

**UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
FACULTAD DE AGRONOMÍA**

**UTILIZACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO COMO PRIMERA ETAPA
DE BLANQUEO DE UNA PULPA KRAFT DE *EUCALYPTUS* OXIGENADA**

por

Valentín FAROPPA GINZO

**TESIS presentada como uno de
los requisitos para obtener el
título de Ingeniero Agrónomo**

**MONTEVIDEO
URUGUAY
2018**

Tesis aprobada por:

Director:

Ing. Agr. (Dr.) Luis Soria

Ing. Agr. (Dr.) Gustavo Daniluk

Ing. Agr. Sebastián Quagliotti

Fecha:

12 de diciembre de 2017

Autor:

Valentín Faroppa Ginzo

AGRADECIMIENTOS

- Al Ing. Agr. (Dr.) Luis Soria, director de la presente tesis, por su tutoría.
- Al Ing. Agr. Sebastián Quagliotti, co-director de la presente tesis, que me apoyó diariamente en el Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU).
- Al Ing. Javier Doldán, director del LATU, por su ayuda brindada durante mis ensayos en el LATU.
- A la empresa UPM, por suministrarme la materia prima con la cual realicé los ensayos de laboratorio para la presente tesis.
- Al LATU, por haberme cedido sus instalaciones y suministrado los materiales necesarios; al personal que trabaja en el Departamento de Proyectos Forestales y colaboró en el desarrollo de mis ensayos.
- Al cuerpo docente del Departamento Forestal de la Facultad de Agronomía (UdelaR), por la información, consejos y colaboración brindada en la búsqueda bibliográfica.
- A mis padres Carlos y Susaí, que han sido pilares durante toda la carrera, dándome su apoyo y energías, incluso leyendo la presente tesis. A mi hermana Michaela por prestarme su cuarto de estudio y apoyo moral.
- A Koira, por estar siempre a mi lado durante la elaboración de la tesis, haga frío o calor, noche o día.
- A Yiye, Jaqueline y Mario por su incansable paciencia y perseverancia en todos estos años.
- A mis abuelos Filiberto y Raquel, diciéndome: “no le aflojes, no le aflojes”.
- A mis tíos, primos y amigos, que de alguna u otra forma colaboraron.
- A los compañeros de trabajo en Madimex S.A. y Negri, Quartino & Ferrario S.A.
- A los docentes de Facultad de Agronomía, dentro y fuera del departamento forestal.
- Y, por último, a la Generación Forestal 2011 de Facultad de Agronomía que tuve el placer de conocer y así formar nuevas amistades.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
PÁGINA DE APROBACIÓN	II
AGRADECIMIENTOS	III
LISTA DE CUADROS E ILUSTRACIONES	VII
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2. <u>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</u>	3
2.1 HISTORIA DE LA CELULOSA Y EL PAPEL	3
2.2 GENERALIDADES DEL BLANQUEO DE LA PULPA	4
2.2.1 <u>Evolución del blanqueo en pulpa Kraft</u>	5
2.2.2 <u>Etapas del proceso de blanqueo de pulpa Kraft</u>	7
2.2.2.1 Preblanqueo	9
2.2.2.2 Blanqueo de pulpa Kraft	11
2.2.3 <u>Agentes blanqueadores</u>	13
2.2.3.1 Tratamiento con cloro (medio ácido)	14
2.2.3.2 Tratamiento con dióxido de cloro (medio ácido)	14
2.2.3.3 Tratamiento con hipoclorito (medio alcalino)	15
2.2.3.4 Tratamiento con oxígeno (alta presión, medio alcalino)	15
2.2.3.5 Tratamiento con peróxido de hidrógeno (medio alcalino).....	15
2.2.3.6 Tratamiento con ozono (medio ácido)	16
2.2.3.7 Tratamiento de extracción alcalina	17
2.3 ANTECEDENTES	17
2.3.1 <u>Características de latifoliadas</u>	17
2.3.2 <u>Propiedades físico-mecánicas del papel con pulpa blanqueada de latifoliadas</u>	19
2.3.3 <u>Parámetros evaluados en la pasta blanqueada</u>	21
2.3.4 <u>Propiedades evaluadas durante el blanqueo</u>	27
2.3.4.1 Número Kappa.....	27
3. <u>MATERIALES Y MÉTODOS</u>	29
3.1 MATERIA PRIMA	29
3.2 SECUENCIA DE TAREAS REALIZADAS	29
3.3 CONSISTENCIA	31

3.3.1 <u>Contenido de humedad de la pulpa</u>	31
3.4 BLANQUEO DE LA PULPA	32
3.5 PULPEO (DESINTEGRACIÓN DE LA PULPA)	33
3.5.1 <u>Metodología</u>	34
3.6 REFINACIÓN	34
3.6.1 <u>Metodología</u>	36
3.7 DRENABILIDAD	37
3.7.1 <u>Metodología de empleo</u>	39
3.7.1.1 Calibración	39
3.7.1.2 Muestreo	39
3.8 ANÁLISIS KAPPA	40
3.8.1 <u>Materiales y reactivos empleados</u>	40
3.8.2 <u>Metodología para valoración con muestra de celulosa</u>	40
3.8.3 <u>Procedimiento para valoración blanco</u>	41
3.9 ELABORACIÓN DE HOJAS MANUALES	43
3.9.1 <u>Objetivo y significado</u>	43
3.9.2 <u>Formación de las hojas</u>	43
3.9.3 <u>Prensado de las hojas formadas</u>	47
3.9.4 <u>Secado de hojas</u>	48
3.9.5 <u>Acondicionamiento de las hojas</u>	48
3.10 PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS EN HOJAS MANUALES	48
3.10.1 <u>Gramaje</u>	49
3.10.2 <u>Espesor</u>	49
3.10.3 <u>Opacidad difusa (grado blanco)</u>	50
3.10.4 <u>Cortado y acondicionamiento para los ensayos de desgarro, tracción y reventamiento</u>	51
3.10.5 <u>Resistencia al desgarro</u>	52
3.10.6 <u>Resistencia a la tracción</u>	53
3.10.7 <u>Resistencia al reventamiento Mullen</u>	55
4. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	57
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL TESTIGO	57
4.1.1 <u>Refinación vs. CSF vs. drenabilidad</u>	57
4.1.2 <u>Índice de tracción</u>	58
4.1.3 <u>Índice de reventamiento</u>	59

