parte de ácido hipocloroso, y que no resulta peligroso para el papel, por que un medio demasiado alcalino, puede acelerar una separación de las cadenas oxidadas de celulosa. Es recomendable un prelavado con agua, o bien, con una disolución alcalina, debido a que las sales alcalinas incrementan la permanencia de la celulosa. La concentración de la disolución blanqueadora depende de lo sucio del papel y varía entre .5 a 1.5 de cloro activo. Después del blanqueo el remanente del ion cloro (Cl^- , HOCl , ClO_2^-) debe ser neutralizado, para lo cual generalmente se usan soluciones de sulfito y tiosulfato de sodio al 10% o bien borohidruro de sodio al 2%.[10]

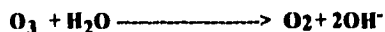
PEROXIDO DE HIDROGENO

En el blanqueo por peróxido de hidrógeno el ion activo es el ion perhidrol HOO^- formado por la descomposición del peróxido en el agua. debido a la disociación del agua el ion H_3O^+ toma lugar el equilibrio con el OH^- de este modo si se incrementa la concentración de OH^- induce un decremento de iones H_3O^+ y consecuentemente el aumento del ion activo HOO^- por lo que el blanqueo se realiza en medio básico, generalmente se emplea bicarbonato de magnesio en disolución saturada del 1 al 3 % antes de someter a blanqueo es recomendable un prelavado con agua desionizada o con disolución alcalina y posterior al blanqueo un baño con sulfito de sodio, para evitar la posibilidad de tener moléculas libres de cloro que puedan causar una recuperación del color amarillo al documento blanqueado.[10]



OZONO

El ozono (O₃) es un oxidante muy activo en soluciones ácidas y bueno en las alcalinas, aunque también es posible blanquear con gas en seco, el ozono en contacto con el papel libera oxígeno el cual puede blanquearlo :

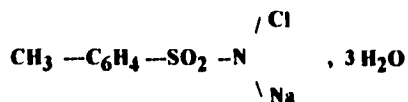


Los papeles blanqueados por ozono generalmente son expuestos por espacio de 2, 4, 20, y 36 horas dependiendo de la concentración, su tratamiento, y la fase en la cual se lleva a cabo el blanqueo, posterior al blanqueo se somete a un lavado con agua o alcohol durante una hora. La observación de la fuerte degradación química por este proceso, ha detenido su empleo.^[10]

LUZ

La principal ventaja de este método es que evita el uso de agentes químicos. Bajo la acción de luz los grupos cromóforos presentes en los papeles amarillentos absorben un fotón. Si esta energía absorbida es bastante alta (longitud de onda entre 400 y 500 nm), estos grupos son electrónicamente excitados, en este estado se engendra una reacción fotoquímica, capaz de transformar los grupos cromóforos en productos incoloros insolubles en agua. Por lo tanto el tratamiento debe ser llevado fuera de un medio acuoso o bien inmerso en una disolución alcalina con la cual se obtiene una doble acción: el blanqueo con oxígeno del agua, y la desacidificación por las sales alcalinas. El factor más importante en este método es la longitud de onda la cual debe de ser entre 400 y 500 nm bajo la cual el papel deberá ser expuesto, Este método no es aplicable a papeles actuales que contengan dióxido de titanio el cual induce una descomposición fotoquímica de la celulosa. En el caso de emplear luz artificial por este método se requerirá también de filtros especiales de u.v. para que estos no lleguen a degradar al papel.^[10]

CLORAMINA T



La cloramina-T es una forma mucho más moderada de blanqueo que los hipocloritos y su uso es recomendable después de un blanqueo con clorito de sodio. La cloramina-T posee como única ventaja que

cuando es aplicada a una impresión, sus propiedades de blanqueo se pierden rápidamente, no deja nada de residuos corrosivos naturales en el papel y con un simple lavado, puede ser relegada a un mínimo o totalmente. Este proceso es aplicable a los dibujos con pintura de agua, con objetos coloridos y dibujados con bistre o sepia, asimismo el blanqueo puede ser aplicado localmente, sin necesidad de exponer las demás partes a la acción del agente blanqueante. La cloramina-T es disponible comercialmente y se prepara inmediatamente antes de su uso disolviendo 2g en 100 ml de agua aplicada con pincel o brocha con pelo de camello, es necesario colocar un vidrio debajo de la hoja a blanquear y en la parte superior papel secante. Después de una hora, el documento debe ser examinado para que, en caso de ser necesario, administrar más aplicaciones, si la acción de la cloramina-T resultó ser muy suave.^[9-16]

CLORITO DE SODIO (DIOXIDO DE CLORO)

Este es un agente blanqueador seguro, cuyo uso no da oportunidad de la cloración de las fibras de la celulosa del papel, es efectivo y de fácil uso su preparación se realiza con 75 ml de formaldehído al 40 % adicionado a una disolución al 2 % de clorito de sodio (preparado por disolución de 60 gramos de clorito de sodio grado técnico en 3 litros de agua) la disolución se observa que empieza a amarillearse por la formación del dióxido de cloro el cual es un agente blanqueante activo. El tiempo de contacto varía de 15 min a 1 hora, dependiendo de la naturaleza de las manchas, la desventaja principal es que el gas es muy corrosivo^[9-16]

Mientras los diferentes tratamientos de restauración como las técnicas de injerto con papel, la decacidificación y la consolidación, son requeridas para la supervivencia de un documento, el blanqueo es una operación con carácter estético y no debe ser llevado a cabo excepto en casos muy limitados y con extremo cuidado, debido a que el producto utilizado generalmente es un oxidante muy fuerte que puede amenazar, (si la operación no es controlada) con el deterioro de la unidades celulósicas que constituyen el documento.^[10]

CAPITULO III

GENERALIDADES Y CONCEPTOS BASICOS

3.1.-COMPONENTES PRINCIPALES DE LA PULPA DE LA MADERA

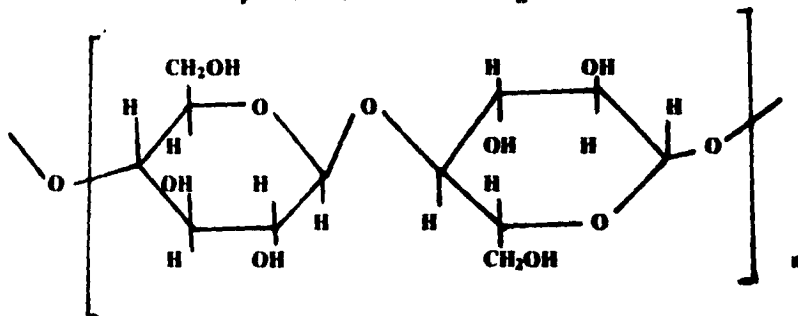
CELULOSA

De todos los compuestos naturales del carbono, la celulosa es la más abundante. En nuestro planeta se produce anualmente en enormes cantidades como resultado de la fotosíntesis y es el principal componente de la pared celular de todos los vegetales, las maderas, pajas, pastas, fibras liberianas y pelos de semillas. Puesto que más frecuentemente se encuentra en la forma fibrosa no debe sorprender que la celulosa constituya un importante componente característico de la pulpa y el papel.

La celulosa es un carbohidrato que se relaciona con los azúcares, sin embargo es un polisacárido. término que indica que su molécula contiene muchas (poli) unidades de azúcar, al analizar la celulosa de algodón cuidadosamente purificada se observa que tiene 44.44 % de carbono, 6.22 % de hidrogeno y 49.34 % de oxígeno.

Esta composición corresponde a la fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$, la evidencia experimental demuestra que el peso molecular de la celulosa es mucho mayor que el 162 requerido por la fórmula anterior la que generalmente se modifica para leerse $(C_6H_{10}O_5)_n$, datos experimentales indican un valor de n comprendido entre 1000 y 5000, a este número de veces que la unidad $C_6H_{10}O_5$ se repite se le llama grado de polimerización, frecuentemente el peso molecular está comprendido entre 163000 y 810000. (18)

la estructura simplificada de la celulosa es la siguiente:



La celulosa además de ser insoluble en agua fría y caliente, es insoluble en soluciones orgánicas neutras, como gasolina, alcohol, benceno, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono. También es casi insoluble en soluciones acuosas diluidas de ácidos y álcalis. Por otra parte se disuelve en ácido sulfúrico de 72 a 75 % y en ácido clorhídrico al 44%. Aunque a menos que la temperatura de tales soluciones se conserve baja, pronto tienen lugar cambios químicos con degradaciones. Un disolvente característico para la celulosa es el hidróxido de cuproamonio $(Cu(NH_3)_4)(OH)_2$ (conocido durante muchos años como

CAPITULO III

GENERALIDADES Y CONCEPTOS BASICOS

3.1.-COMPONENTES PRINCIPALES DE LA PULPA DE LA MADERA

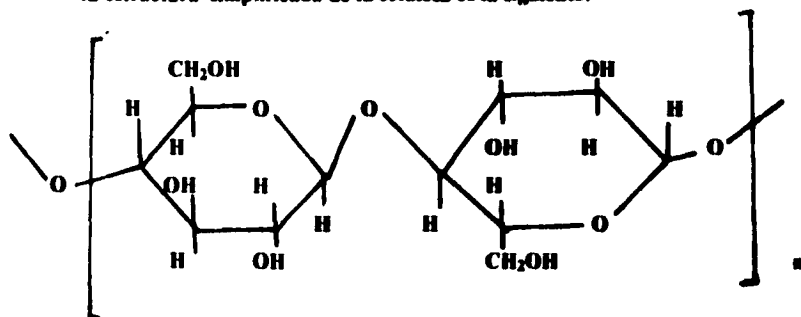
CELULOSA

De todos los compuestos naturales del carbono, la celulosa es la más abundante. En nuestro planeta se produce anualmente en enormes cantidades como resultado de la fotosíntesis y es el principal componente de la pared celular de todos los vegetales, las maderas, pajas, pastas, fibras liberianas y pelos de semillas. Puesto que más frecuentemente se encuentra en la forma fibrosa no debe sorprender que la celulosa constituya un importante componente característico de la pulpa y el papel.

La celulosa es un carbohidrato que se relaciona con los azúcares, sin embargo es un polisacárido. término que indica que su molécula contiene muchas (poli) unidades de azúcar, al analizar la celulosa de algodón cuidadosamente purificada se observa que tiene 44.44 % de carbono, 6.22 % de hidrogeno y 49.34 % de oxígeno.

Esta composición corresponde a la fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$, la evidencia experimental demuestra que el peso molecular de la celulosa es mucho mayor que el 162 requerido por la fórmula anterior la que generalmente se modifica para leerse $(C_6H_{10}O_5)_n$, datos experimentales indican un valor de n comprendido entre 1000 y 5000, a este número de veces que la unidad $C_6H_{10}O_5$ se repite se le llama grado de polimerización, frecuentemente el peso molecular está comprendido entre 163000 y 810000. (18)

la estructura simplificada de la celulosa es la siguiente:



La celulosa además de ser insoluble en agua fría y caliente, es insoluble en soluciones orgánicas neutras, como gasolina, alcohol, benceno, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono. También es casi insoluble en soluciones acuosas diluidas de ácidos y álcalis. Por otra parte se disuelve en ácido sulfúrico de 72 a 75 % y en ácido clorhídrico al 44%. Aunque a menos que la temperatura de tales soluciones se conserve baja, pronto tienen lugar cambios químicos con degradaciones. Un disolvente característico para la celulosa es el hidróxido de cuproamonio $(Cu(NH_3)_4)(OH)_2$ (conocido durante muchos años como

reactivo de Schweizer), y la cuproetilen-diamina ($\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})$), utilizándose ambos para determinar las viscosidades de las soluciones de celulosa y para determinar el grado de polimerización promedio de la celulosa y por consiguiente el peso molecular.

LIGNINA

La lignina es el ingrediente indeseable de la madera (solo en el caso del papel) que ocasiona la mayoría de los problemas que surgen drante la producción de pulpa. de no ser por la lignina no resultaría necesario aplicar reactivos fuertemente alcalinos o ácidos para la deslignificación química de la madera a fin de obtener pulpa y productos de papel. Debido a que el objetivo primario en la producción de pulpa consiste en la liberación de las fibras celulósicas, deberá entenderse que la meta es eliminar la lignina de los tejidos de las plantas leñosas. ádemas la lignina experimenta cambios químicos más severos durante la producción de pulpa de la celulosa.

La lignina es un polímero polifenólico, con red ramificada tridimensional. Al señalar una estructura configuracional para la lignina debe tomarse en mente que en ausencia de la regularidad de una configuración cristalina, debe construirse un modelo que se base en:

- 1) Los mecanismos de polimerización probados y aceptados y
- 2) todas las observaciones primarias realizadas sobre la lignina durante su aislamiento análisis, y reacciones.

Como actualmente no hay un modelo estructural que satisfaga todas estas limitaciones. La calidad de un modelo estructural deberá juzgarse por la forma en que se aproxime al modelo ideal. Una estructura propuesta es un modelo basado en 81 unidades de fenilpropano con un peso molecular aproximado de 15000.⁽⁸⁾

Los fabricantes de papel estan habituados a utilizar las fibras que contienen lignina, como la pulpa mecánica, los productos químicos no blanqueados y las pulpas semiquímicas. En general las fibras con contenido de lignina se emplean en productos en los que son aceptados tanto las características ópticas inferiores como las correspondientes a una resistencia deficiente.

HEMICELULOSAS

Cuando una madera se libera de los extractos (los cuales son solubles en agua fria o solventes organicos neutros) y luego se libera cuidadosamente de la lignina, genera un producto fibroso llamado holocelulosa, que representa la suma total de la celulosa y otros polisacáridos. estos ultimos se Haman generalmente hemicelulosas (o poliosas) Las hemicelulosas puede separarse de la holocelulosa por medio de

un tratamiento con una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio, de preferencia en atmósfera de nitrógeno, (8)

3.2.-DENSIDAD OPTICA

Formando parte de la densitometría, utilizada en fotografía para definir características de respuesta de una emulsión fotográfica expuesta y revelada, la densidad óptica, se refiere a la medición de la capacidad de un área concreta para absorber o reflejar la luz.

Puesto que la luz pasa a través de un negativo o una transparencia, la densidad de estos materiales se encuentra relacionada con la transmisión y se mide con un densitómetro de transmisión. La luz es reflejada por la superficie de una copia, de modo que la densidad de ésta está relacionada con la reflexión y se mide con un densitómetro de reflexión. La luz aplicada sobre la superficie es llamada luz incidente.

Las cantidades medibles en densitometría son : transmitancia, reflectancia, opacidad y densidad.

La transmitancia puede definirse como el cociente entre la cantidad de luz que pasa a través de un área de una emulsión y la cantidad total de luz que incide en esa área. Se designa con T; y cuando se expresa como porcentaje se denomina transmisión porcentual.

$$T = \text{Luz transmitida} / \text{Luz incidente.}$$

La reflectancia representada por R se puede definir como el cociente entre la cantidad de luz que es reflejada por un área y la cantidad de luz que incide sobre esa área.

$$R = \text{Luz reflejada} / \text{Luz incidente.}$$

La opacidad (O) es la inversa de la transmitancia, equivale al cociente entre la cantidad total de luz incidente que llega a un área y la cantidad de luz que pasa a través de ella.

$$O = \text{Luz incidente} / \text{luz transmitida} = 1 / \text{transmitancia} = 1 / T$$

La densidad de transmisión (Dt) esta relacionada directamente con la opacidad; es el logaritmo decimal de la opacidad, es decir: $D_{tr} = \log O$, o bien $D_{tr} = \log 1/T$ y la densidad de reflexión es el logaritmo de la inversa de la reflectancia es decir,

$$D_{ref} = \log 1/R$$

Existen dos vías para medir y calcular la densidad, la densidad especular, que se determina midiendo la luz que atraviesa directamente una emulsión, sin tener en cuenta la luz dispersa o difusa y la densidad difusa que se calcula midiendo toda la luz que pasa a través de un área sin tener en cuenta el camino que sigue. Estas mediciones pueden efectuarse por medio de un aparato llamado densitometro el cual es usado para medir la cantidad de plata o colorante presente en una emulsión. El área medida es de dos milímetros cuadrados en la mayoría de los equipos.[19]

3.3.-POTENCIAL DE HIDROGENO.

El pH o potencial de hidrógeno es simplemente un número para expresar el nivel efectivo de acidez o alcalinidad de una disolución, La cuál puede ser expresada matemáticamente como:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = \log \left[\frac{1}{[\text{H}^+]} \right]$$

Donde la concentración de $[\text{H}^+]$ toma valores de $1 \cdot 10^0$ hasta $1 \cdot 10^{-14}$ Dando valores de de pH de 1 a 14 tomando como $1 \cdot 10^{-7}$ la concentración de equilibrio entre $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ y valor de pH (7) neutro.

Una disolución ácida es por tanto aquella en que la concentración de ion hidrógeno es mayor que la del ion hidróxido.[17]

3.4.- RESISTENCIA A LA TENSION

La resistencia a la tensión puede definirse como la fuerza límite que presenta un cuerpo por la acción de otro que tienda a modificarlo, esta fuerza de resistencia tiene su límite, dependiendo de las características estructurales del cuerpo sobre el cual es aplicada la fuerza, la idea fuerza implica siempre la acción de dos o más cuerpos, y en las unidades adecuadas, la fuerza es proporcional al producto de la masa por la aceleración, expresandose de la siguiente forma y en unidades C.G.S.

$$F = m \cdot a$$

Donde:

F = Fuerza [Dinas]
 m = Masa [Gramos]
 a = Aceleración [cm / seg²]

El efecto externo de una fuerza sobre un cuerpo rígido depende de :

- a) La magnitud de la fuerza.
- b) La posición de localización de la línea de acción de la fuerza en el cuerpo.
- c) El sentido.

Estas tres propiedades son características de una fuerza. Cuando la fuerza aplicada sobre un cuerpo es mayor a la soportada, se produce, en el caso del papel, un desgarre de las fibras, provocando su ruptura. Controlando la fuerza que es aplicada, es posible determinar su límite de resistencia.

3.5.- RELACION PESO-AREA (DENSIDAD)

Esta relación se obtiene fácilmente pesando un número constante de piezas de igual superficie proporcionando un método de medición relativa.

3.6.-RECUPERACION DEL COLOR A DOCUMENTOS BLANQUEADOS (ESTABILIDAD DEL BLANQUEO)

Cuando, después de blanqueado un documento, disminuye su blancura después de transcurrido un tiempo, generalmente se debe a la estabilidad propia en el papel, generada desde su manufactura, así como del agente químico empleado para su blanqueo. Una pérdida de la blancura no necesariamente indica que la causa del color formado sea la misma que eliminó durante el blanqueo, por lo que el término de "reversión del color" no es el apropiado, es por esto que se ha tomado en llamar estabilidad del color. Para lograr una larga duración de un documento, éste debe tener una buena estabilidad durante su almacenaje, los cambios en el color generalmente se deben al calor excesivo o a la exposición a la luz, los documentos rara vez se exponen directamente a la luz del sol, pero están expuestos a irradiación de luz ultravioleta, por la luz del día, y en interiores por la luz artificial. Un tratamiento que es aplicado para observar la recuperación del color es someter al papel a calentamiento durante un tiempo determinado, la disminución de blancura es la medición que más se utiliza para determinar la estabilidad del color.⁽⁹⁾

Las principales compuestos que provocan el amarillamiento después de blanqueado el papel son los siguientes:

- 1 presencia de residuos clorados(Cl^- , ClO_3^- , HOCl)
- 2 presencia de resinas,
- 3 presencia de ligninas,
- 4 presencia de grupos carbonílicos
- 5 presencia de iones metálicos,
- 6 otras impurezas.

Una de las principales preocupaciones se debe a la concentración de los residuos del cloro(Cl^- , ClO_3^- , HOCl -) presente desde su manufactura o adquirida con el tiempo y que puede reaccionar con los compuestos orgánicos en dos formas diferentes.

- 1.- Por formación de radicales como productos intermedios.
- 2.- Por formación de cloro (ClO_2^-) o ácido hipocloroso.

Por lo que se hace imprescindible neutralizar los residuos de cloro(Cl^- , ClO_3^- , HOCl) con sulfito de sodio, del papel tratado, otros compuestos que se conoce que pueden causar recuperación en el color, son entre otros la formación de los grupos carbonílicos y carbonílicos producidos durante el blanqueo así como los iones de hierro y cobre que al oxidarse, aumentan la velocidad de conversión del color y que pueden formar compuestos inorgánicos coloreados, como los cambios de las sales ferrosas a ferricas. La estabilidad inducida por calor se ha estudiado ampliamente en pulpas de madera, pero en el caso del papel es poco lo que se sabe acerca de los compuestos amarillos que se forman. La hidrólisis de los carbohidratos en medio ácido produce compuestos de furano, furfural de las pentosanas, e hidroximetilfurfural de la celulosa. Estos compuestos tienen marcada tendencia a condensarse y formar sustancias oscuras, siendo tales reacciones evitadas por la desacidificación de la celulosa.(1,6,7,8,9,19)

3.7.- PESO MOLECULAR

El alto peso molecular de los polímeros tiene como consecuencia muchas de las propiedades que los hacen valiosos. De los polisacáridos, la celulosa es una de las que mayor atención recibe por parte de los químicos, puesto que es el polímero básico que se encuentra con mayor abundancia en el reino vegetal. El algodón puede tener un contenido de celulosa tan alto como el 90% cuando esta seco, mientras que la madera contiene alrededor de 50% de entre otros compuestos, como la lignina (alrededor del 30%). Cada uno de esos productos es una mezcla de moléculas de tamaños diferentes que tienen un peso molecular

promedio, el cual puede definirse y medirse de varias maneras así como una distribución de pesos moleculares. Para expresar el peso molecular promedio de un polímero es necesario referirse a un número promedio de pesos moleculares definido como: (15)

$$M_n = \frac{\text{peso total del sistema}}{\text{moléculas en el sistema}}$$

En términos de cualquier población.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (N_i / M_i)}$$

Por lo que el peso molecular promedio se define como:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

Los métodos para determinar el peso molecular pueden ser relativos o absolutos. Muchas propiedades como la solubilidad, la elasticidad, la adsorción sobre los sólidos y la resistencia al rasgado, que dependen del peso molecular se pueden correlacionar con un peso molecular promedio. Una vez correlacionada, la propiedad puede usarse como una medida del peso molecular. En la práctica, la viscosidad de los fundidos y de las soluciones diluidas, es uno de los métodos relativos que más a menudo se usa.

La viscosidad es una medida de la energía que se disipa por un fluido en movimiento al resistir una fuerza cortante que se le aplica, por lo que la soluciones de polímero fluyen más lentamente a través de un tubo que los disolventes solos bajo las mismas condiciones de presión. El comportamiento del flujo viscoso de los polímeros fundidos 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 en el que el líquido fluye por su propia altura potencial.

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

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

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

La manipulación de las viscosidades de las soluciones diluidas da un parámetro importante de un polímero en un solvente dado, la viscosidad intrínseca $[\eta]$. Se puede definir la viscosidad intrínseca como la relación de la velocidad específica n_{sp} a la concentración c a la dilución infinita.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n - n_s}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_r}{c}$$

De donde n y n_s son las viscosidades de la solución y del disolvente, respectivamente y que tienen las dimensiones de la viscosidad. La viscosidad específica n_{sp} y la viscosidad relativa $n_r = n/n_s$ son adimensionales. La viscosidad intrínseca, la viscosidad reducida n_{sp}/c y la viscosidad inherente $(\ln n_r)/c$ todas tienen las dimensiones de concentración inversa. Si se traza una gráfica n_{sp}/c o $\ln n_r/c$ contra c , resulta una línea recta que corresponde a las siguientes ecuaciones:

Huggins

$$\frac{n_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

Kraemer

$$\frac{\ln n_r}{c} = [\eta] - k'' [\eta]^2 c ;$$

con bases empíricas Staudinger propuso que $[\eta]$ fuera proporcional al peso molecular para una combinación dada de polímero-disolvente. La relación más general de Mark-Houwink con dos constantes, K y α , es:

$$[\eta] = K' M^{\alpha}$$

la determinación de pesos moleculares por viscosidad intrínseca es la medida más empleada para polímeros de pesos moleculares altos.^[15]

con bases empíricas Staudinger propuso que $[\eta]$ fuera proporcional al peso molecular para una combinación dada de polímero-disolvente. La relación más general de Mark-Houwink con dos constantes, K y α , es:

$$[\eta] = K' M^\alpha$$

la determinación de pesos moleculares por viscosidad intrínseca es la medida más empleada para polímeros de pesos moleculares altos.^[15]

CAPITULO IV METODOLOGIA APLICADA

En este capítulo describiremos la metodología que se siguió para la obtención de los datos de interés. Las mediciones de las propiedades estudiadas (Densidad óptica, pH, resistencia a la tensión relación área - masa, peso molecular viscosimétrico, estabilidad del color) fueron tomadas tanto para el papel original, es decir sin ningún tratamiento como para el papel tratado, salvo en los casos en que la propiedad era afectada por el mismo tratamiento (como la consolidación) por lo que nos hubiera llevado a conclusiones erróneas. A continuación se describen los pasos seguidos.

1. se seleccionaron nueve hojas de papel antiguo (datados en siglos XVIII y XIX).
- 2.- las hojas fueron divididas en 4 partes de 2 pulgadas, cada una de esas partes se marcaron con una clave.
- 3.- cada parte de dos pulgadas fué considerada para análisis final como cuatro tiras de media pulgada llamadas zonas (fig. 1A)

Se decidió utilizar la unidad de pulgadas por considerar que era una medida útil para el tamaño de nuestras mediciones.

Un ejemplo es como se dividió la hoja OA

FIG.1

OA1
OA2
OA3
OA3

Donde:

O = clave dada al conjunto de hojas.

A = clave de la hoja (desde A hasta I)

1,2,3,4,=porción de la división hecha en cada hoja.

4. Medición de la densidad óptica.

para su lectura se utilizó un densímetro digital marca Macbeth de transmisión - reflexión para las artes gráficas modelo Tr-927. La calibración se realizó utilizando el brazo de reflexión sobre un blanco patrón a 0.05 de lectura con los filtros blanco, verde, azul y rojo y con el filtro verde se calibró el color negro a un valor de 1.86. para tener un mejor control se usó una mascarilla de papel lustre negro con el fin de que las lecturas fueran uniformes la figura 1 muestra la forma de las mascarilla. (la lectura se hizo sobre cada una de las tiras separadas de cada hoja de dos pulgadas clasificadas al azar como OA,OB,OC,OD,OE,OF,OG,OI,OI).

TIRA DE 2 PULGADAS (OA1, OB1, OC2, ETC.)

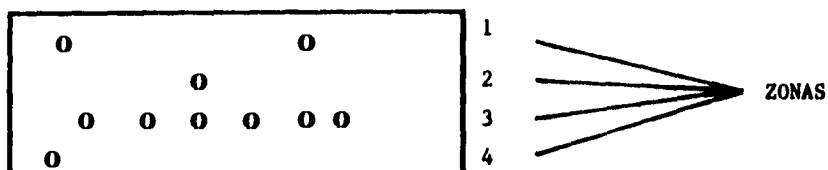


FIG.1A

5.-Medición de PH

Para la obtención del pH se usó un potenciómetro marca Beckman modelo 3500 digital pH meter con electrodo de superficie modelo 39533 llenado con disolución de KCl 4 molar saturado con cloruro de plata. como en la medición anterior con ayuda de otra plantilla (figura 2) a la cuál se le practicaron 6 oradaciones de 1 cm. de diametro y distribuidas uniformemente. Para la lectura se colocó la plantilla y se agregó una gota de agua destilada sobre la superficie a medir, después se colocó el electrodo y se tomó la lectura al estabilizarse.

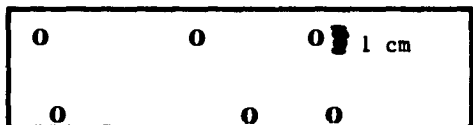


FIG:2

6.- Resistencia a la tensión

Para la obtención de la resistencia a la tensión por la falta del equipo recomendado se elaboró uno rústico (fig. 3). las tiras OA1, OB1, etc., fueron recortadas en tiras pequeñas de 5 por 1 cm. las cuales se cortaron en la parte central (con ayuda de unas perforadoras soldadas a una distancia de 0.6 cm. de longitud) con el objeto de que la ruptura fuera más homogénea (fig 4).

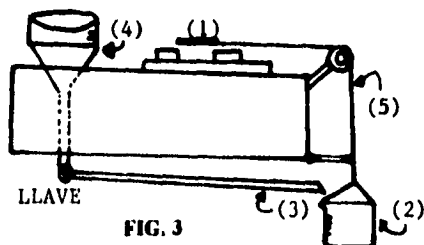


FIG. 3



FIG.4

Se sujetaba la tira (fig 4) anterior en (1) posteriormente se llenaba el recipiente(2) con agua por medio de (3) y (4) hasta la ruptura de la tira por medio del brazo de palanca (5) el vaso y su contenido eran pesados. se realizaron 6 lecturas en cada caso.

7.- Relacion peso -area (densidad)

para esta determinación se pesaron 10 rueditas de papel original y tratado con una área total de aproximadamente 3.09 cm² . previamente se eliminó la humedad para lo cual se secaron durante 10 minutos en horno de microondas.

8.-Peso molecular

para la obtención del peso molecular se siguió la técnica viscosimétrica para la que se requirieron tres pasos de investigación:

1. Nitración del papel.
2. Obtención del porcentaje de nitración.
3. Obtención del peso molecular por viscosimetría.

A continuación se detallan cada uno de los pasos seguidos.

1.) nitración del papel.

a) poner los residuos de las partes 1, 2, 4 (fig.1A) en mezcla nitrante durante 30 minutos. Para hacer la mezcla nitrante se pesó 100 g de HNO₃ en un matraz de 500 ml (protegido con aluminio para evitar la luz solar) en baño de hielo, se agregaron 40 g de P₂O₅ y se agitaron durante 4.5 horas en condiciones anhidras.

b) Pasar las muestras sucesivamente por 3 vasos de precipitados con solución de bicarbonato de sodio (5g/100 ml) durante 5 minutos.

c) lavar en agua hirviendo durante 20 minutos

d) secar a la estufa.

2. obtención del porcentaje de nitración.

Para la obtención del porcentaje de nitración usamos el método de Kjeldhal, el procedimiento fue el siguiente.

a) Pesar 0.075 g de nitrocelulosa en un matraz de Kjeldahl.

b) Agregar 30 ml de Acido sulfúrico y 1 ml de ácido salicílico, poner en baño maria durante 30 minutos , dejando después enfriar a temperatura ambiente.

c) Agregar 1 g de Zinc en polvo, agitar durante 10 minutos, adicionar 10g de Na₂SO₄ y 0.5 g de CuSO₄.

d) someter a un calentamiento (digestión) que consistió en:

i) calentar a baja temperatura durante 30 minutos, para evitar formación de espuma, posteriormente se aumento la temperatura.

- ii) dejar entre 90 y 120 minutos, hasta que la solución haya adquirido un color verde azulado. Posterior al cambio se deja otros 30 minutos y luego enfriamiento a temperatura ambiente.
- e) Disolver con 200 g de hielo, para evitar el calentamiento de la solución.
- f) Neutralizar la mezcla con 48 ml de una solución de NaOH 60 % en baño de hielo y con agitación constante.
- g) Destilar la solución, recibiendo el destilado sobre 25 ml de HCl (0.1 N) y dos gotas de rojo de Metilo hasta un volumen total de recolectado de 200 ml.
- h) Titular con NaOH (0.1 N) hasta que la solución se vuelva incolora, sin dejar de agitar.

El porcentaje de nitración se calcula de la siguiente forma:

$$\% N = \frac{(V_b - V_m) \cdot N \cdot 0.014 \cdot 100}{\text{PESO DE LA MUESTRA}}$$

Donde:

V_b=volumen del blanco

V_m=volumen de la mezcla

N=normalidad de la solución titulante de NaOH

3.-obtención del peso molecular por viscosimetría.

El procedimiento fue el siguiente:

- a) pesar 2 g de la muestra nitrada previamente secada en el horno de microondas durante 10 minutos.
- b) transferir a un matraz aforado de 50 ml y disolver con un volumen adecuado de acetona (20-30 ml).
- c) Centrifugar para quitar impurezas insolubles del papel. estas después de ser secadas se restaban al peso inicial.
- d) Aforar a 50 ml con acetona.
- e) En un viscosímetro de Cannon - Fenske de 50 ml agregar 15 ml de acetona, tomar el tiempo que tarda en fluir de marca a marca (3 veces como mínimo). A esta lectura le llamamos estándar.
- f) tomar 2 ml de solución de nitrocelulosa (del paso d) en el viscosímetro y adicionar 13 ml de acetona, tomar el tiempo como ya se mencionó antes.
- g) Hacer lo mismo para 4, 6, 8, 10, 12 y 15 ml de solución, manteniendo siempre un volumen total de 15 ml.

El peso molecular se obtiene con la siguiente ecuación:

$$(\eta) = K + \frac{C}{M}$$

Donde: M = peso molecular

(η) = viscosidad específica

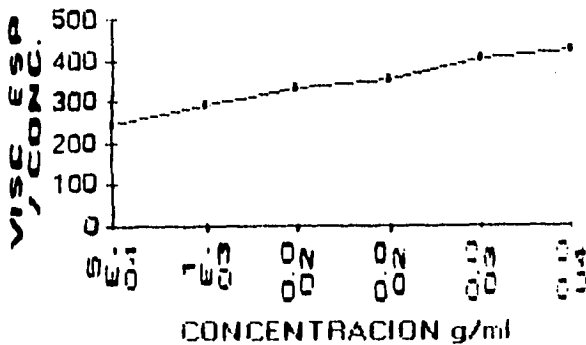
K, C= constantes

Un ejemplo de como se calculó el peso molecular es mostrado a continuación para la muestra OA2.

CONCENTRACION g/ml	TIEMPO seg	VISC. ESP. (T - Ts) / Ts	VISC. ESP. / CONC
0.0004936	158.35	0.12106	245.263
0.0009872	181.49	0.28488	288.5787
0.001974	233.96	0.65635	332.499
0.002468	264.33	0.87136	353.064
0.0032084	323.31	1.28892	401.733
0.003702	363.5	1.57345	425.027

TIEMPO DEL ESTANDAR: 141.25 seg.

Si consturimos la gráfica concentración - visc. esp /conc. se obtiene una línea recta cuya ordenada al origen es el valor de la viscosidad intrinseca :



De donde:

Ecuación de la recta : $Y = 54094.38 X + 225.32$

Coefficiente de relación : 0.995

Viscosidad reducida : 225.3271

de la ecuación de Mark - howkins para el 12 % de nitración (asumiendo que nuestros valores estan cercanos a este porcentaje de nitración y no habiendo para valores menores a este porcentaje de nitración), las constantes tienen un valor de:

$K = 0.0035$

$\alpha = 1.000$

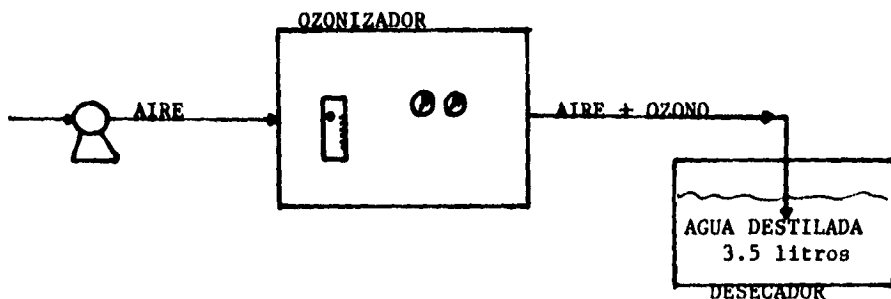
Por lo que ecuación despejada para el peso molecular queda:

$$M = \frac{(n)}{K}$$

sustituyendo los valores antes obtenidos:

$$M = \frac{225.3271}{0.0035} = 64379 \text{ Daltons}$$

9.- se procedió a dar el blanqueo con ozono a diferentes condiciones de temperatura y humedad (en el caso de la concentración no se vario debido a la dificultad de obtención del ozono). Para cada experimento se usarón dos de las tiras (OA1, OB1, etc), el diagrama 1 muestra el dispositivo usado.



A continuación se resumen las condiciones de agente blanqueador

a) Obtención del ozono

El Ozono se obtuvo en un ozonizador a base de una descarga de corona de alto voltaje sobre una corriente de aire con los siguientes valores.

Flujo de aire = 0.004 Ft³/min

voltaje entrada = 62 volts.

presión = 6 Lb / in²

b) concentración del ozono

Para obtener la concentración se burbujó en una solución de NaI 0.1 N durante 1 min. Se tituló con tiosulfato de sodio 0.1103 N y se gastó 0.6 ml. las reacciones son:



Se deduce que un mol de ozono es neutralizado por 2 moles de tiosulfato por lo que se aplica la ecuación:

$$\text{mg ozono} = (\text{ml} \cdot \text{N} + \text{Meq ozono}) / 2$$

por lo tanto $= (0.6 \cdot 0.1103 \cdot 24) / 2 = 0.8 \text{ mg de ozono por minuto.}$

c) remoción de los residuos del agente blanqueante.

los residuos del agente blanqueante (ozono) se removieron de la siguiente manera:

- i) Lavar con agua destilada durante 1 minuto.
- ii) Lavar con solución de sulfito de sodio (20 g / L), durante 10 minutos.
- iii) Lavar con agua destilada durante 1 minuto.

10.- A una de las 2 tiras de cada experimento se le sometió a un proceso de consolidación.

En una cuba con solución de carboximetil celulosa 0.4 % se introduce el papel protegido entre dos mallas de un papel especial (para evitar ruptura), una vez que se hubo impregnado bien, con un rodillo de plástico se quitó el exceso y se pasó a un bastidor previamente se quitaron las mallas, para su posterior secado.

11.- Recuperación del color (estabilidad del blanqueo)

Para esta parte del experimento se ocupó solamente la zona numero 3 (que por el diseño del experimento fue la zona con más lecturas). esta fué sometida a un calentamiento a 75 grados centígrados por 30 días con humedad no controlada.

NOTA :

Es muy importante señalar que para la densidad óptica, pH, Resistencia a la tensión, Relación peso-área y Recuperación del color las mediciones de las propiedades fueron antes y después del blanqueado, y en su caso del consolidado, no siendo así para el peso molecular que el caso de los materiales consolidados no se realizó debido a que interferiría en los resultados.