4.1.4 <u>Índice de desgarro</u>	60
4.1.5 <u>Tracción por desgarro</u>	60
4.2 ENSAYOS PARA EVALUAR NIVELES DE KAPPA Y GRADO BLANCO	61
4.3 EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO ÁCIDO BAJO DIFERENTES VALORES DE LOS PARÁMETROS	63
4.4 OPTIMIZACIÓN DE PERÓXIDO ALCALINO MEDIANTE UN PLAN FACTORIAL DE TRES VARIABLES A DOS NIVELES.....	64
4.5 RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN	66
4.6 CARACTERIZACIÓN DE LA PULPA BLANQUEADA	67
4.6.1 <u>Canadian Standard Fressness y Schopper-Riegler</u>	67
4.6.2 <u>Grado blanco y Kappa</u>	68
4.7 PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS.....	69
4.7.1 <u>Índice de tracción y desgarro</u>	70
5. <u>CONCLUSIONES</u>	73
6. <u>RESUMEN</u>	74
7. <u>SUMMARY</u>	75
8. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	76
9. <u>ANEXOS</u>	81

LISTA DE CUADROS E ILUSTRACIONES

Cuadro No.	Página
1. Agentes de blanqueo	8
2. Respuesta de la densidad a diferentes grados de refino	20
3. Propiedades físico-mecánicas para diferentes especies de <i>Eucalyptus</i>	21
4. Propiedades físico-mecánicas para diferentes especies de <i>Eucalyptus</i>	21
5. Caracterización de la pulpa testigo	57
6. Valores Kappa primarios	62
7. Valores de grado blanco	62
8. Reacciones ácidas	63
9. Resultados de optimización de las reacciones ácidas	63
10. Plan factorial, variables y niveles	64
11. Valores de pH, Kappa y grado blanco de reacciones con peróxido	65
12. Factores principales (1 a b y c) y No. Kappa	65
13. Interacciones (ab, ac, bc y abc) y No. kappa	65
14. Tratamientos seleccionados	66
15. Resultados de los tratamientos de blanqueo seleccionados	66
16. Comparación del efecto de agentes blanqueadores en la drenabilidad	67
17. Comparativa del grado blanco y Kappa para ambas pulpas	68
18. Mejora del índice Kappa y grado blanco según agente de blanqueo empleado ..	69
19. Datos físico-mecánicos de pulpa testigo	69
20. Datos físico-mecánicos de pulpa testigo +A+P	70
21. Comparativo de las propiedades físico-mecánicas	70

Gráfica No.

1. Demanda mundial de pulpa desde 1980 hasta 2020.	6
2. Producción de pasta Kraft a nivel mundial	6
3. Producción mundial de pulpa blanqueada y proyección de crecimiento	14
4. Impacto en la adición de peróxido de hidrógeno a una etapa E en el blanqueo de pulpa Kraft de <i>Eucalyptus</i> deslignificada (preblanqueo) con oxígeno y primer etapa de blanqueo D ₀ a 50 °C con un factor Kappa 0,2	23
5. Impacto en la blancura de una deslignificación intensiva por medio de una etapa D ₀ caliente seguida por extracción alcalina (E) con peróxido de hidrógeno, evaluando su eficiencia a diferentes temperaturas.	24
6. Impacto de la adición de peróxido de hidrógeno a la etapa EOP en el desarrollo de la blancura final.	25
7. Sustitución del dióxido de cloro por peróxido de hidrógeno en el blanqueo final de pulpas Kraft de maderas blandas con las etapas D ₁ E(p)D ₂	26
8. Sustitución de la etapa final D por la etapa final P en la secuencia D ₀ EOPD ₁ D ₂ en pulpa Kraft de <i>Eucalyptus</i> deslignificada con oxígeno	27
9. Impacto del agregado de soda cáustica en cantidades crecientes en la etapa de extracción, luego de la etapa D ₀ ; pulpa Kraft de maderas blandas	28
10. Refinación vs. CFS vs. °SR	58
11. Tracción vs. refinación.....	59
12. Índice de reventamiento vs. refinación	59
13. Índice de desgarro vs. refinación	60
14. Tracción por desgarro vs. refinación.....	61
15. Comparativa de drenabilidad entre la pulpa sin blanquear (testigo) y la blanqueada	68
16. Índice de tracción entre la pulpa testigo y la blanqueada	71
17. Índice de desgarro entre la pulpa testigo y la blanqueada.....	71
18. Índice de reventamiento entre la pulpa testigo y la blanqueada	72

Ilustración No.