CAPITULO V

RESULTADOS

En el siguiente listado se describe las significaciones de los encabezados de los cuadros que posteriormente se mostrarán:

OA,OB,etc. = claves de cada hoja usada y puestas al azar.

OA1,OA2,OB1,OB2 = claves de las subdivisiones practicadas a cada una de las hojas anteriores.

COND HUM. = condiciones de humedad, **SECA** sin presencia de agua, **BAÑO** en presencia de 3.5 litros de agua destilada.

TEMP.EXP. = temperatura a la cual se llevó el experimento en grados centígrados.

BLAN_O = blancura original promedio que se saco de la tira de dos pulgadas empleando todos los orificios.

BLAN_F = blancura final promediodespués del tratamiento empleando todos los orificios.

RES_O = resistencia original.

RES_F = resistencia final

DENS_O = peso de diez rueditas del papel original (3.09 cm²)

DENS_F = peso de 10 rueditas al final del tratamiento (3.09 cm²)

PM_O = peso molecular viscosimetrico del papel original nitrado y empleando acetona como disolvente.

PM_F = peso molecular viscosimetrico del papel tratado y nitrado empleando acetona como disolvente.

PH_O = valor del pH tomados con la mascarilla en el papel original.

PH_F = valor del pH tomados con la mascarilla en el papel tratado.

BLAN3_1 = promedio de densidad optica del papel original empleando solo los datos de los hoyos de la banda tres.

BLAN3_2 = promedio de la densidad optica del papel tratado empleando solo los datos de los hoyos de la banda tres.

BLAN3_3 = promedio de la densidad optica del papel tratado y sometido a un calentamiento de 75 grados centígrados durante 31 dias con humedad no controlada, empleando los hoyos de la banda tres.

Las siguientes tablas muestran los promedios de los resultados obtenidos de cada una de las propiedades.

TABLA1**CONDICIONES DE CADA EXPERIMENTO**

CLAVE TIRA	COND. HUM.	TIEMPO EXP (Hrs)	TEMP.EXP o C
OA1	seca	1	23
OA2	seca	1	23
OA3	baño	5	50
OA4	baño	5	50
OB1	seca	3	23
OB2	seca	3	23
OB3	baño	1	50
OB4	baño	1	50
OC1	seca	5	23
OC2	baño	5	60
OC3	baño	5	60
OC4	seca	5	23
OD1	baño	5	23
OD2	baño	5	23
OD3			
OD4			
OE1	baño	3	23
OE2	baño	3	23
OE3			
OE4			
OF1	baño	1	23
OF2	baño	1	23
OF3			
OF4			
OG1	baño	1	40
OG2	baño	1	40
OG3	baño	3	60
OG4	baño	3	60
OH1	baño	3	40
OH2	baño	3	40

CONTINUACION TABLA 1

OH3	baño	3	50
OH4	baño	3	50
OI1	baño	5	40
OI2	baño	5	40
OI3	baño	1	60
OI4	baño	1	60

TABLA 2

DENSIDAD OPTICA

CLAVE TIRA	BLAN_O (SIN BLAN)	BLAN_F (CON BLAN)
OA1	0.110	0.092
OA2	0.105	0.085
OA3	0.102	0.083
OA4	0.109	0.086
OB1	0.126	0.109
OB2	0.124	0.114
OB3	0.130	0.114
OB4	0.131	0.118
OC1	0.189	0.142
OC2	0.177	0.119
OC3	0.177	0.110
OC4	0.185	0.144
OD1	0.154	0.077
OD2	0.162	0.086
2OD3	0.163	
OD4	0.166	
OE1	0.157	0.104
OE2	0.153	0.107
OE3	0.151	
OE4	0.150	
OF1	0.197	0.135
OF2	0.198	0.138
OF3	0.201	

CONTINUACION TABLA 2

OF4	0.209	
OG1	0.116	0.094
OG2	0.113	0.102
OG3	0.118	0.098
OG4	0.132	0.107
OH1	0.146	0.101
OH2	0.155	0.110
OH3	0.144	0.102
OH4	0.154	0.107
OI1	0.131	0.107
OI2	0.129	0.109
OI3	0.129	0.102
OI4	0.128	0.098

TABLA 3

POTENCIAL DE HIDROGENO (PH)

CLAVE TIRA	PH_O SIN BLAN	PH_F BLAN S/CONSOL	PH_F BLAN CONSOL
OA1	5.35		6.76
OA2	5.60	6.92	
OA3	5.28	6.91	
OA4	5.09		6.67
OB1	7.58		8.02
OB2	7.24	7.49	
OB3	7.01		7.98
OB4	7.08	7.81	
OC1	4.68		7.03
OC2	4.78		7.36
OC3	4.62	7.05	
OC4	4.80	6.81	
OD1	6.05		6.86
OD2	5.96	6.67	
OD3	5.87		

CONTINUACION TABLA 3

OD4	5.71		
OE1	7.95		7.84
OE2	7.62	7.48	
OE3	8.12		
OE4	7.85		
OF1	5.06		7.02
OF2	5.35	7.07	
OF3	5.17		
OF4	5.32		
OG1	6.02		7.40
OG2	5.94	7.38	
OG3	5.89		7.30
OG4	5.65	7.23	
OH1	7.37		8.59
OH2	7.31	8.01	
OH3	7.02		7.26
OH4	7.29	7.27	
OI1	7.36		8.03
OI2	7.78	7.46	
OI3	7.70	7.14	
OI4	7.43		7.57

TABLA 4

RESISTENCIA A LA TENSION

CLAVE TIRA	RES_O	RES_F	RES_F
	S / BLAN	BLAN S / CONS	BLAN CONS
OA1	108.28		100.11
OA2	108.28	99.7	
OA3	108.28	101.41	
OA4	108.28		111.64
OB1	67.69		65.5
OB2	67.69	60.21	
OB3	67.69		85.88
OB4	67.69	76.61	

CONTINUACION TABLA 4

OC1	95.55		88.53
OC2	95.55		88.12
OC3	95.55	93.49	
OC4	95.55	94.14	
OD1	75.74		76.45
OD2	74,74	65.16	
OD3	74,74		
OD4	75.74		
OE1	101.63		82.33
OE2	101.63	73.80	
OE3	101.63		
OE4	101.63		
OF1	129.87		121.51
OF2	129.87	127.19	
OF3	129.87		
OF4	129.87		
OG1	146.05		136.04
OG2	146.05	97.79	
OG3	146.05		113.79
OG4	146.05	96.82	
OH1	77.16		75.38
OH2	77.16	38.30	
OH3	77.16		84.89
OH4	77.16	50.68	
OI1	93.66		96.82
OI2	93.66	71.87	
OI3	93.66	81.47	
OI4	93.66		88.85

TABLA 5**RELACION PESO-AREA(DENSIDAD)**

CLAVE TIRA	DENS_O S / BLAN	DENS_F BLAN S/ CONS	DENS_F BLAN CONS
OA1	0.0191		0.0202
OA2	0.0191	0.0221	
OA3	0.0191	0.0240	
OA4	0.0191		0.0230
OB1	0.0146		0.0138
OB2	0.0146	0.0166	
OB3	0.0146		0.0174
OB4	0.0146	0.0180	
OC1	0.0200		0.0214
OC2	0.0200		0.0199
OC3	0.0200	0.0203	
OC4	0.0200	0.0224	
OD1	0.0150		0.0155
OD2	0.0150	0.0174	
OD3	0.0150		
OD4	0.0150		
OE1	0.0166		0.0160
OE2	0.0166	0.0163	
OE3	0.0166		
OE4	0.0166		
OF1	0.0253		0.0260
OF2	0.0253	0.0237	
OF3	0.0253		
OF4	0.0253		
OG1	0.0253		0.0242
OG2	0.0253	0.0192	
OG3	0.0253		0.0203
OG4	0.0253	0.0205	
OH1	0.0195		0.0201

CONTINUACION TABLA 5

OH2	0.0195	0.0195	
OH3	0.0195		0.0175
OH4	0.0195	0.0191	
O11	0.0200		0.0190
O12	0.0200	0.0182	
O13	0.0200	0.0166	
O14	0.0200		0.0192

TABLA 6

ESTABILIDAD DEL COLOR

CLAVE TIRA	BLAN3_1 S / BLAN	BLAN3_2 BLAN S / CONS	BLAN3_2 BLAN CONS	BLAN3_3 REC. COLOR
OA1	0.110		0.095	0.131
OA2	0.088	0.085		0.118
OA3	0.103	0.081		0.121
OA4	0.108		0.086	0.128
OB1	0.123		0.1083	0.146
OB2	0.140	0.116		0.150
OB3	0.128		0.115	0.144
OB4	0.130	0.120		0.160
OC1	0.193		0.143	0.200
OC2	0.176		0.116	0.172
OC3	0.175	0.110		0.172
OC4	0.183	0.138		0.205
OD1	0.155		0.078	0.138
OD2	0.163	0.086		0.150
OD3	0.161			
OD4	0.163			
OE1	0.156		0.103	0.173
OE2	0.153	0.110		0.148
OE3	0.155			

CONTINUACION TABLA 6

OE4	0.176			
OF1	0.196		0.141	0.221
OF2	0.198	0.140		0.205
OF3	0.205			
OF4	0.210			
OG1	0.115		0.091	0.135
OG2	0.113	0.101		0.125
OG3	0.116		0.096	0.135
OG4	0.130	0.105		0.135
OH1	0.145		0.096	0.136
OH2	0.150			0.140
OH3	0.143		0.101	0.136
OH4	0.155	0.110		0.143
OI1	0.130		0.106	0.140
OI2	0.128	0.110		0.138
OI3	0.130	0.105		0.152
OI4	0.131		0.100	0.135

TABLA 7

PESO MOLECULAR

CLAVE TIRA	PM_O S / BLAN	PM_F BLAN
OA1	90649	
OA2	90649	52963
OA3	90649	27792
OA4	90649	
OB1	117750	
OB2	117750	110104
OB3	117750	
OB4	117750	7784
OC1	40044	
OC2	40044	
OC3	40044	44202
OC4	40044	39075
OD1	106922	

CONTINUACION TABLA 7

OD2	106922	74684
OD3	106922	
OD4	106922	
OE1	79688	
OE2	79688	59868
OE3	79688	
OE4	79688	
OF1	42950	
OF2	42950	16843
OF3	42950	
OF4	42950	
OG1	92517	
OG2	92517	67001
OG3	92517	
OG4	92517	76041
OH1	67674	
OH2	67674	55674
OH3	67674	
OH4	67674	60397
OI1	133997	
OI2	133997	80696
OI3	133997	93027
OI4	133997	

CAPITULO VI

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se hará el análisis de los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados, Así como una comparación con otros métodos similares pero en los cuáles el agente blanqueante ha sido sustituido (peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio).

6.1.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Para el análisis estadístico se usó un programa de computadora para el diseño de experimentos, este nos dió los parámetros y las condiciones a evaluar. A su vez lo dividimos en dos partes como en todo lo anterior uno para los materiales blanqueados consolidados y para los blanqueados sin consolidar.

Debido a la poca respuesta que se obtuvo en los experimentos con las tiras OA2, OB2, OC4, OA1, OB1, OC1, fueron omitidos del análisis.

Para una mejor visualización del análisis se decidió cambiar los datos a lo que llamamos *PORCENTAJES* que podemos entender como que tanto cambio con respecto a su estado original.

Para el cambio se usaron las siguientes formulas:

$$\text{BLAN} = \frac{(\text{blan}_o - \text{blan}_f)}{\text{blan}_o} * 100 = \% \text{ DE RETENCION DEL BLANQUEADO}$$

$$\text{RET} = \frac{\text{res}_f}{\text{res}_o} * 100 = \% \text{ DE RETENCION DE LA RESISTENCIA}$$

$$\text{DENS} = \frac{\text{dens}_f}{\text{dens}_o} * 100 = \% \text{ DE RETENCION DE LA DENSIDAD}$$

$$\text{PM} = \frac{\text{PM}_f}{\text{PM}_o} * 100 = \% \text{ DE RETENCION DEL PESO MOLECULAR}$$

$$\text{BLAN3} = \frac{\text{blan3}_1 - \text{blan3}_2}{\text{blan3}_1} * 100 = \% \text{ DE BLANQUEADO DE PARTE 3}$$

$$\text{AM} = \frac{(\text{blan3}_2 - (\text{blan3}_3 - \text{blan3}_2))}{\text{blan3}_2} * 100 = (2 - \frac{\text{blan3}_3}{\text{blan3}_2}) * 100 =$$

= % DE TENDENCIA AL AMARILLAMIENTO O INESTABILIDAD DEL BLANQUEADO.

En los cuadros 1 y 2 se resumen los datos calculados con las formulas anteriores.

CUADRO 1

TABLA DE LOS PORCENTAJES (MUESTRAS SIN CONSOLIDAR)

CORR IDA	CLAV E	H2O	T oC	T min	BLAN	RET	DENS	PM	AM	BLAN J
1	OF2	1	23	60	30.30	97.94	93.68	39.2	53.57	29.29
2	OE2	1	23	180	30.07	72.62	98.19	75.1	65.45	28.10
3	OD2	1	23	300	46.91	86.03	116.0	69.9	25.58	47.24
4	OG2	1	40	60	9.73	66.89	75.89	72.4	76.24	10.62
5	OI2	1	40	180	38.42	76.74	91.0	60.2	74.55	14.06
6	OB4	1	40	300	9.92	113.2	123.3	6.6	79.17	7.69
7	OH4	1	50	60	30.52	65.68	97.95	89.3	70.0	29.03
8	OA3	1	50	180	18.63	93.66	125.7	30.7	39.51	21.36
9	OI3	1	50	300	20.93	86.98	83.0	69.4	80.95	34.37
10	OG4	1	60	60	18.94	66.29	81.03	82.2	71.43	19.23
11	OC3	1	60	180	37.85	97.84	101.50	110.4	43.64	37.14
12	OH2	1	60	300	29.03	49.64	100.0	82.3	72.73	26.67

CUADRO 2

TABLA DE LAS PROPIEDADES (MUESTRAS CONSOLIDADAS)

CORR	CLAV E	H2O	T oC	T min	BLAN	RET	DENS	PM	AM	BLAN 3
1	OF1	1	23	60	31.47	93.56	102.8	39.2	43.26	28.06
2	OE1	1	23	180	33.76	81.01	96.39	75.1	32.04	33.97
3	OD1	1	23	300	50.0	100.9	103.3	69.9	23.08	49.68
4	OG1	1	40	60	18.97	93.15	95.65	72.4	51.65	20.87
5	OH1	1	40	180	30.82	97.69	103.1	60.2	50.33	33.79
6	OI1	1	40	300	18.32	103.4	95.00	6.6	67.92	18.46
7	OB3	1	50	60	12.31	126.9	119.2	89.3	74.78	10.16
8	OH3	1	50	180	29.17	110.0	89.74	30.7	65.35	29.37
9	OA4	1	50	300	21.10	103.1	120.4	69.4	51.16	20.37
10	OI4	1	60	60	23.44	94.86	96.0	82.2	65.00	23.66
11	OG3	1	60	180	16.95	77.91	80.24	110.4	59.38	17.24
12	OC2	1	60	300	32.77	92.22	99.50	82.3	51.72	34.09

Para el análisis de los resultados se usó un programa de computación para el diseño de experimentos, y el modelo matemático que más se aproximó a los resultados fue el modelo cuadrático. A continuación presentamos las ecuaciones obtenidas para cada caso tomando en cuenta los parámetros o condiciones controladas.

BLANQUEO (sin consolidar)

La ecuación obtenida que representa el porcentaje de blanqueado es la siguiente:

$$63.36 - (2,821 * \text{GRAD}) + (0.24183 * \text{MN}) - (0.0012984 * \text{GRAD} * \text{MN}) - (0.03478 * \text{GRAD}^2) - (0.0004657 * \text{MN}^2)$$

Donde: **GRAD = TEMP. AL QUE SE REALIZO EL EXPERIMENTO**
(o C)

MN = TIEMPO EN QUE SE REALIZO EL EXPERIMENTO
(min)

la tabla siguiente muestra la diferencia entre los valores obtenidos experimentales y los valores teóricos obtenidos de la ecuación. A esta diferencia le llamamos RESIDUALES

CORR	TEMP	TIEM	OBSER VADO	PREDE CIDO	RESIDUA L
1	23	60	30.30	27.92	2.38
2	23	180	30.07	39.94	-9.87
3	23	300	46.91	38.55	8.36
4	40	60	9.73	15.89	-6.16
5	40	180	38.42	25.27	13.15
6	40	300	9.92	21.23	-11.30
7	50	60	30.52	18.21	12.31
8	50	180	18.63	26.02	-7.39
9	50	300	20.93	20.43	0.50
10	60	60	18.94	27.48	-8.54
11	60	180	37.85	33.74	4.11
12	60	300	29.03	26.58	2.45

Se obtuvo un máximo de blanco con valor de 41.0 a las siguientes condiciones:

TEMP = 23 °C

TIEMPO = 228 MIN.

Las propiedades en este máximo tienen un valor de :

BLAN = 41.0

RET = 90.7

DENS = 112.0

PM = 64.0

AM = 39.9

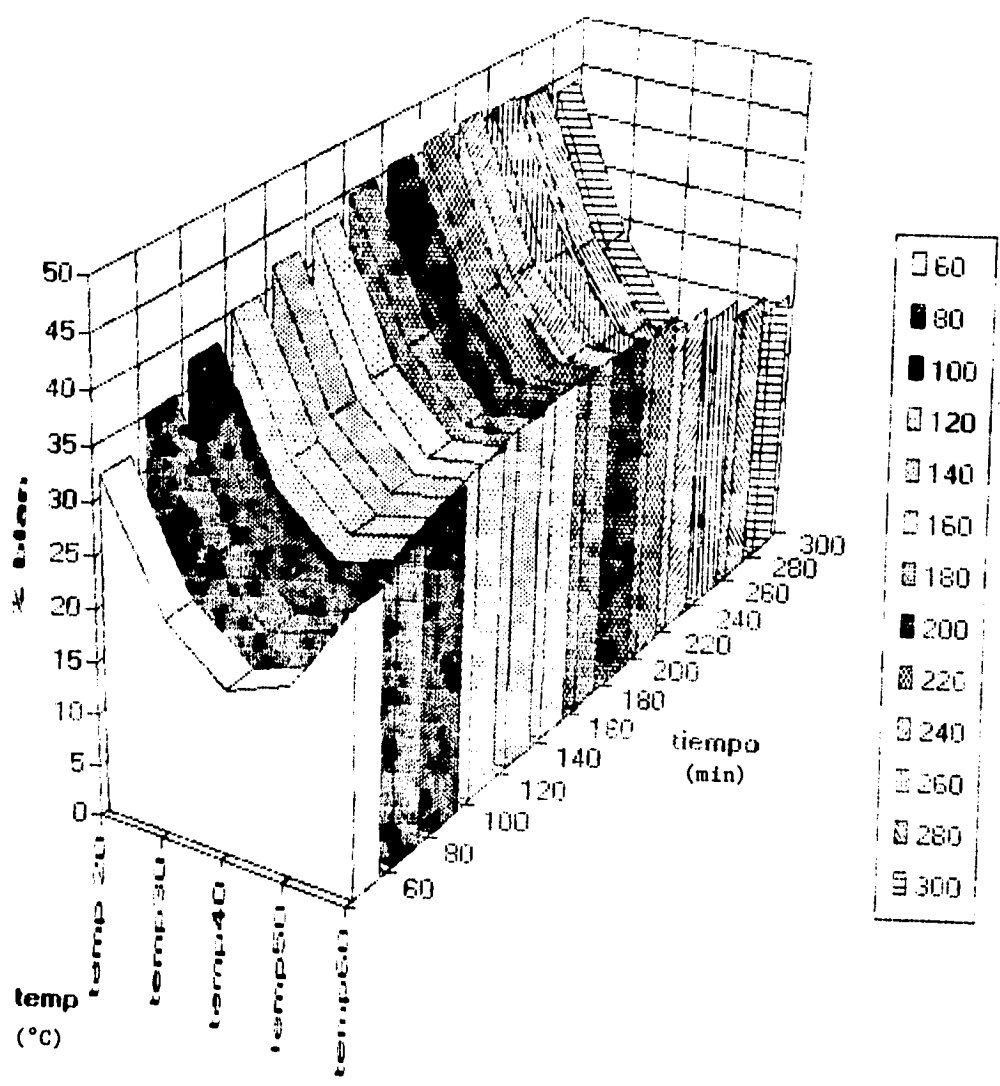
La desviación estándar para este modelo es de : 11.65

La variación con respecto a la media fue = 43.56 %

La ecuación anterior se encuentra evaluada en la gráfica 1 y 1A

En ella podemos observar que a bajas temperaturas aprox. 20 - 25 °C el blanqueo es bueno y aumenta conforme aumenta el tiempo hasta unos 250 minutos no disminuyendo mucho con el tiempo de inmersión.

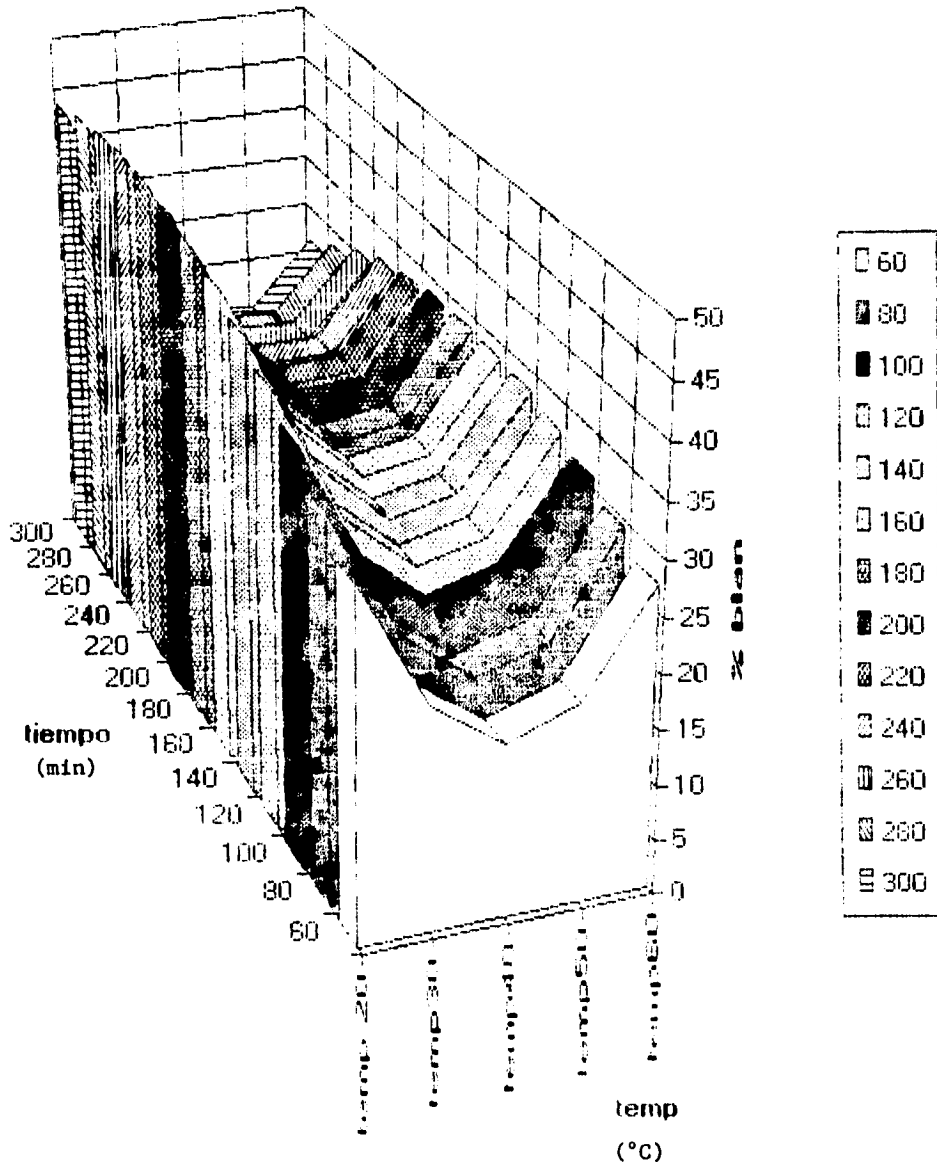
blancura (s/cons)



GRAFICA 1

FALLA DE ORIGEN

blancura (s/cons)



GRAFICA 1A

FALLA DE ORIGEN

A la temperatura de 40 - 50 oC se encuentran las condiciones menos propicias con respecto al blanqueo que aunque tienden a subir con la temperatura se encuentran en los niveles más bajos.

RESISTENCIA A LA TENSION (SIN CONSOLIDAR)

La ecuación obtenida es la siguiente:

$$45.248 + (1.4602 * \text{GRAD}) + (0.20475 * \text{MN}) - (0.00024798 * \text{GRAD} * \text{MN}) - (0.021539 + \text{GRAD}^2) - (0.0004260 * \text{MN} ^2).$$

CORR	TEMP	TIEM	OBSERV ADO	PREDECI DO	RESIDUA L
1	23	60	97.94	77.85	20.09
2	23	180	72.62	89.47	-16.85
3	23	300	86.03	88.82	-2.79
4	40	60	66.89	79.35	-12.46
5	40	180	76.74	90.46	-13.72
6	40	300	113.20	89.31	23.89
7	50	60	65.68	74.42	-8.74
8	50	180	93.66	85.23	8.43
9	50	300	86.98	83.78	3.20
10	60	60	66.29	65.18	1.11
11	60	180	97.84	75.70	22.14
12	60	300	49.64	73.95	-24.31

Se obtuvo un valor máximo con valor de 92.66 a las siguientes condiciones:

TEMP = 32.6 o C

TIEMPO = 231 minutos

Las propiedades en este punto fueron :

BLAN = 29.6

RET = 92.7

DENS = 110.0

PM = 48.9

AM = 57.3

la desviación estándar para este modelo fue = 21.79

la variación con respecto a la media fue = 19.74 %

en la gráfica 2 y 2A se valora la ecuación anterior. Podemos observar en ella como a temperaturas intermedias (30 -40 oC) es donde se alcanzan los máximos valores, también a bajas y altas temperaturas la resistencia disminuye, aunque es de hacer notar que la diferencia no es muy grande (20 %).

RELACION PESO - AREA(DENSIDAD, SIN CONSOLIDAR)

La ecuación obtenida es la siguiente:

$$59.17 + (0.4446 * \text{GRAD}) + (0.3643 * \text{MN}) - (0.0021718 * \text{GRAD} * \text{MN}) - (0.0026956 * \text{GRAD}^2) - (0.0005376 * \text{MN}^2).$$

CORR	TEMP	TIEM	OBSERV ADO	PREDECI DO	RESIDUA L
1	23	60	93.68	84.89	8.79
2	23	180	98.19	107.13	-8.94
3	23	300	116.00	113.89	2.11
4	40	60	75.89	87.35	-11.46
5	40	180	91.00	105.16	-14.16
6	40	300	123.30	107.48	15.82
7	50	60	97.95	88.07	9.88
8	50	180	125.70	103.27	22.43
9	50	300	83.00	102.98	-19.98
10	60	60	81.03	88.24	-7.21
11	60	180	101.50	100.84	0.66
12	60	300	100.00	97.95	2.05

Se obtuvo un máximo con valor de 113.9 a las siguientes condiciones:

TEMP = 23 o C

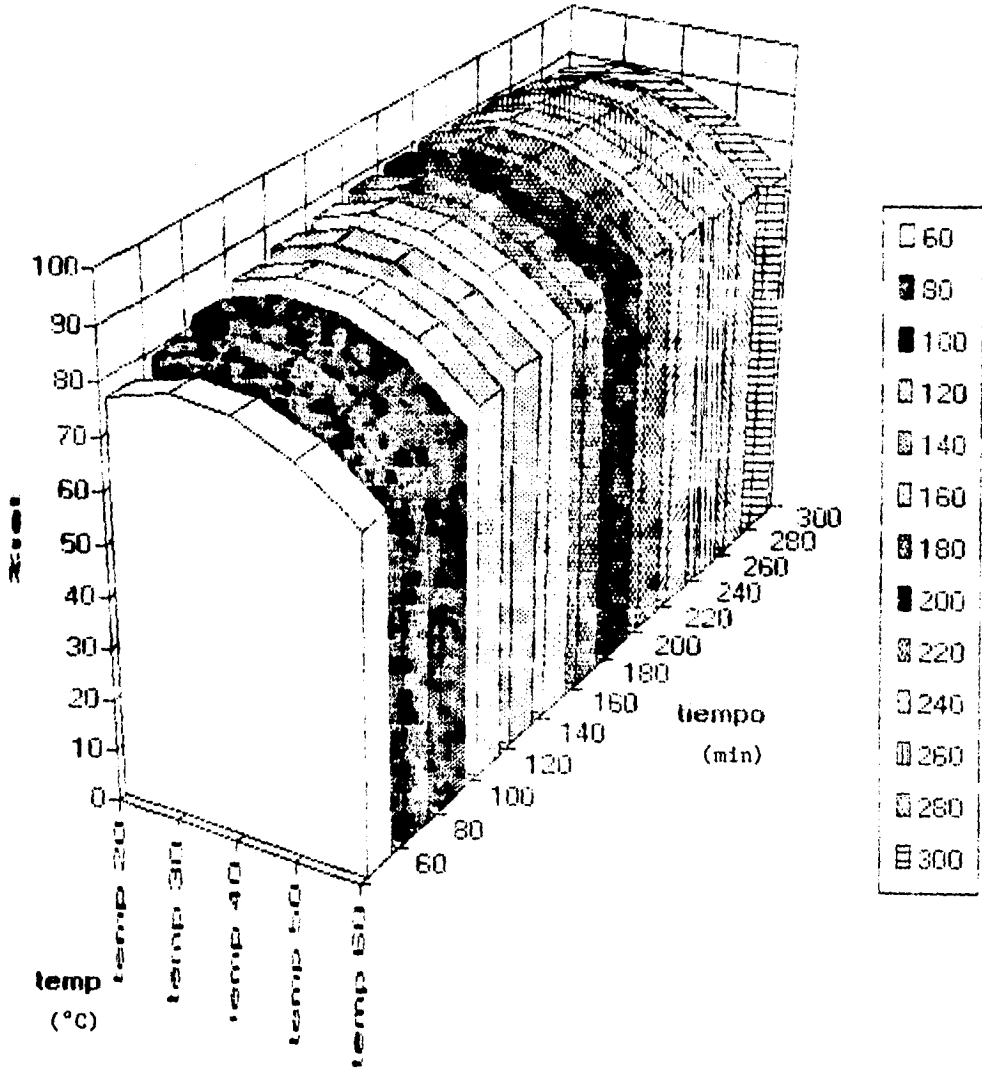
TIEMPO = 300 minutos

En este punto las propiedades tuvieron los siguiente valores :

BLAN = 38.6

RET = 88.8

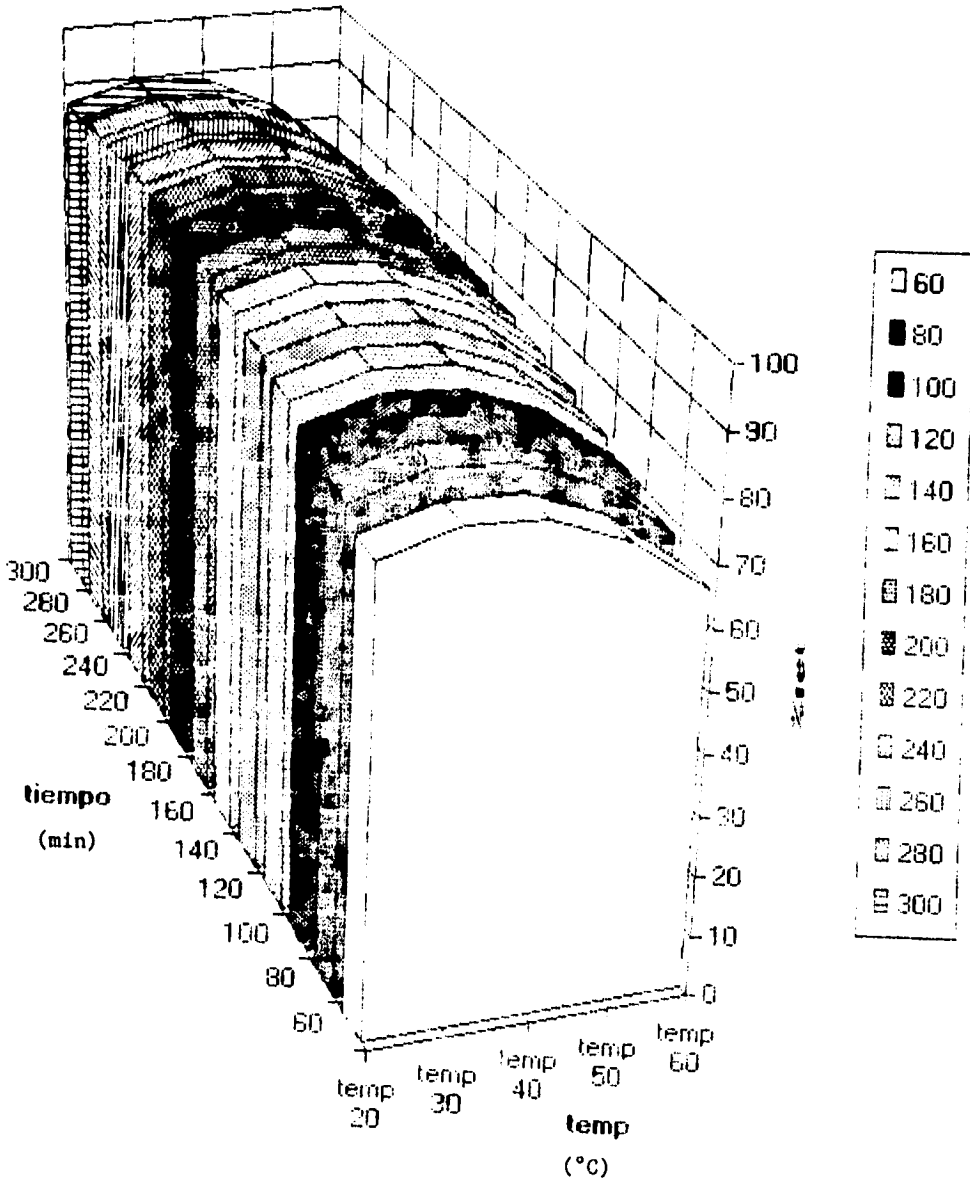
resistencia(s/cons)



FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 2

resistencia(s/cons)



GRAFICA 28

FALLA DE ORIGEN

DENS = 113.9

PM = 59.9

AM = 42.3

La desviación estándar para este modelo = 17.32

La variación con respecto a la media = 35.84 %

En la gráfica 3 y 3A se valora la ecuación anterior y en ella observamos claramente una tendencia de la densidad a aumentar con respecto al tiempo de inmersión a bajas temperaturas. Así como una tendencia a aumentar y luego disminuir a altas temperaturas (55 -60 oC).

PESOS MOLECULARES (SIN CONSOLIDAR)

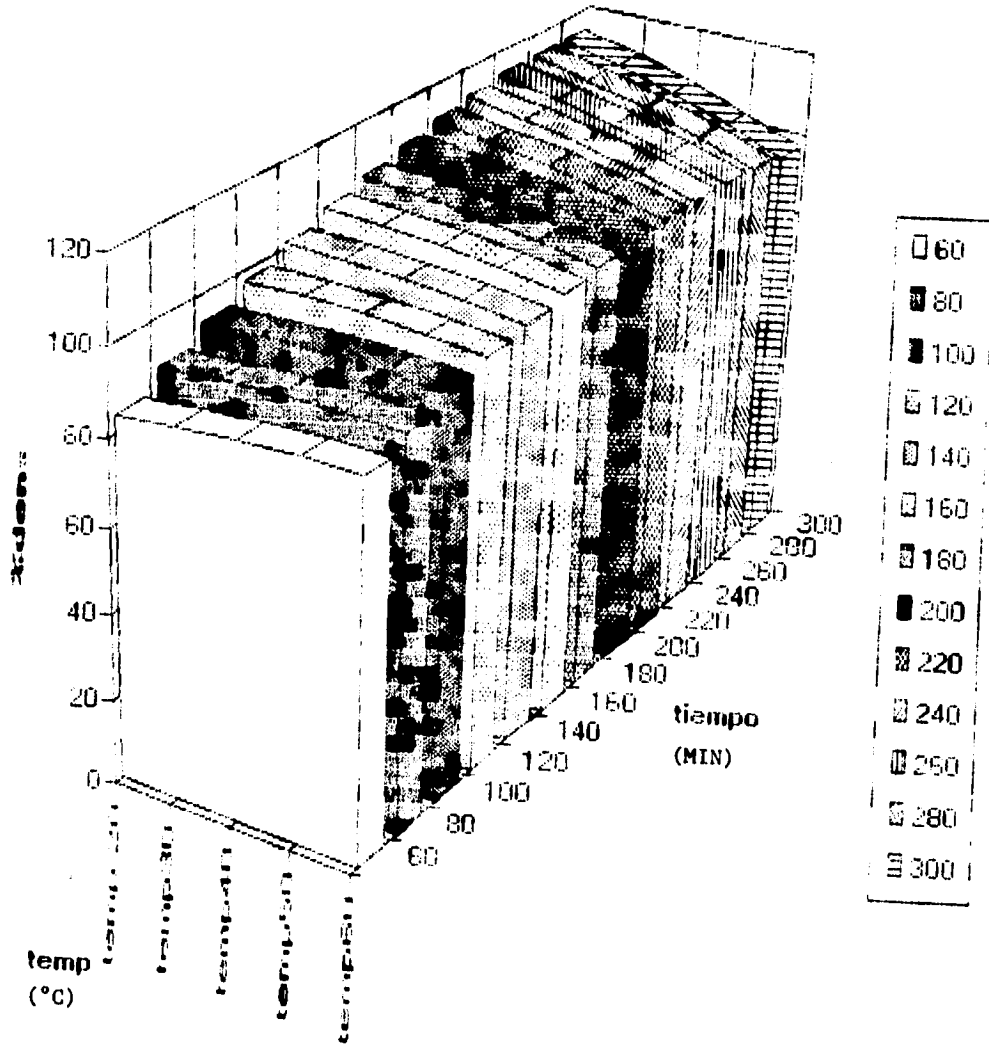
La ecuación obtenida es la siguiente:

$$133.57 - (5.418 * \text{GRAD}) + (0.20280 * \text{MN}) - (0.0030069 * \text{GRAD} * \text{MN}) + (0.08188 * \text{GRAD}^2) - (0.0003610 * \text{MN}^2).$$