1. Blanqueo de pulpa.....	5
2. Esquema de producción de la pulpa Kraft blanqueada.	9
3. Diagrama de flujo de un blanqueo de pulpa química.....	9
4. Tabla de minimización del efluente a través de los años.	10
5. Etapas simples en secuencia de preblanqueo.	11
6. Diagrama de operaciones unitarias en una etapa de blanqueo.	13
7. Corte transversal conífera vs. latifoliada.....	18
8. Aspecto tridimensional de la madera de latifoliadas.....	19
9. Micrografías de fibras de celulosa de <i>Eucalyptus</i> blanqueadas.	20
10. Secuencia analítica de trabajo	30
11. Fotografía de un rapid dryer.....	31
12. Fotos de químicos a emplear en blanqueo.	32
13. Fotografía de la pileta con calentador de agua y agitador.....	33
14. Foto del pulper usado en el laboratorio del LATU	34
15. Fotos del refinador PFI.	35
16. Esquema de modelo nuevo, prueba para análisis de drenabilidad según normas TAPPI 227	38
17. Foto del equipo para drenabilidad empleado en el LATU.....	38
18. Fotos de los diferentes momentos del proceso de obtención del valor de Kappa.	42
19. Foto del formador de hojas (Standard Sheet Machine).....	43
20. Foto de la limpieza de malla del formador de hojas	44
21. Diagrama de máquina formadora de hojas según normas TAPPI	45
22. Fotos del proceso de formación de hoja y de secado	46
23. Foto sobre la preparación para uso del rodillo	46
24. Paquete de varias hojas formadas	47
25. Prensa hidráulica	47
26. Proceso de apilado de hojas a secar	48
27. Secado y acondicionamiento de las hojas	48
28. Micrómetro.....	49

29. Reflectómetro y sus principales componentes	51
30. Diagrama de corte de probetas sobre hojas manuales.....	52
31. Péndulo de Elmendorf.....	53
32. Dinamómetro.....	54
33. Dinamómetro vista parcial, rotura por tracción	54
34. Foto y esquema de aplicación de fuerza sobre la hoja	56
35. Instrumento de medición de resistencia al reventamiento Mullen.....	56

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo, y su finalidad, es el estudio de la aplicación del H_2O_2 sobre una celulosa de *Eucalyptus* oxigenada ($\text{Kraft} + \text{O}_2 + \text{O}_2$), analizando la posibilidad de disminuir el uso del ClO_2 .

Se eligió este tema por el gran desarrollo e impacto que han tenido las industrias de producción de celulosa, instaladas en nuestro país en los últimos diez años, así como su relación con el medio ambiente. Este desarrollo industrial se explica por la combinación de factores externos: coyuntura económica favorable y demanda creciente de celulosa, y factores internos: marco legal y la existencia de un recurso forestal disponible.

Uruguay a partir de los años 60, y en particular desde la Ley Forestal No. 13.723 del año 1987, fijó políticas de estado que incentivaron la inversión en el sector forestal. La finalidad fue abastecer a la industria, disminuir la dependencia de las importaciones y complementar con combustibles renovables la matriz energética. Esta ley promovió las plantaciones y protegió el bosque nativo. Puede decirse que desde el año 1991 la inversión forestal tomó impulso y se desplegó por todo el territorio, al amparo de varios beneficios: exoneración de impuestos, importación directa y “leasing” de maquinarias y equipos, créditos a largo plazo y subsidios.

Dadas las condiciones naturales del país, en cuanto a ubicación geográfica, suelos, topografía y clima se pudieron plantar tanto coníferas (pinos) como latifoliadas (eucaliptos, álamos, sauces). Los eucaliptos tienen más acotada su distribución respecto a las latitudes en las cuales pueden ser plantados. Como ventaja presentan un crecimiento anual mayor y sus características pulpables son mejores en términos de rendimiento y características de calidad, influyendo en el producto final (pulpa celulósica).

Como resultado de lo antedicho, se generó en nuestro país una masa forestal considerable de pinos y eucaliptos que atrajo a empresas internacionales dedicadas a la industria del aserrío, contrachapados, tableros de fibra y plantas de celulosa.

A raíz de las políticas ambientales promovidas por la Unión Europea, la industria papelera incorporó tecnologías limpias y sus procesos productivos aumentaron el cuidado de los recursos renovables generando productos reciclables. Esta evolución de los procesos productivos, incorporando conocimiento, tecnologías y criterios exigentes de cuidado del medio ambiente, apuntan al desarrollo sostenible de esta actividad.

La presente tesis está centrada en el preblanqueo de la pulpa de eucalipto testigo, estudiando las diferentes alternativas mediante la utilización del peróxido de hidrógeno como oxidante. Se realizará una comparación de blancura y propiedades

físico-mecánicas (rasgado, tracción, reventamiento) entre el testigo y la mejor opción lograda por optimización, a través de un plan factorial. Para ello, se analizarán y evaluarán diferentes tratamientos basados en el uso del H_2O_2 sobre una pasta Kraft oxigenada, evaluando pH, grados de blancos, número Kappa, CSF (Canadian Standard Freeness) y propiedades físicas mediante curvas de refinación, y así poder valorar los efectos de los tratamientos realizados.

1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterización de la pulpa testigo (Kraft+ O_2 + O_2) respecto a número Kappa, punto de blanco y propiedades físico-mecánicas.
- Utilización del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en medio ácido y alcalino.
- Ensayar una etapa ácida (H_2SO_4) antes del peróxido alcalino.
- Evaluar los parámetros de estas dos etapas (H-P), es decir, tiempo, temperatura, porcentaje de productos químicos y consistencia de la pulpa.
- Optimizar mediante plan factorial el peróxido alcalino, una vez definida la etapa ácida (H).
- Comparar con el testigo número Kappa, punto de blanco y propiedades físico-mecánicas (tracción, rasgado y reventamiento) mediante curvas de refinación.
- Inferir relación con la utilización de dióxido de cloro, de ser posible.

Para este trabajo se usó pulpa preblanqueada con oxígeno, provista por la empresa UPM; los ensayos, pruebas y análisis se realizaron en el LATU.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. HISTORIA DE LA CELULOSA Y EL PAPEL

El origen del papel se sitúa hacia el año 105 de nuestra era, atribuyéndose su autoría a Ts'ai Lum, consejero de agricultura del Emperador chino Ho Tí. Este primer papel se obtenía mediante una mezcla de seda, cáñamo y fibra de corteza, que se hervía durante varios días para conseguir liberar las fibras. La pasta obtenida se diluía en agua y se secaba entre dos planchas sometidas a presión, hasta formar una hoja de papel.