CORR	TEMP	TIEM	OBSERV ADO	PREDECI DO	RESIDUA L
1	23	60	39.2	59.00	-19.78
2	23	180	75.1	64.64	10.49
3	23	300	69.9	59.88	9.97
4	40	60	72.4	51.52	20.90
5	40	180	60.2	51.03	9.19
6	40	300	6.6	40.14	-33.53
7	50	60	89.3	69.24	20.01
8	50	180	30.7	65.13	-34.47
9	50	300	69.4	50.63	18.79
10	60	60	82.2	103.32	-21.13
11	60	180	110.4	95.61	14.79
12	60	300	82.3	77.50	4.77

Se obtuvo un máximo al valor de 103.3 a las siguientes condiciones:

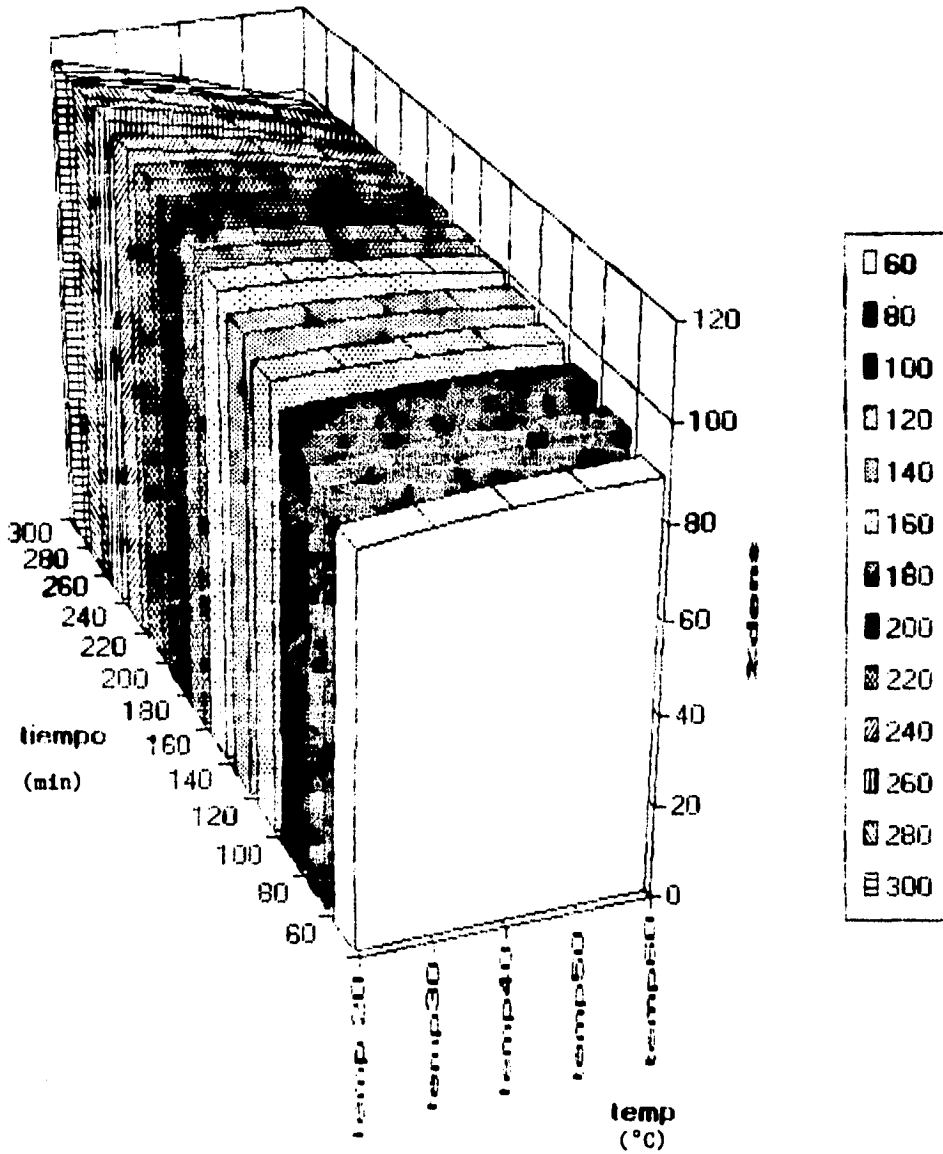
densidad (s/cons)



GRAFICA 3

FALLA DE ORIGEN

densidad (s/cons)



GRAFICA 3A

FALLA DE ORIGEN

TEMP = 60,0 oC

TIEMPO = 60 minutos

Las propiedades en este punto tienen los siguientes valores :

BLAN = 27,5

RET = 65,2

DENS = 100,2

PM = 103,3

AM = 57,8

La desviación estándar para este modelo es = 28,51

La variación con respecto a la media = 72,10 %

La ecuación anterior se encuentra valorada en la gráfica 4 y 4A y en ella se puede observar claramente la tendencia al aumento a altas temperaturas (45 - 60 oC) y tiempos de inmersión bajos. El peso molecular disminuye cuando el tiempo de inmersión aumenta a temperaturas de 45 - 60 oC. se encuentra una zona entre los 25 - 35 oC en que el peso molecular desciende notoriamente.

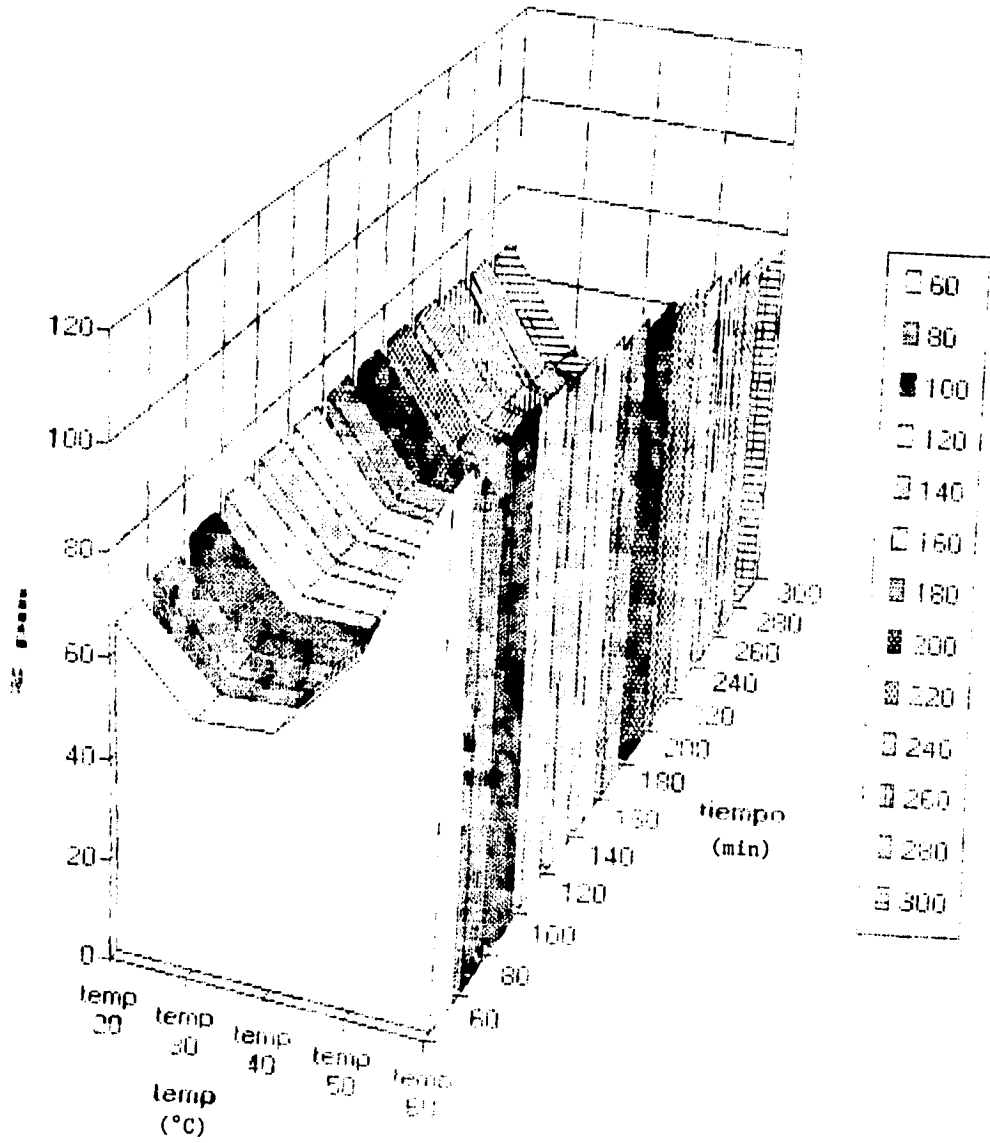
TENDENCIA AL AMARILLAMIENTO (SIN CONSOLIDAR)

La ecuación obtenida para esta propiedad es :

$$21.589 + (3,7436 * \text{GRAD}) - (0,4315 * \text{MN}) + (0,003643 * \text{GRAD} * \text{MN}) - (0,04951 * \text{GRAD}^2) + (0,0007237 * \text{MN}^2).$$

CORR	TEMP	TIEM	OBSERV ADO	PREDECI DO	RESIDUA L
1	23	60	53,57	63,24	-9,67
2	23	180	65,45	42,37	23,08
3	23	300	25,58	42,34	-16,76
4	40	60	76,24	77,57	-1,33
5	40	180	74,55	64,13	10,42
6	40	300	79,17	71,53	7,64
7	50	60	70,00	72,63	-2,63
8	50	180	39,51	63,56	-24,05

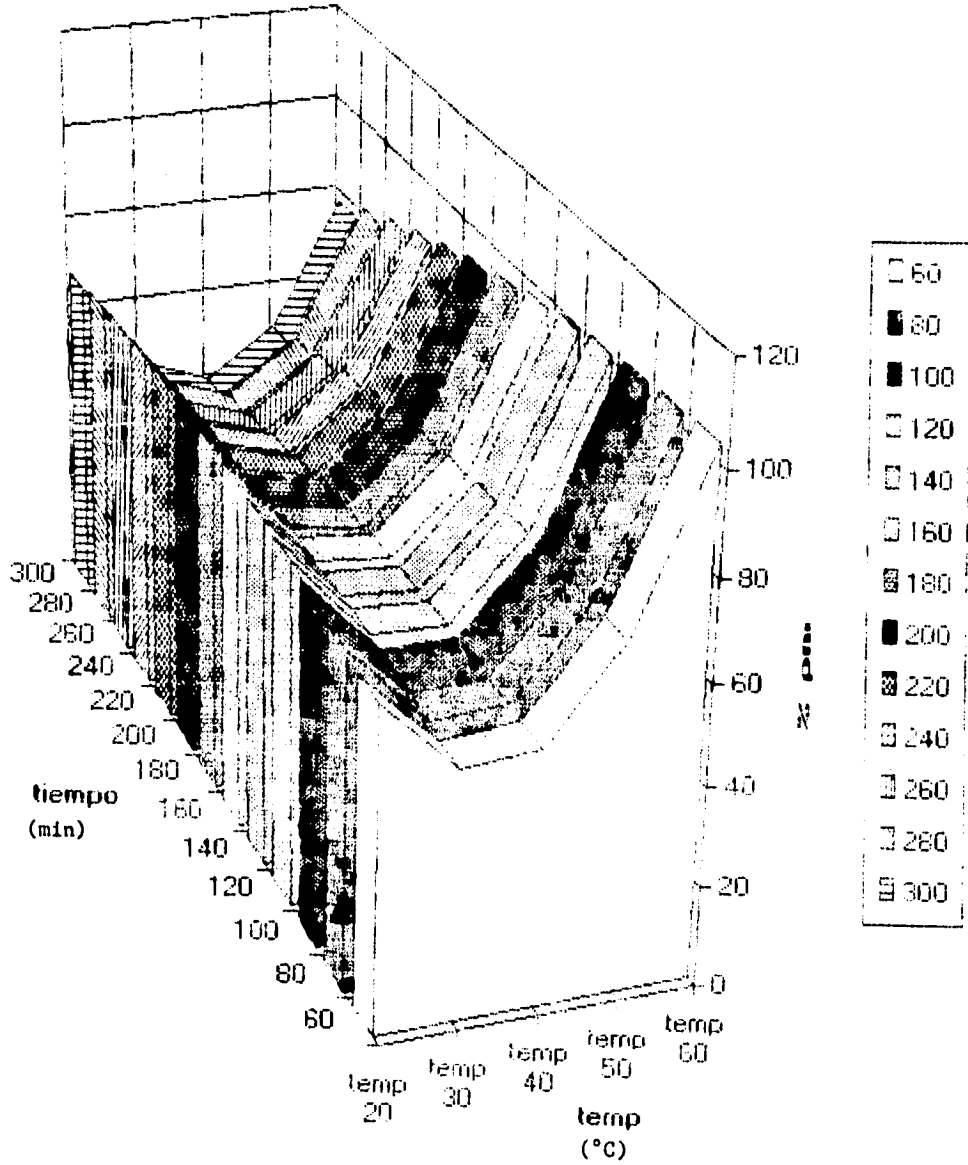
peso molec. (g/cons)



GRAFICA 4

FALLA DE ORIGEN

peso molec. (s/cons)



GRAFICA 4A

FALLA DE ORIGEN

CONT. TENDENCIA AL AMARILLAMIENTO (SIN CONSOLIDAR)

9	50	300	80.95	75.33	5.62
10	60	60	71.43	57.79	13.64
11	60	180	43.64	53.09	-9.45
12	60	300	72.73	69.23	3.50

se obtuvo un máximo al valor de amarillamiento de 77.57 a las condiciones siguientes :

TEMP = 40.0 oC

TIEMPO = 60.0 minutos

En este punto las propiedades fueron:

BLAN = 15.9

RET = 79.3

DENS = 87.3

PM = 51.5

AM = 77.57

La desviación estándar para este modelo fue : 18.17

La variación con respecto a la media fue = 43.87 %

La gráfica 5 y 5A valora la ecuación anterior, en ella podemos observar que la tendencia al amarillamiento es máxima en temperaturas intermedias aproximadamente 30 - 50 oC con una disminución en tiempos de inmersión aprox. a 140 - 200 minutos volviendo a aumentar cerca de los 220 minutos.

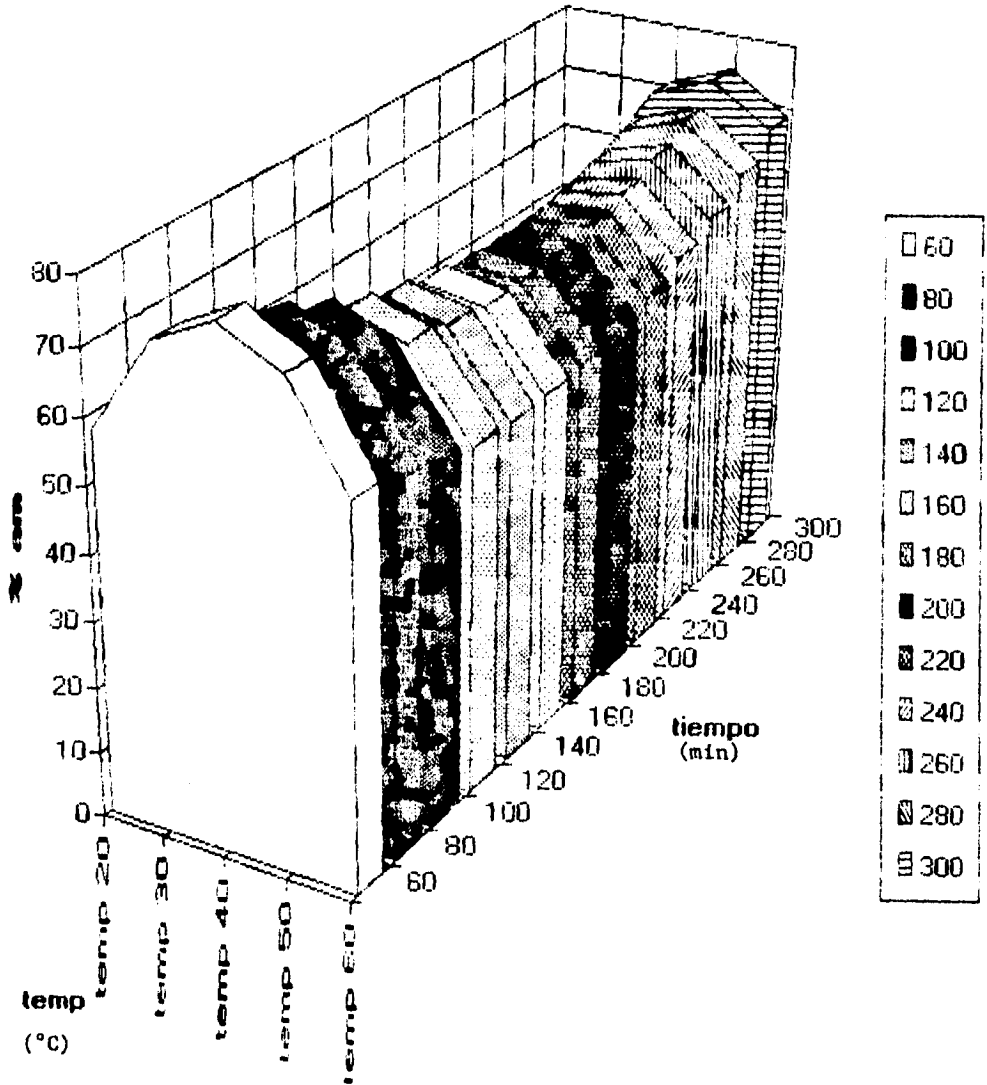
BLANQUEO (CONSOLIDADO)

La ecuación obtenida es la siguiente:

$$68.48 - (2.4780 * \text{GRAD}) + (0.11620 * \text{MN}) - (0.0008789 * \text{GRAD} * \text{MN}) + (0.027199 * \text{GRAD}^2) - (0.00011302 * \text{MN}^2).$$

CORR	TEMP	TIEM	OBSERV ADO	PREDECI DO	RESIDUA L
1	23	60	31.47	31.23	0.24
2	23	180	33.76	39.49	-5.73
3	23	300	50.00	44.50	5.50
4	40	60	18.97	17.34	1.63
5	40	180	30.82	23.81	7.01

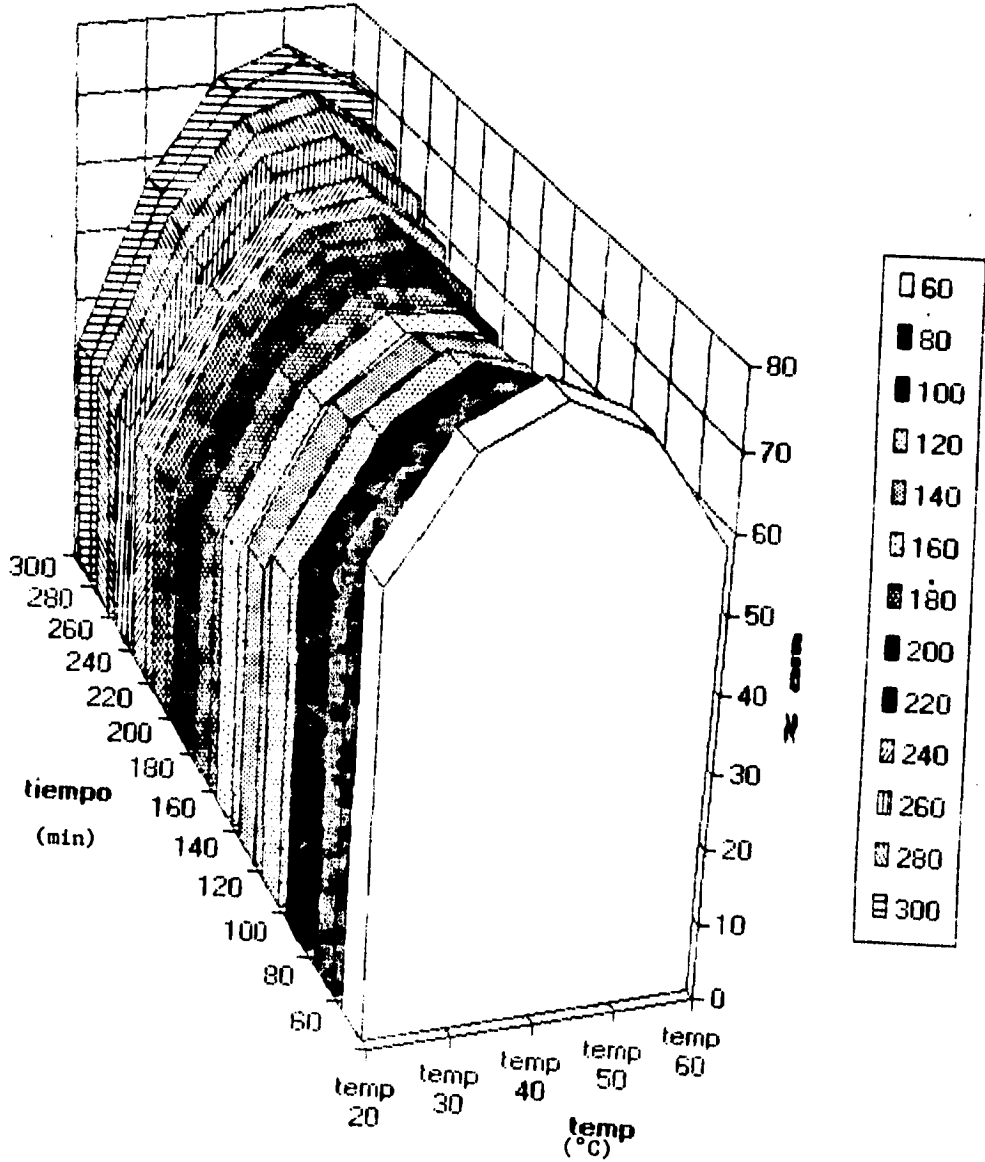
amarillamiento (s/cons)



GRAFICA 5

FALLA DE ORIGEN

amarillamiento (s/cons)



GRAFICA 5A

FALLA DE ORIGEN

CONT. BLANQUEO (CONSOLIDADO)

6	40	300	18.32	27.02	-8.70
7	50	60	12.31	16.51	-4.20
8	50	180	29.17	21.92	7.25
9	50	300	21.10	24.08	-2.98
10	60	60	23.44	21.12	2.32
11	60	180	16.95	25.48	-8.53
12	60	300	32.77	26.59	6.18

Se obtuvo un máximo de blanqueo con valor de 44.5 bajo las siguientes condiciones:

TEMP = 23 oC

TIEMPO = 300 minutos

Las propiedades valuadas en este punto son :

BLAN = 44.5

RET = 97.5

DENS = 103.0

PM = 59.9

AM = 27.9

la desviación estándar para este medelo : 8.023

la variación con respecto a la media : 66.40 %

La gráfica 6 y 6A valora la ecuación anterior. en ella podemos apreciar claramente la tendencia a aumentar de la blancura a temperaturas bajas (20 -25 oC) con respecto al tiempo. hay una disminución a los 40 - 50 oC con un ligero aumento a los 60 oC.

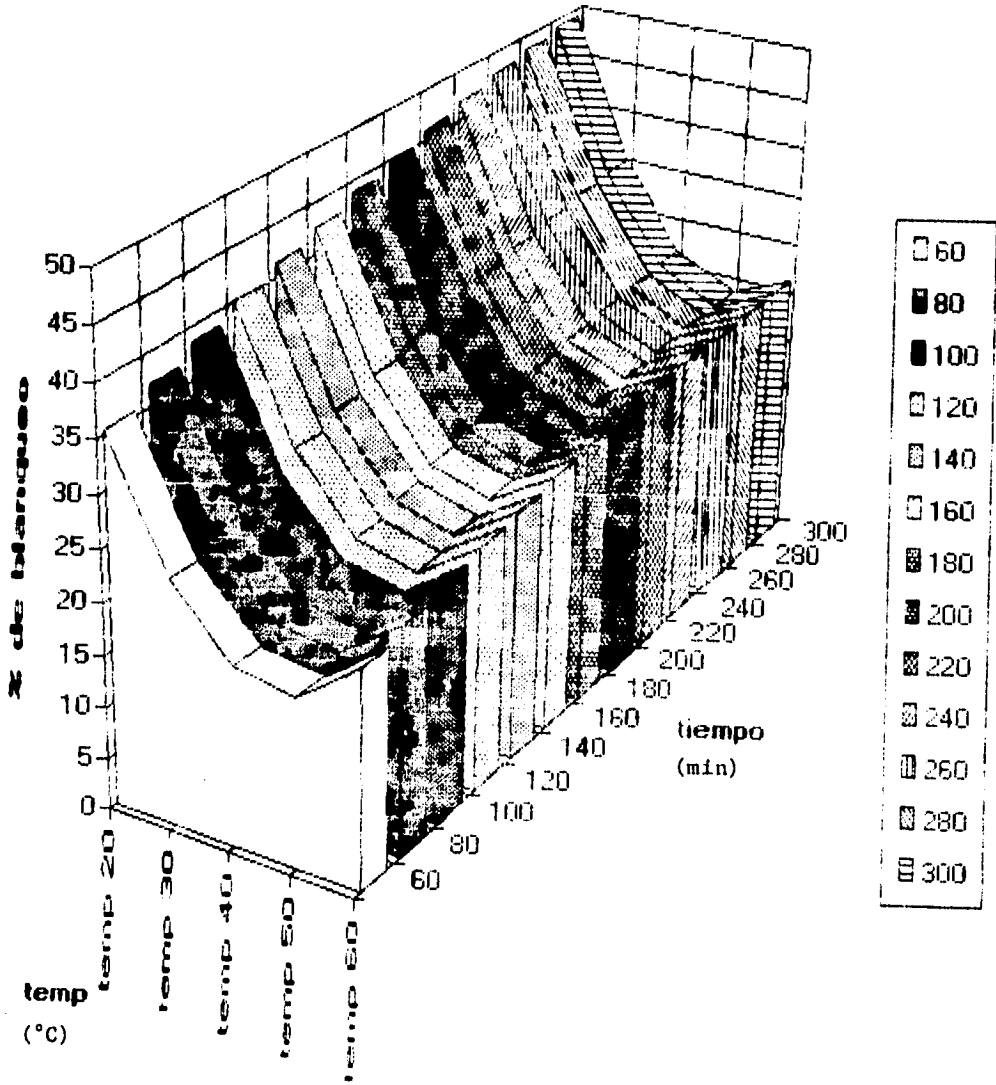
RESISTENCIA A LA TENSION (CONSOLIDADAS)

La ecuación obtenida es la siguiente:

$$28.138 + (4.0862 * \text{GRAD}) - (0.14984 * \text{MN}) - (0.0021583 * \text{GRAD} * \text{MN}) + (0.04399 * \text{GRAD}^2) + (0.0006499 * \text{MN}^2).$$

CORR	TEMP	TIEM	OBSERV ADO	PREDECI DO	RESIDUA L
1	23	60	93.56	89.22	4.34
2	23	180	81.01	84.00	-2.99
3	23	300	100.90	97.50	3.40
4	40	60	93,15	109.37	-16.22

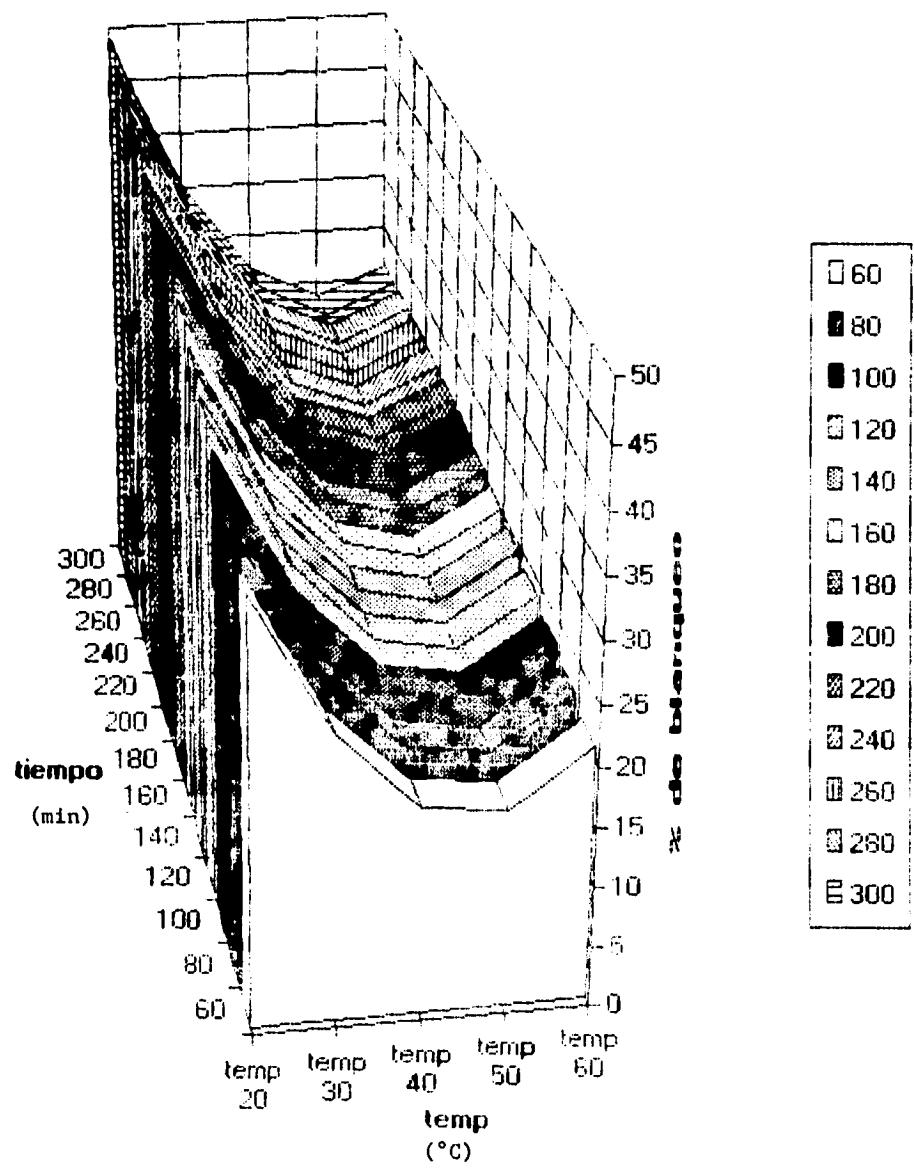
blancura (cons)



FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 6

blancura (cons)



FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 64

CONT. RESISTENCIA A LA TENSION (CONSOLIDADAS)

5	40	180	97.69	99.75	-2.06
6	40	300	103.40	108.84	-5.44
7	50	60	126.90	109.35	17.55
8	50	180	110.00	97.14	12.86
9	50	300	103.10	103.64	-0.54
10	60	60	94.86	100.53	-5.67
11	60	180	77.91	85.72	-7.81
12	60	300	92.22	89.64	2.58

Se obtuvo un máximo de resistencia a la tensión con valor de 108.9 a las condiciones siguientes:

TEMP = 39.1 o C

TIEMPO = 300 minutos

Las propiedades valuadas en este punto tuvieron los siguientes valores:

BLAN = 27.6

RET = 108.9

DENS = 109.0

PM = 40.0

AM = 53

la desviación estándar para este modelo : 12.32

La variación con respecto a la media : 50.04 %

La gráfica 7 y 7A valora la ecuación anterior, se observa como a temperaturas intermedias 30-50 oC hay un máximo en la resistencia con tendencia a aumentar conforme aumenta el tiempo de inmersión. A bajas temperaturas (20-25 oC) y a altas temperaturas (55- 60 oC) hay una disminución en el peso molecular.

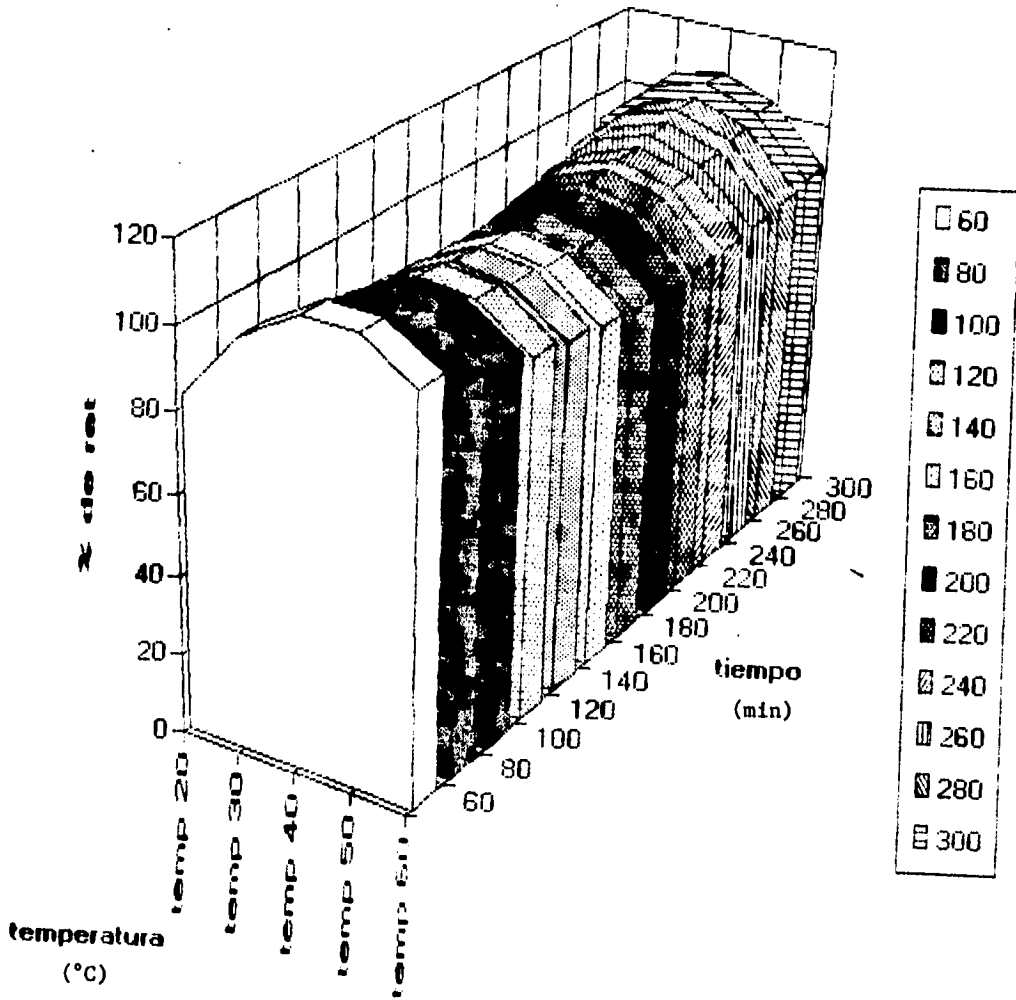
RELACION PESO - AREA (DENSIDAD, CONSOLIDADO)

La ecuación obtenida es la siguiente:

$$94.26 + (1.5150 * \text{GRAD}) - (0.29977 * \text{MN}) + (0.000327 * \text{GRAD} * \text{MN}) - (0.020483 * \text{GRAD}^2) + (0.0000065 * \text{MN}^2)$$

CORR	TEMP	TIEM	OBSERVADA	PREDECI DA	RESIDUA L
1	23	60	102.80	103.64	-0.84
2	23	180	96.39	91.80	4.59

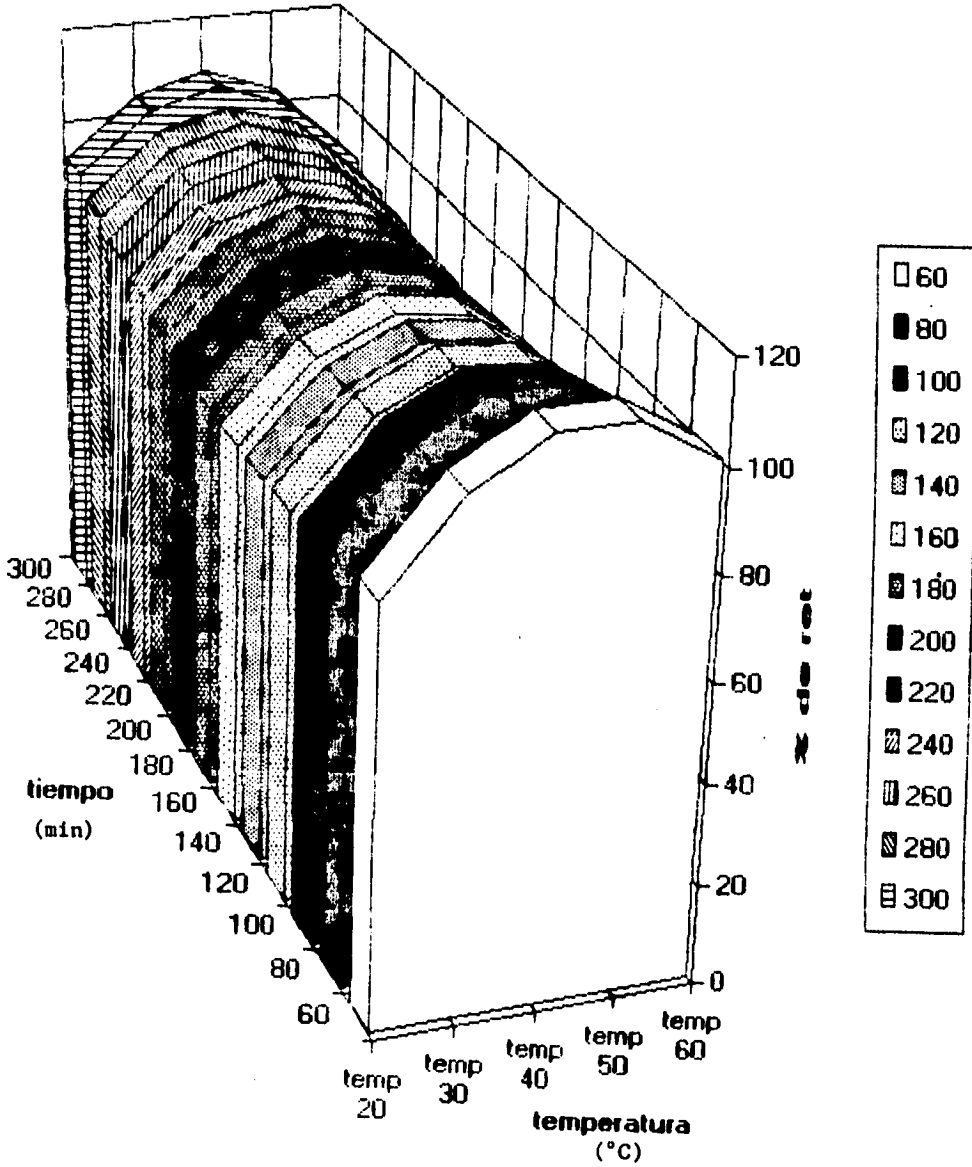
resistencia (cons)



FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 7

resistencia (cons)



GRAFICA 7A

FALLA DE ORIGEN

CONT. RELACION PESO-AREA (DENSIDAD, CONSOLIDADAS)

3	23	300	103.30	103.18	0.12
4	40	60	95.65	107.79	-12.14
5	40	180	103.10	96.62	6.48
6	40	300	95.00	108.67	-13.67
7	50	60	119.20	104.70	14.50
8	50	180	89.74	93.92	-4.18
9	50	300	120.40	106.37	14.03
10	60	60	96.00	97.52	-1.52
11	60	180	80.24	87.13	-6.89
12	60	300	99.50	99.97	-0.47

Se encontró un máximo de densidad con un valor de 108.7 a las siguientes condiciones:

TEMP = 39.4 oC

TIEM = 300 minutos

Las propiedades medidas en este punto tienen los siguientes valores:

BLAN = 27.4

RET = 109.0

DENS = 108.9

PM = 40.0

AM = 53.9

La desviación estándar para este modelo es de = 12.06

La variación con respecto a la media fue = 36.85 %

La gráfica 8 y 8A valora la ecuación anterior. En ella podemos ver dos zonas a bajas temperaturas (20 - 40 oC) y a bajos (60 - 80 min.) y a altos (260 - 300 min.) tiempos de inmersión los máximos valores de densidad.