Previamente a este descubrimiento, se usaban otros tipos de soporte para la escritura: el papiro (fibras de plantas entretejidas y pegadas) y el pergamino (pieles de animales pulidas, tratadas y secas).

Durante los 500 años posteriores a su invención, el proceso de fabricación del papel se aplicó únicamente en China. Posteriormente, se extendió a países vecinos como Corea, Japón, Asia Central, Tíbet, India.

En el año 751, tras la batalla de Samarcanda (Asia Central), los árabes entraron en contacto con la técnica de elaboración del papel, al tomar prisioneros a artesanos chinos. Así consiguieron obtener el conocimiento de su elaboración y utilizaron como materia prima del papel las plantaciones de lino y cáñamo existentes en aquella región.

En el año 794 ya existía una fábrica de papel en Bagdad y luego la fabricación se propaga, a través de Damasco y el norte de África, hasta llegar a Europa, donde la primera fábrica de la que hay constancia histórica se instala en Játiva (ciudad valenciana) en el siglo XI.

En el siglo XV, el gran impulso para la fabricación del papel fue la invención de la imprenta. Como referencia, a finales del siglo XVII, ya existían en Francia 740 fábricas de papel con una producción total de 20.000 toneladas al año.

Posteriormente, se produjo una gran expansión de este producto con la invención de la máquina de fabricar papel en 1798 y la puesta en marcha de un proceso de elaboración mecanizado, ideado por los hermanos Fourdrinier en 1803. Como consecuencia de la elevada demanda de papel generada, surgió la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que permitiesen obtener materia prima a partir de materiales alternativos. Después de numerosos intentos, a mediados del siglo XIX, en Alemania, Carl Dahl desarrolló una tecnología química que permitía procesar materias lignocelulósicas y que se considera el origen del proceso Kraft o proceso al sulfato.

Desde su descubrimiento y hasta nuestros días, la composición de las materias primas aplicadas para la fabricación de papel ha sido muy heterogénea. Así, junto a la madera, cabe mencionar el empleo de fibras semitrituradas de morera, pasta de pulpa de cáñamo, esparto (tipo de pasto), paja de arroz, lino, trigo, algodón, etc.

2.2. GENERALIDADES DEL BLANQUEO DE LA PULPA

Existen diferentes métodos de blanqueo según como haya sido producida la pulpa. Aquellas producidas por procesos mecánicos, termomecánicos y semiquímicos son las llamadas pulpas de alto rendimiento. Estas tienen altos contenidos de lignina, alto rendimiento en volumen, con puntos de blanco ISO del 70 % al remover los grupos cromóforos responsables del color. Su principal desventaja es la reversión de blancura. Esta ocurre cuando la pasta es expuesta al aire y sol donde los grupos cromóforos son regenerados (García Hortal et al., 2008).

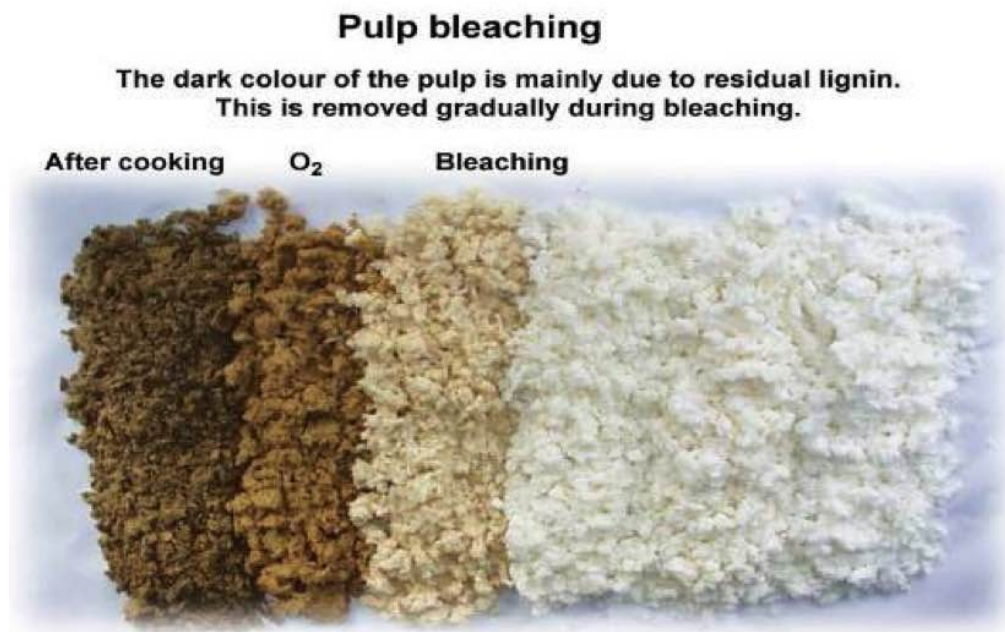
En las pulpas producidas químicamente (Kraft) el objetivo es la producción de pasta de alta calidad donde la lignina residual luego del blanqueo oscila entre 2 al 5 %, tienen alta estabilidad de blanco (evitan su reversión de color), con valores ISO superiores al 87 % (García Hortal et al., 2008).

El principal objetivo de este proceso es hacer más blancas las pulpas, es decir, indicar la capacidad para reflejar la luz monocromática según norma ISO 2470. El color de la pulpa está determinado por los componentes de la lignina y otros extractivos de origen vegetal salvo la celulosa y hemicelulosa. Estas son blancas y no le aportan color. Por tal motivo es que, en el proceso de blanqueo, se busca remover o disminuir todo aquello que produzca color. Se trata de lograr esto sin perjudicar las características de resistencia de la pasta. Otros objetivos son

- Eliminar impurezas, como haces de fibras y restos de corteza provenientes de la cocción.
- Eliminación de resinas y otros extractivos de la pasta cruda (importante en calidad higiénica y sanitaria).
- Lograr una blancura estable en tiempo (evitar introducir grupos carbonilo).
- Ajuste de la viscosidad de la pulpa, eliminando las hemicelulosas ligadas a la lignina.

En la figura que sigue, se puede observar el proceso del blanqueo con las diferentes etapas, pasando del color marrón (pulpa cruda), llegando al blanco final (pulpa blanqueada).

Ilustración 1. Blanqueo de pulpa



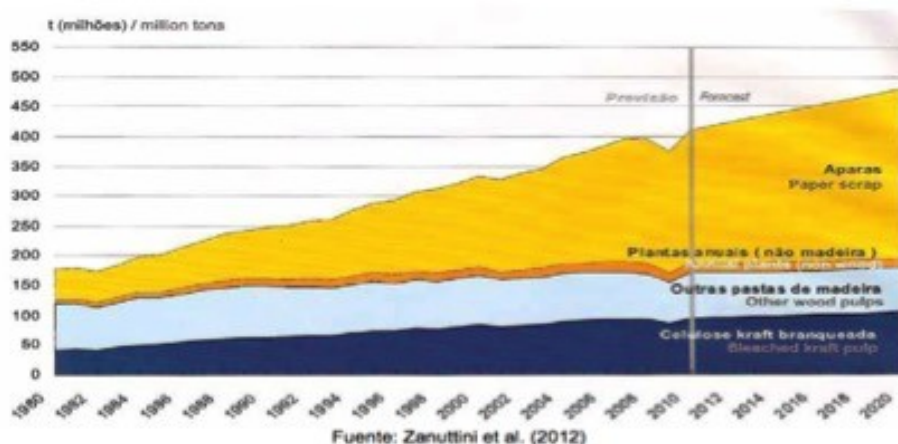
Fuente: Villar (2008)

2.2.1. Evolución del blanqueo en pulpa Kraft

Desde el inicio de la pulpa Kraft, el blanqueo acompañó el proceso de producción. Con los años, ha sufrido modificaciones en el empleo de químicos y etapas, debido a mejoras tecnológicas para el aumento de la producción y disminución en agentes contaminantes para el medio ambiente.

A finales del siglo XX, el concepto de cuidado ambiental tomó notoriedad a nivel del consumidor, exigiendo a los productores de pulpa Kraft blanqueada mejores formas de producción y menor uso de químicos. La demanda mundial por dicho producto sigue en aumento como se puede observar en la gráfica siguiente que muestra la demanda mundial entre 1980 y 2011, con proyecciones a 2020, expresadas en millones de toneladas.

Gráfica 1. Demanda mundial de pulpa desde 1980 hasta 2020

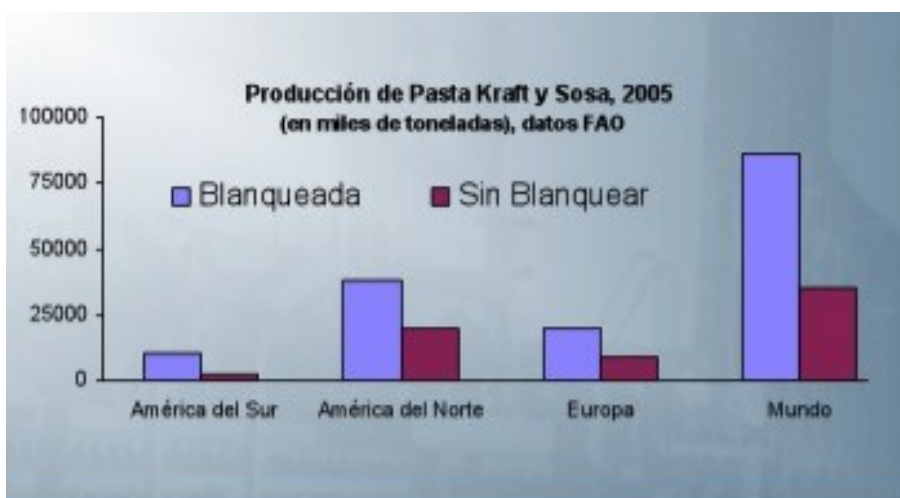


Fuente: Zanuttini et al. (2012)

Según estudios realizados por Zanuttini et al. (2012) se estima que el consumo mundial de fibra aumentará en los años venideros. Actualmente, se estima un consumo de 420 millones de toneladas, y una demanda de 480 millones de toneladas para el 2020. Como se puede observar, los rubros con crecimiento son fibras recicladas y la pulpa Kraft blanqueada. Esto se debe al aumento en demanda de papel tissue (tendencia creciente), papel para cartón corrugado y cartones.

Según datos de la FAO (2005), la producción de pulpa blanqueada tuvo mayor demanda y por lo tanto una mayor producción a nivel mundial.

Gráfica 2. Producción de pasta Kraft a nivel mundial



Fuente: FAO (2005)

Estudios realizados por Colodette et al. (2005) establecen que el *Eucalyptus* es la principal fuente de pulpa blanqueada a nivel mundial, se menciona que la demanda del 2003 fue de 8 millones de toneladas y se esperaba que para el 2015 sea de 14 millones de toneladas. La razón de este aumento es que las fibras provienen de una sola especie y esto es lo que el mercado prefiere.

Su uso principal es el papel tissue, también el papel de impresión, porque se requiere un alto brillo final y estabilidad de blanco para las hojas de impresión.

En términos generales, a nivel mundial, los componentes principales del papel son: pulpa química (35-39 %), papel desperdicio (40-43 %), pulpa mecánica (11-8 %), cargas minerales (11-8 %) y productos químicos (3-2 %, Turrado et al., 2008). No existe secuencia ideal ni número de etapas. Estas dependen de la materia prima, tipo de cocción y producto final que buscan obtener.