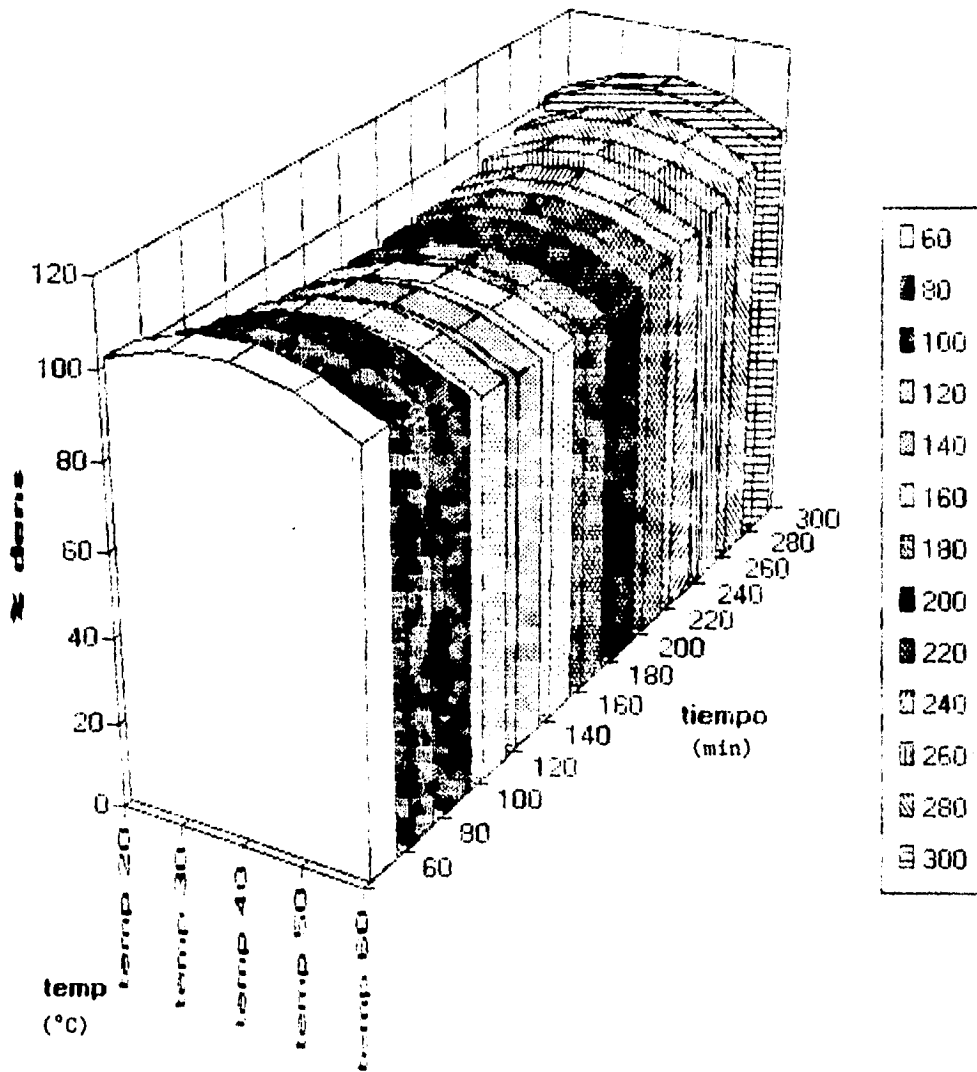
PESOS MOLECULARES (CONSOLIDADOS)

La ecuación obtenida es la siguiente:

$$133.54 - (5.1418 * \text{GRAD}) + (0.20293 * \text{MN}) - (0.0030157 * \text{GRAD} * \text{MN}) + (0.08191 * \text{GRAD}^2) - (0.0003602 * \text{MN}^2).$$

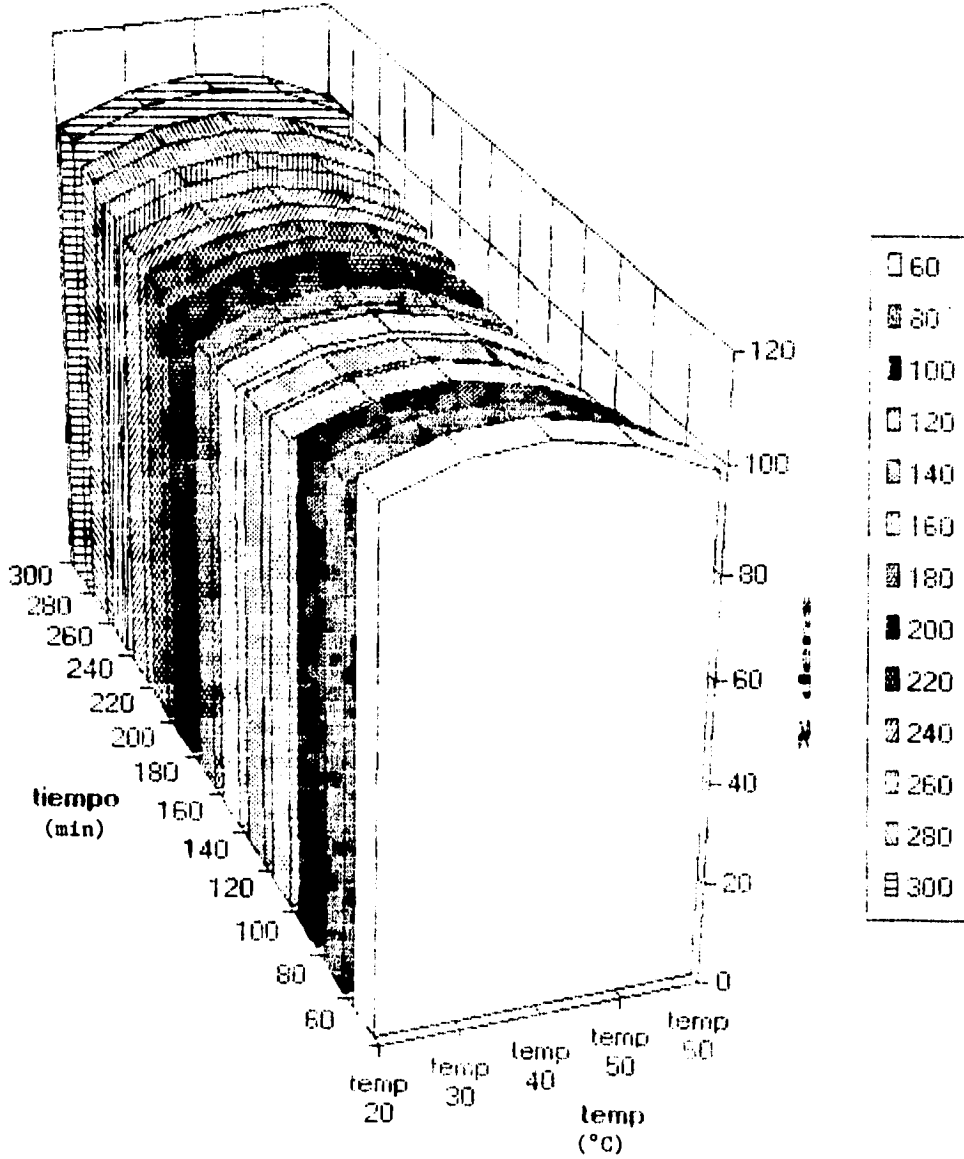
CORR	TEMP	TIEM	OBSERV ADO	PREDECI DO	RESIDUA L
1	23	60	39.2	58.97	-19.77
2	23	180	75.1	64.63	10.47
3	23	300	69.9	59.90	10.00
4	40	60	72.4	51.52	20.88
5	40	180	60.2	51.02	9.18

densidad (cons)



FALLA DE ORIGEN

densidad (cons)



FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 8A

CONT. PESOS MOLECULARES (CONSOLIDADAS)

6	40	300	6,6	40,14	-33,54
7	50	60	89,3	69,25	20,05
8	50	180	30,7	65,13	-34,43
9	50	300	69,4	50,64	18,76
10	60	60	82,2	103,36	-21,16
11	60	180	110,4	95,62	14,78
12	60	300	82,3	77,51	4,79

Se encontró un máximo de peso molecular con valor de 103.4 a las condiciones siguientes:

TEMP = 60.0 oC

TIEM = 60.0 minutos

Las propiedades valuadas en este punto son :

BLAN = 21.2

RET = 101.0

DENS = 97,5

PM = 103.4

AM = 64.1

La desviación estándar para este modelo fue : 28.50

la variación con respecto a la media fue : 44.08 %

La gráfica 9 y 9A valora la ecuación anterior. la zona donde se encuentran los valores máximos es a altas temperaturas y bajo tiempo de inmersión. una zona comprendida entre los 30 y 50 oC es donde el peso molecular se va a los valores mínimos.

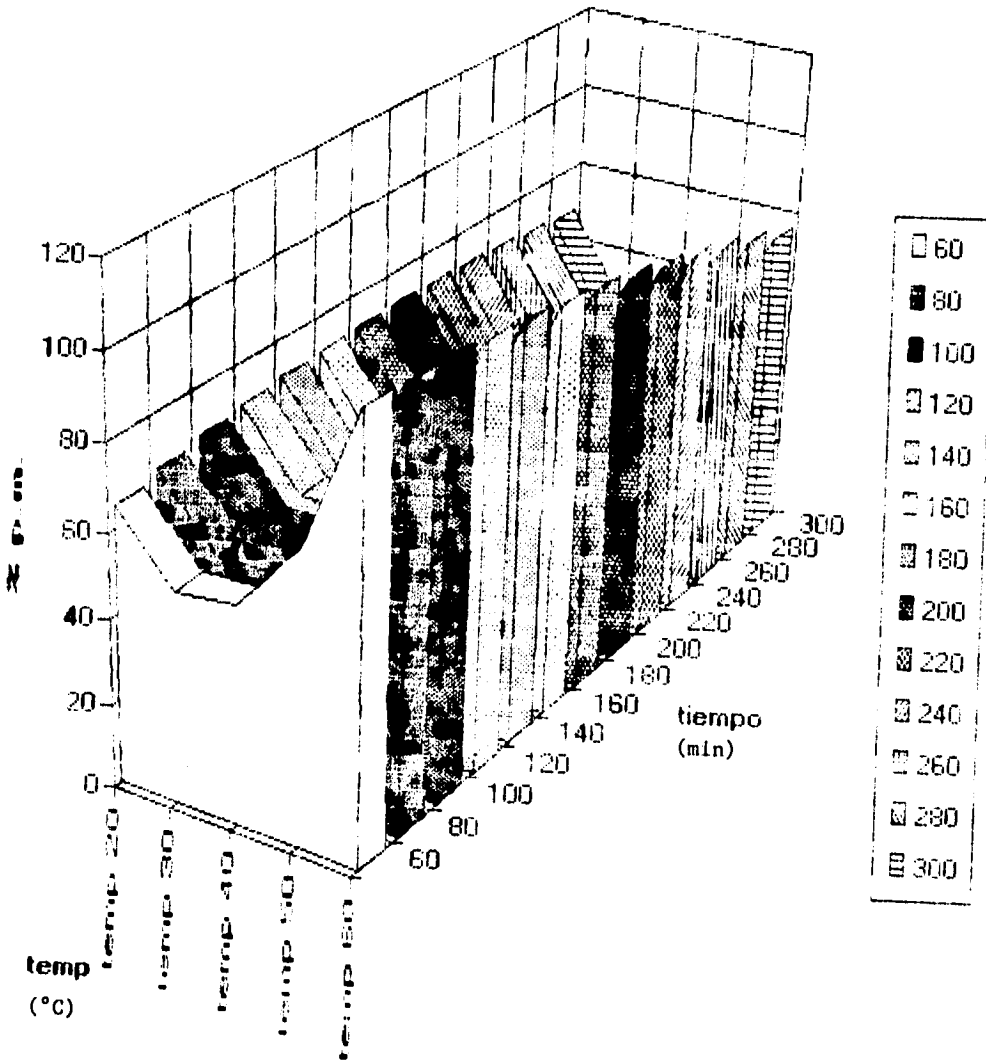
RECUPERACION DEL COLOR (AMARILLAMIENTO, CONSOLIDADOS)

Le ecuación obtenida es la siguiente:

$$-37.273 + (4.3406 * \text{GRAD}) - (0.031116 * \text{MN}) - (0.00014567 * \text{GRAD} * \text{MN}) - (0.04350 * \text{GRAD}) - (0.000014150 * \text{MN}^2).$$

CORR	TEMP	TIEM	OBSERVADO	PREDECI DO	RESIDUAL
1	23	60	43.26	37.43	5.83
2	23	180	32.04	32.89	-0.85
3	23	300	23.08	27.94	-4.86

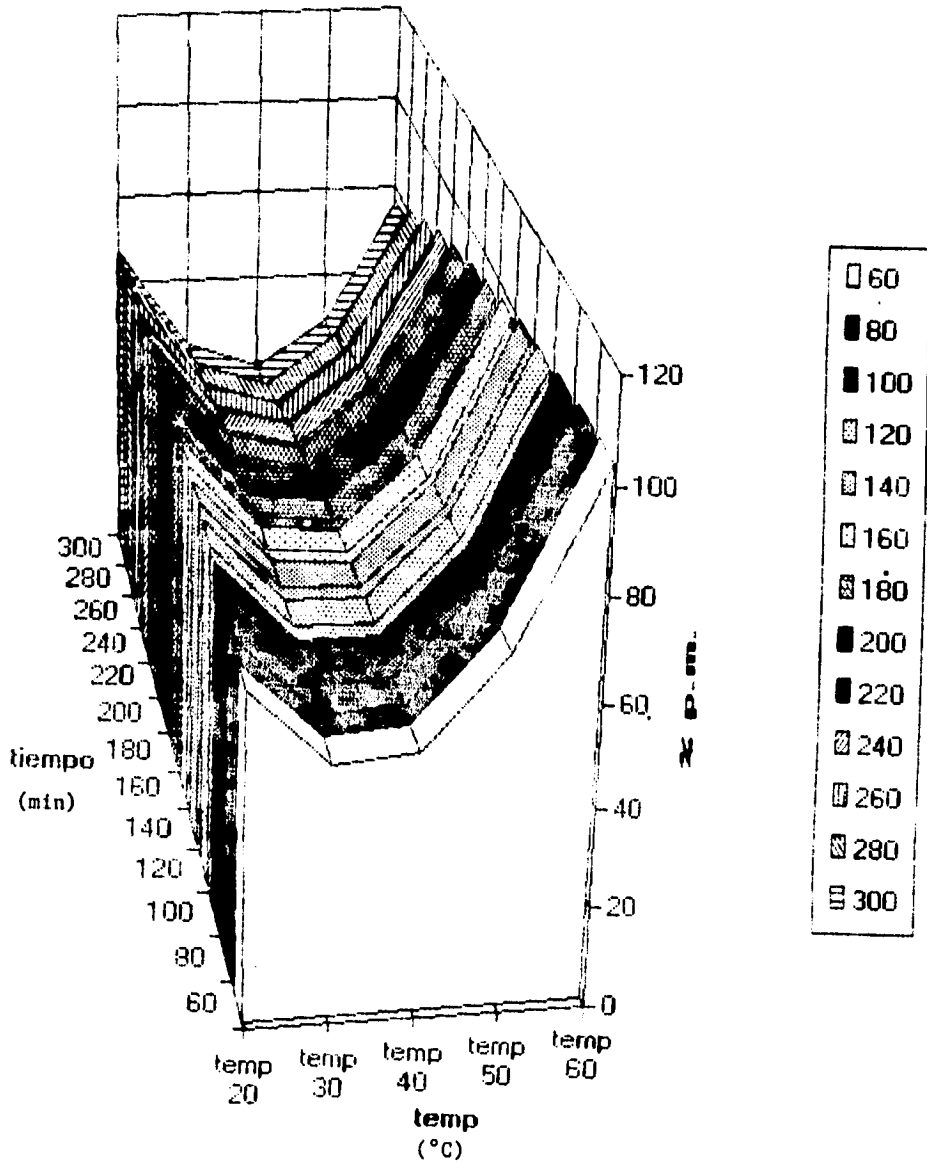
peso molecular(cons)



FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 5

peso molecular(cons)



FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 9A

CONT. RECUPERACION DEL COLOR (AMARILLAMIENTO, CONSOLIDADAS)

4	40	60	51.65	64.48	-12.83
5	40	180	58.33	59.64	-1.31
6	40	300	67.92	54.40	13.52
7	50	60	74.78	68.65	6.13
8	50	180	65.35	63.64	1.71
9	50	300	51.16	58.21	-7.05
10	60	60	65.00	64.12	0.88
11	60	180	59.38	58.93	0.45
12	60	300	51.72	53.33	-1.61

Se encontro un máximo de amarillamiento con valor de 68.65 a las condiciones siguientes:

TEMP = 49.8 oC

TIEM = 60 minutos

Las propiedades valuadas en este punto fueron:

BLAN = 16.5

RET = 109.0

DENS = 105.0

PM = 68.65

AM = 68.7

La desviación estándar para este modelo fue : 9.142

La variación con respecto a la media : 79.89

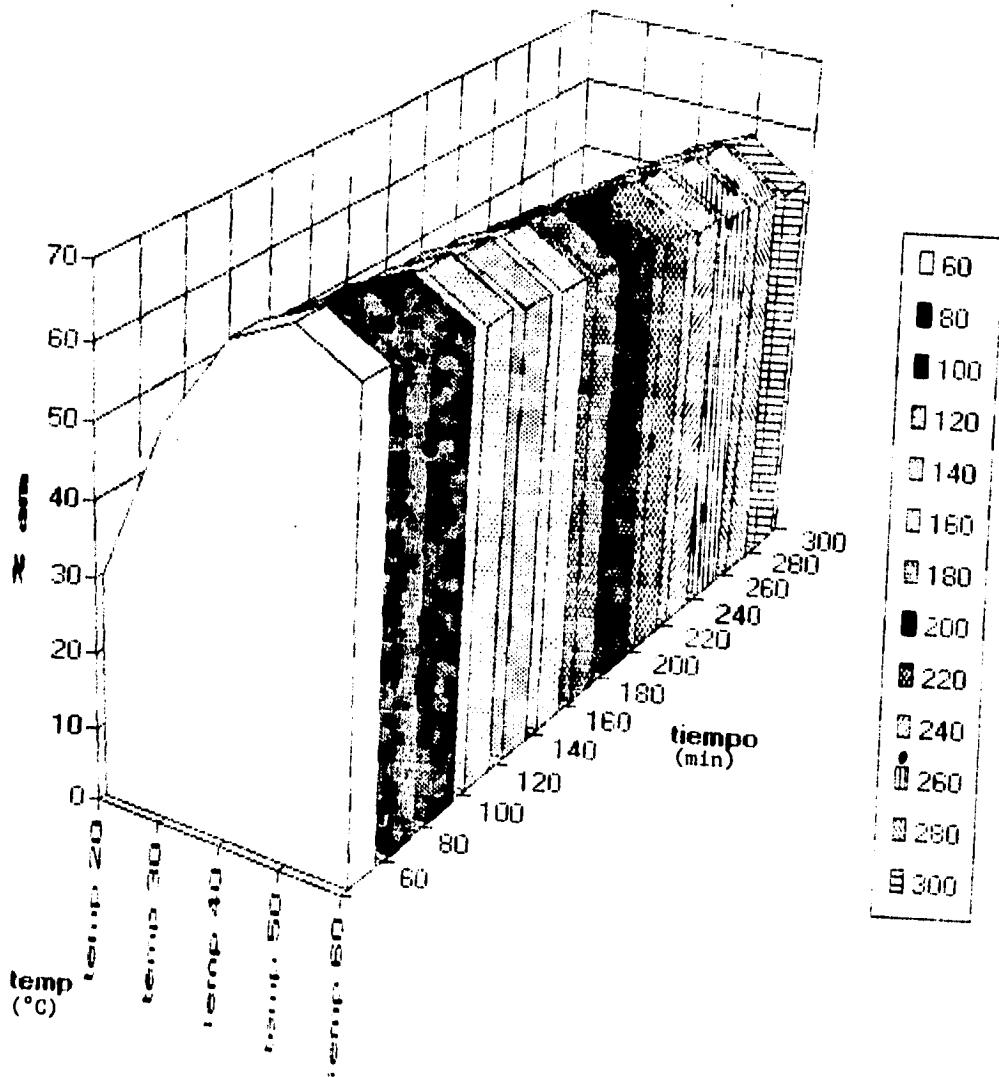
La gráfica 10 y 10A valora la ecuación anterior, en ella podemos ver un máximo entre los 40 - 50 oC a bajas temperaturas (60 - 100 oC) así como una disminución con respecto al tiempo de inmersión. La zona comprendida entre los 20 - 35 oC es donde se encuentran los valores mínimos.

6.2.- ESTUDIO COMPARATIVO

En este punto se hace necesario hacer una comparación con trabajos anteriores (21,22) , para poder evaluar mejor los resultados obtenidos.

Esta comparación se hara con los máximos obtenidos entre los métodos de blanqueo con ozono, hipoclorito de sodio y peróxido de hidrogeno.

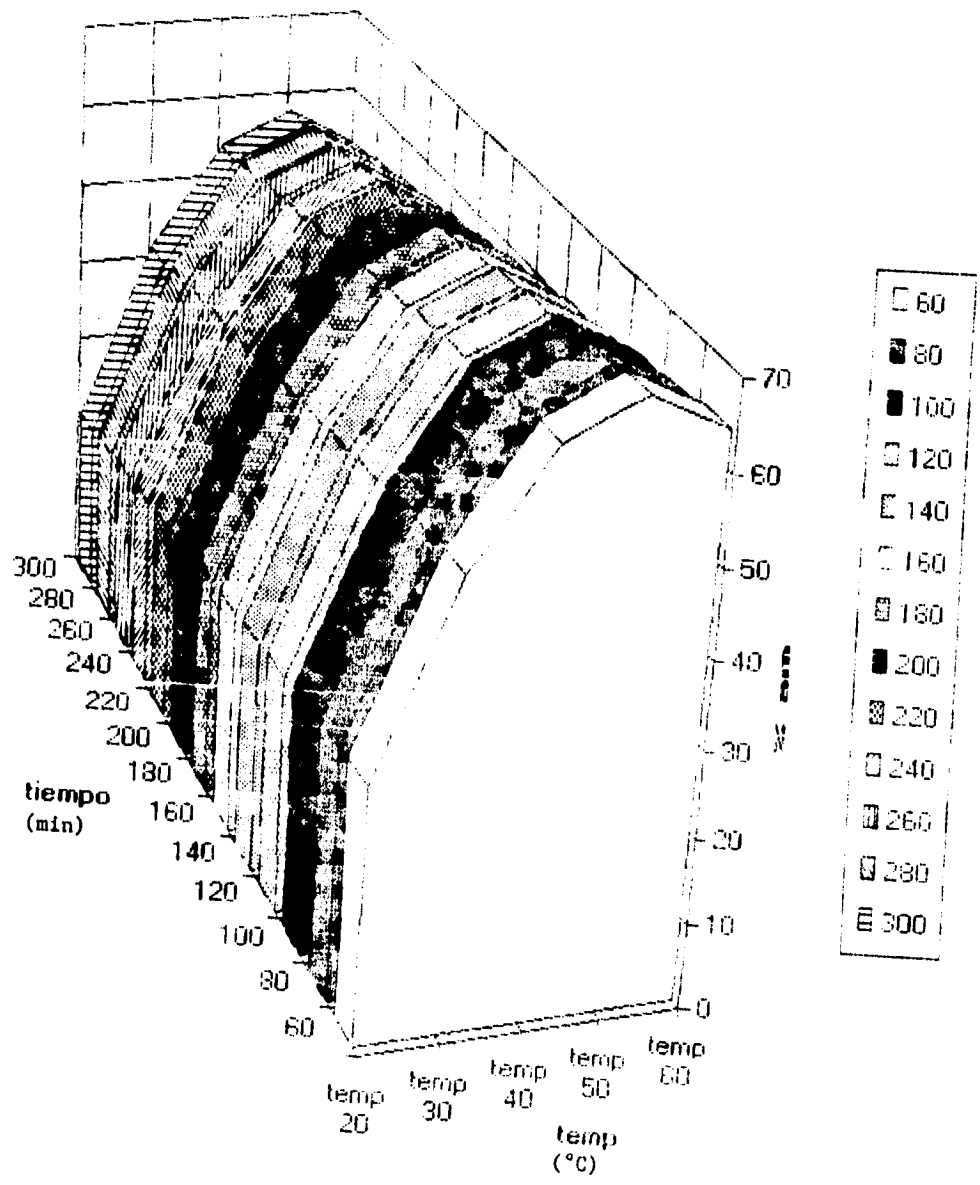
amarillamiento(cons)



FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 10

amarillamiento (cons)



GRAFICA 104

FALLA DE ORIGEN

BLANCURA (SIN CONSOLIDAR)

	T °C	T min	BLAN	RET	DENS	PM	AM	CONC
O ₃	23	228	41	90.7	112	64	39.9	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	30	70	47.9	61.97	78.2	168	42.4	0.179 g/l
NaOCl	60	40	73.08	83.78	116.90	83.9	72.0	15 ml

En esta comparación se puede decir que a pesar de que las propiedades son muy similares, con el método de H₂O₂, se logra una mayor retención del peso molecular.

RESISTENCIA A LA TENSION (SIN CONSOLIDAR)

	T °C	T min	RET	BLAN	DENS	PM	AM	CONC
O ₃	32.6	231	92.66	29.6	110	48.9	57.3	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	0	10	251.3	20.3	128	67.3	65.1	0.179 g/ml
NaOCl	40	10	103.5	52.63	91.98	98	52.63	10 ml

En cuanto a la resistencia a la tensión el método del hipoclorito de sodio es más adecuado que los otros ya que en el, otras características se mantienen mejor que en los otros métodos.

DENSIDAD (RELACION PESO - AREA) SIN CONSOLIDAR

	T °C	T min	DENS	BLAN	RET	PM	AM	CONC
O ₃	23	300	113.9	38.6	88.8	59.9	42.3	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	3	52.1	110.3	18.7	184	69.6	44.5	0.179 g/ml
NaOCl	40	25	124.50	40	52.10	154.8	33.33	10 ml

En esta comparación se observa también que el método del NaOCl es el que presenta mejores condiciones en las demás propiedades.

PESO MOLECULAR (SIN CONSOLIDAR)

	T °C	T min	PM	BLAN	RET	DENS	AM	CONC
O ₃	60	60	103.3	27.5	65.2	88.2	57.8	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	30	70	168	47.7	61.9	78.2	42.4	0.179 g/ml
NaOCl	40	25	154.8	40	52.10	124.50	33.33	10 ml

En esta comparación se puede observar como en el método con peróxido de hidrogeno el peso molecular es máximo con respecto a los otros y también en otra propiedad muy importante para nosotros como es la blancura.

RECUPERACION DEL COLOR (INESTABILIDAD DEL BLANQUEO) SIN CONS.

	T °C	T min	AM	BLAN	RET	PM	DENS	CONC
O ₃	40	60	77.57	15.9	79.3	51.5	87.3	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	8.81	70	79.88	29.6	79	91.1	102.0	0.025 g/ml
NaOCl	60	40	72.0	73.08	83.78	83.90	116.90	15 ml

Observando la tabla anterior se puede decir que tanto el método del peróxido de hidrogeno como el del hipoclorito de sodio presentan cada uno ventajas en ciertas propiedades y dependiendo de lo que buscare el restaurador tendria que elegir el más conveniente a sus necesidades.

BLANCURA (CONSOLIDADO)

Es conveniente señalar que en este caso y los posteriores no se tomó en cuenta el peso molecular debido a que estas muestras fueron consolidadas y por lo tanto se ven afectadas como para hacer un análisis más preciso.

BLANCURA (CONSOLIDADO)

	T °C	T min	BLAN	RET	DENS	AM	CONC
O ₃	23	300	44.5	97.5	103.0	27.9	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	30	70	37.89	107.0	93.2	56.6	0.179 g/ml
NaOCl	60	40	73.08	124.8	118.50	73.08	15 ml

Se puede ver comparativamente en la tabla anterior que el blanqueo con hipoclorito de sodio retiene las mejores condiciones en las otras propiedades.

RESISTENCIA A LA TENSION (CONSOLIDADOS)

	T °C	T min	RET	BLAN	DENS	AM	CONC
O ₃	39.1	300	108.9	27.6	109	53.6	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	0	10	251.3	20.3	128	65.1	0.179 g/ml
NaOCl	20	10	147.7	60	84.88	57.69	15 ml

En la presente comparación se puede ver que en el blanqueo con peróxido de hidrogeno se logra la mayor retención de la resistencia pero hay una disminución en las otras propiedades por consecuencia el blanqueo con hipoclorito puede ser la alternativa.

DENSIDAD (RELACION PESO - AREA) CONSOLIDADO

	T °C	T min	DENS	BLAN	RET	AM	CONC
O ₃	39.4	300	108.7	27.4	109	53.9	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	13.2	38.4	206.3	17	150	66.7	0.179 g/ml
NaOCl	60	40	118.50	73.08	124.8	73.08	15 ml

En esta comparación tanto el blanqueo con peróxido como el del hipoclorito de sodio tienen ventajas y desventajas en el primer caso en la resistencia a la tensión y el segundo en la blancura.

RECUPERACION DEL COLOR (INESTABILIDAD DEL BLANQUEO) CONS.

	T oC	T min	AM	BLAN	RET	DENS	
O ₃	49.8	60	68.65	16.51	109	105	0.8 mg/min
H ₂ O ₂	13.9	10	79.8	27.9	134	122	0.025 g/ml
NaOCl	60	40	73.08	73.08	124.8	118.5	15 ml

En el cuadro anterior se puede ver que el blanqueo con peróxido de hidrogeno e hipoclorito presentan ventajas y desventajas que el restaurador tendria que valorar.

En el desarrollo del presente trabajo y a través del análisis hecho en las líneas anteriores nos permite llegar a los siguientes postulados:

- Para realizar el blanqueo del papel por medio del método del ozono es conveniente realizarlo a bajas temperaturas (20 - 30 oC) y a tiempos de 200 - 260 minutos, tanto para consolidados como para sin consolidar.
- Para no afectar tanto a la resistencia a la tensión es conveniente realizarlo a temperaturas intermedias 30 - 40 o C y a tiempos altos de inmersión 220 -300 min. igualmente para consolidados como para sin consolidar.
- En el caso de la densidad para las muestras sin consolidar el método es bueno para bajas temperaturas y altos tiempos de inmersión, para muestras consolidadas el método es bueno a temperaturas intermedias y tiempos de inmersión bajos y altos no siendo recomendado a temperaturas intermedias.
- considerando el peso molecular el método es bueno a temperaturas altas y bajos tiempos de inmersión, tanto para consolidados como para sin consolidar.
- Para el caso de amarillamiento es bueno a temperaturas intermedias 35 - 40 oC y tiempos de inmersión bajos y altos para muestras sin consolidar, para muestras consolidadas el método es bueno a las mismas temperaturas pero a bajos tiempos de inmersión.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Del desarrollo expuesto en los capítulos anteriores podemos decir:

- se cumplió con el objetivo principal de esta tesis que era realizar un método alternativo de blanqueo con otro agente blanqueante como lo es el ozono. Aunque debemos considerar las siguientes premisas:

- El Ozono es un reactivo no selectivo, que significa que es muy agresivo tanto para el papel como para las tintas de las escrituras.

- Su manejo es difícil en cuanto a que no podemos hacer uniforme el blanqueo ya que de las moléculas producidas solamente unas pueden ser las blanqueadas.

- presenta desviaciones más fuertes con respecto a lo esperado (se observa claramente en los residuales).

- Comparativamente hablando con respecto a los otros dos métodos estudiados, presenta las condiciones más adversas en casi todas las propiedades.

- Las condiciones de temperatura y tiempo de inmersión para encontrar los máximos casi siempre fueron extremas, altas temperaturas y tiempos de inmersión altos, en cambio los otros métodos presentaban los máximos a bajas temperaturas y tiempos de inmersión pequeños.

Es recomendable que antes de elegir cualquier método de blanqueo se estudie la posibilidad y/o necesidad de efectuarlo, y a la vez intentar con otros métodos alternativos al blanqueo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Burgess D. Helen. **THE COLOUR REVERSION OF PAPER AFTER BLEACHING, CLEANING OF WORKS OF ART ON PAPER.** Conservation processes research, Canadian Conservation Institute, Ottawa, Canada. 1979
- 2.- Lenz Hans. "EL PAPEL A TRAVES DE LOS TIEMPOS ". Anuario Estadístico de la cámara nacional de la industria del papel, México. 1970.
- 3.- Lamas Robles, Ramón. "DEL PAPIRO A LA ELECTRONICA ". Información científica y tecnológica., 5/87. 1983.
- 4.- Mena, Ramón. **FILIGRANAS O MARCAS TRANSPARENTES EN PAPELES DE LA NUEVA ESPAÑA EN EL SIGLO XVI.** Colección Monogramas bibliográficas mexicanas, Secretaría de Relaciones Exteriores, México, 1926.
- 5.- Viloría García, Minerva. **DETERMINACION DE LA ANTIGEDAD DE PAPELES DE LA NUEVA ESPAÑA.** Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. México. 1982.
- 6.- Cámara Nacional de la Industria del Papel . Anuario Estadístico. México. 1992
- 7.- Casasola, Gustavo. **SEIS SIGLOS DE HISTORIA GRAFICA DE MEXICO 1325-1925 4a Ed.** Editorial Gustavo Casasola, s.a. México, 1971, tomo I.
- 8.- Casey, P. James. **PULPA Y PAPEL.** Tomo I ,1a Ed. editorial Limusa, México. 1988.
- 9.- Francoise, Flieder. **LA CONSERVATION DES DOCUMENTS GRAPHIQUES RESEARCHES EXPERIMENTALES.** Paris. 1969.
10. Francoise, Flieder, et. al. **COMPARATIVE STUDY OF FOUR PAPER BLEACHING METHODS.** Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques, Paris. 1989.
- 11.- Heroanlez, Cristina. et al. **RESTAURACION DOCUMENTAL.** Instituto de estudios y documentos históricos A.C. serie cuadernos NO. 26 Claustro de Sor Juana, México 1982.

12.- INDUSTRIA. "La Celulosa y Papel una industria con papel de protagonista " ed. Concamin, órgano informativo de las cámaras industriales de los estados unidos mexicanos, D.F., México,1989. No.12 Vol.(2). Junio/julio.

13.- KHURANA. "Control de plagas en archivos, bibliotecas y museos". ed. Lic. Maria Elena Franco, Restauración y Conservación del arte, México.1991 No.3 enero-junio.

14.- Plenderleith, H.J. THE CONSERVATION OF ANTIQUITIES AND WORK OF ART, TRATMENT, REPAIR, AND RESTORATION. Oxford University Press, London. 1957.

15.-Rodríguez, Ferdinand. PRNCIPIOS DE LOS SISTEMAS POLIMERICOS. Ed. El Manual Moderno, México D.F. 1a Ed. 1984.

16.- Saavedra Méndez, J. CONSERVACION Y RESTAURACION DE ANTIGUEDADES Y OBJETOS DE ARTE. Ed. Centurión, Buenos Aires. 1945.

17.-Vogel, I. CUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS. Ed. Kapeluz, Buenos Aires, Argentina 1960 Vol. 1.

18.- Morrison T. , Robert. et al. QIMINICA ORGANICA. Ed. Fondo Educativo Interamericano. México D.F. 1976.

19.-ENCICLOPEDIA PRACTICA DE FOTOGRAFIA. Tomo 1 1a. Ed. Kodak - Salvat editores S.A. 1988 pag. 774 - 788.

20.-Castañeda Mares, Juan M. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES MAS ADECUADAS DE BLANQUEO PARA LOS DOCUMENTOS ANTIGUOS MEDIANTE LA TECNICA DEL PEROXIDO DE HIDROGENO. Tesis licenciatura, facultad de Química, UNAM. México D.F. 1993.

21.- Gutierrez Zepeda, Nicolas. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS PARA EL BLANQUEO DE DOCUMENTOS ANTIGUOS MEDIANTE LA TECNICA DE INMERSION CON HIPOCLORITO DE SODIO. Tesis licenciatura, Facultad de Química, UNAM. México D.F. 1994.

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