2.2.2. Etapas del proceso de blanqueo de pulpa Kraft

El blanqueo puede considerarse como una extensión de procesos de cocción química para eliminar la lignina remanente. La eliminación del grueso de lignina se logra por medio de la cocción con sustancias como álcalis, sulfurosos o sulfitos, según procesos y costos. Se pueden usar altas temperaturas, lo cual acelera el proceso de difusión en la madera y luego se recuperan las sustancias para su reúso. Sin embargo, el proceso de cocción no puede eliminar completamente a la lignina sin eliminar a los hidratos de carbono (celulosa). Con lo que al final de la cocción se obtienen pastas crudas con 20-60 % de blancura.

Puesto que la lignina es de fácil oxidación por varias sustancias, la lignina residual en la pasta cruda puede eliminarse por oxidación y disolución en álcali. Ocurre que no hay sustancias económicas de uso industrial con la selectividad para oxidar y disolver la lignina sin dañar a la celulosa para realizar el proceso de blanqueo en una sola etapa.

El cloro es el agente oxidante más barato, reacciona de forma rápida con lignina a baja temperatura y perjudica poco a los hidratos de carbono. La relación resultado-costos es comercialmente inmejorable, pero es la menos cuidadosa del medio ambiente.

Una primera variación fue utilizar cloro y dióxido de cloro en la primera etapa, pasando posteriormente a la eliminación total del cloro gaseoso. En la actualidad se usan los procesos ECF (libre de cloro elemental) y TCF (totalmente libre de cloro). El proceso ECF es el más empleado actualmente debido a que se obtienen mejores valores kappa, punto y estabilidad de blanco, lo cual es más demandado por los compradores. En este caso el más empleado es el dióxido de cloro. En cambio, las secuencias de blanqueo TCF, para poder usarlas, se requiere la obtención de una pasta cruda con valores muy bajos de lignina residual y emplear los tres oxidantes más utilizados: oxígeno, peróxido y ozono.

Las primeras etapas del blanqueo se consideran como continuación del proceso de obtención de pulpa química Kraft. Según Colodette et al. (2005), la pulpa Kraft, blanqueada con destino a papel tissue, se puede realizar en tres etapas, siendo la secuencia más usada D – (EPO) – D, que permite obtener valores de 88-90 % de ISO brightness.

Por otro lado, para papel de impresión y escritura se requieren niveles de 92 %, o mayor, para los valores de blanco (ISO brightness). Por tal motivo se realiza en general en cuatro etapas, siendo las secuencias más usadas

1) D – (EPO) – D – D

2) D – (EPO) – D – P

En la planta de UPM, instalada en Uruguay, según García Hortal et al. (2008), la secuencia de blanqueo empleada es la siguiente

Preblanqueo: para bajar el kappa a 10, son 2 etapas con oxígeno

Blanqueo

Primer etapa: (A/D)

Segunda etapa: (EOP)

Tercera etapa: (D)

Cuarta etapa: (P)

Cuadro 1. Agentes de blanqueo

AGENTES DE BLANQUEO		
<u>Denominación</u>	<u>Agente de blanqueo</u>	<u>Fórmula</u>
C	Cloro	Cl_2
O	Oxígeno	O_2 ($\text{HO}^\cdot$, $\text{HOO}^\cdot$)
D	Dioxido de cloro	ClO_2 (Cl_2 , HOCl , $\text{ClO}^\cdot$)
Z	Ozono	O_3 (H_2O_2)
P	Peróxido	$\text{HO}_2^\cdot$ ($\text{HO}^\cdot$)
Paa	Acido peracético	AcOOH
E	Álcali (extracción)	$\text{HO}^\cdot$
X	Enzima	xilanasa
A	Ácido	H_3O^+
Q	Agente quelante	EDTA, DTPA

Fuente: Gullichsen y Paulapuro (2000).

Ilustración 2. Esquema de producción de la pulpa Kraft blanqueada

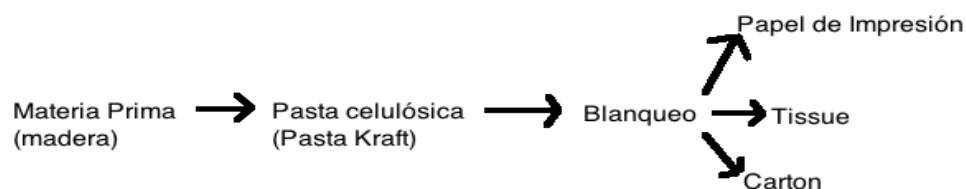
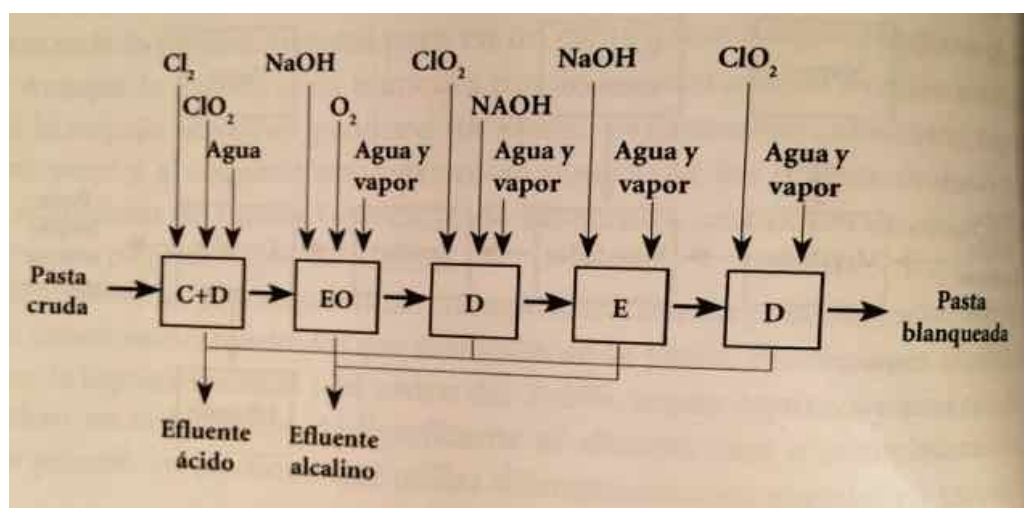


Ilustración 3. Diagrama de flujo de un blanqueo de pulpa química



Fuente: García Hortal et al. (2008)

En resumen la pulpa Kraft no es utilizable en producciones “blancas” sin antes blanquearla dado que, en el proceso de transformación de madera a pulpa, la lignina remanente (menor al 5 %) tiene colores oscuros, producto de las reacciones químicas sufridas en el digestor. Esta lignina remanente es eliminada por blanqueos oxidantes en varias etapas usando diferentes reactivos.

2.2.2.1. Preblanqueo

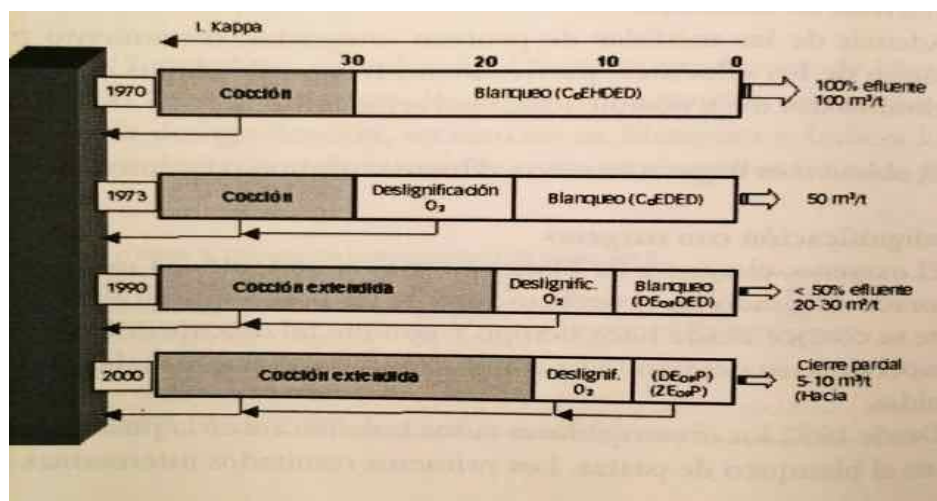
En la actualidad hay una transformación en la industria de pulpa en la cual se reemplaza, de forma parcial o total, el uso de cloro por oxígeno como agente preblanqueador. Comparado con el cloro o con el dióxido de cloro, el oxígeno no es un reactivo de blanqueo selectivo. Esto se debe a que el oxígeno elimina el 50 % de lignina antes de degradar carbohidratos, el cloro y dióxido de cloro llegan a valores del 90 % antes de degradar los carbohidratos (García Hortal et al., 2008).

El blanqueo tradicional es el que empleaba secuencias multietapas con tratamientos oxidativos con cloro y derivados para degradar la lignina. Para lograr dichos procesos los consumos de agua eran del orden de 60-100m³/tonelada lo que provoca una generación de efluentes con importante contenido de cloruros. Según el autor García Hortal et al. (2008), la sección de blanqueo es la principal responsable de la contaminación acuosa, siendo 45 % de la producción DBO, 40 % de las materias en suspensión, 60 % de la DQO, 60 % del color y 100 % del AOX. Todos estos indicadores provienen principalmente en las primeros dos estadios de secuencia convencional de cloración y extracción alcalina (usada desde 1950 hasta 1970).

Para superar estos problemas la industria buscó nuevas alternativas para reducir sus residuos contaminantes. Para bajar el nivel AOX en los efluentes, Liebergott et al. (1983), Basta et al. (1990), Ragnar et al. (2002) sugieren

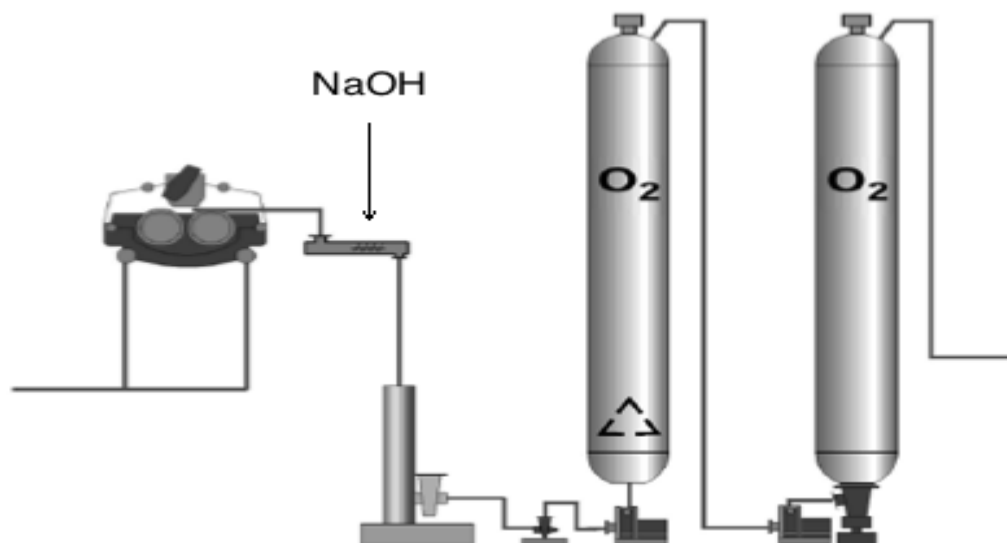
1. Tecnologías de preblanqueo (reducción del contenido de lignina de la pasta cruda antes del blanqueo). Las opciones van desde deslignificación extendida en el digestor, mejora del lavado de pasta cruda con la finalidad de reducir el arrastre de la materia orgánica disuelta en la pasta y la deslignificación con oxígeno (O), extracción alcalina con oxígeno (EO) o extracción alcalina con peróxido de hidrógeno reforzado con oxígeno (EOP).
2. Modificación del proceso de blanqueo. Reducción de la carga de cloro o sustitución por otros reactivos deslignificantes, como dióxido de cloro, oxígeno, peróxido de hidrógeno y/u ozono.

Ilustración 4. Tabla de minimización del efluente a través de los años



Fuente: García Hortal et al. (2008)

Ilustración 5. Etapas simples en secuencia de preblanqueo



Fuente: Sixta et al. (2006)

El uso del oxígeno como deslignificante se conoce desde los años 50, pero producía pastas de mala calidad. Recién en los años 60 hubo un importante avance en su utilización. Los trabajos publicados por Robert y Rerolle, citados por García Hortal et al. (2008), mostraron que agregando pequeñas cantidades de sales de magnesio solubles e insolubles estas protegen los carbohidratos, sin afectar las propiedades del oxígeno, logrando así mantener las propiedades físicas y químicas de la pulpa. De acuerdo al informe de Sixta et al. (2006) la primera planta en fabricar a través de deslignificación con oxígeno se instaló en Sudáfrica en el año 1970. En la actualidad muchas empresas usan dos etapas en secuencia en el preblanqueo con oxígeno. Las características más comunes en su uso son

- Que trabaja a media (10-14 %) o alta consistencia (25-30 %).
- Temperatura 90 °C – 110 °C.
- Presión 3-6 bar.
- Duración de 30-80 minutos.
- Medio alcalino.

2.2.2.2. Blanqueo de pulpa Kraft

Tomando en cuenta que la pulpa fue preblanqueada, esta entra en un proceso continuo con etapas de blanqueo en secuencia, las cuales pueden variar debido al origen de la materia prima, producto deseado, inversión requerida para instalar las torres de blanqueo y auxiliares, así como limitaciones ambientales exigidas por el país donde se

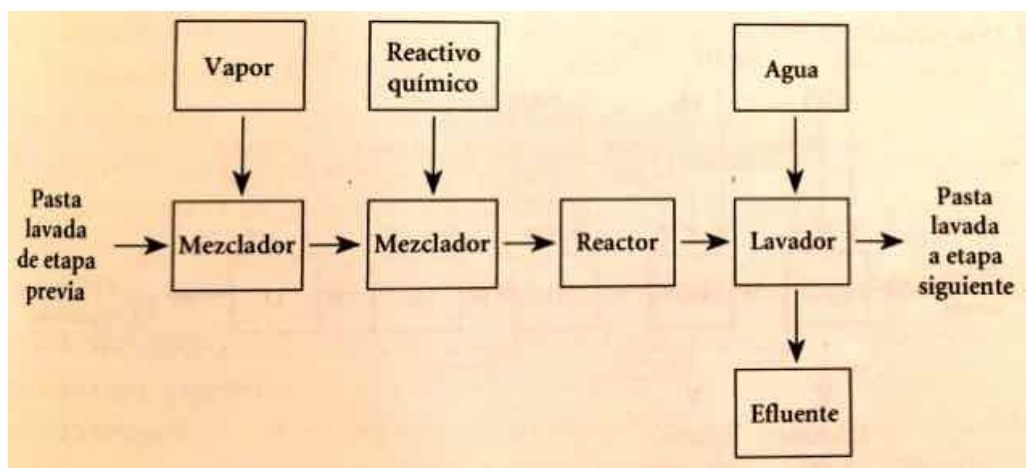
radica dicha industria. Según García Hortal et al. (2008), los elementos involucrados en la elección de la secuencia de blanqueo son

- Coste del blanqueo.
- Rendimiento de pasta.
- Carga contaminante (DBO, DQO, AOX, toxicidad) y uso de agua.
- Mejor calidad de pasta (resistencia, blancura, estabilidad de blancura, limpieza, opacidad).
- Selectividad de la secuencia (grado de polimerización versus índice Kappa).
- Flexibilidad y facilidad de control para asegurar la producción de una calidad constante de pasta.
- Compatibilidad con desarrollos futuros (evolución cierre circuitos).
- Simplificación del proceso (por ejemplo: mantenimiento de un nivel uniforme de temperatura o pH en la secuencia).
- Circunstancias específicas de la fábrica (por ejemplo: localización y dificultad de suministro de algunos productos químicos).

En la secuencia se encuentran lavados intermedios y recirculación de filtrados para poder ir agregando los diferentes reactivos de cada etapa. Es decir, cada etapa utilizará diferentes productos químicos y condiciones para cumplir su función. Las últimas etapas oxidativas destruyen y eliminan el color residual.

No existe ningún sistema reactivo o multirreactivo aplicado en etapa simple capaz de producir pastas de elevada blancura (87-90 % ISO). Sin embargo, se obtiene mayor blancura con menor degradación, si se aplican menores cantidades de agentes blanqueadores en etapas sucesivas con lavado entre ellas. Por el contrario, si fueran menos etapas con mayor porcentaje de agentes blanqueadores, no se logran mejores resultados y hay más riesgos de degradar la celulosa. Esto se debe a que el lavado remueve la lignina oxidada, dejando expuesta aquella que no estaba en contacto con la superficie según explican García Hortal et al. (2008).

Ilustración 6. Diagrama de operaciones unitarias en una etapa de blanqueo



Fuente: García Hortal et al. (2008)

Como se puede observar en la ilustración 6, cada etapa comienza con la adición del reactivo y vapor (si es necesario para controlar la temperatura) terminando con el lavado de la pasta.

Lo importante de cada etapa es que esté optimizada para contribuir a la deslignificación de la pulpa, es decir, eliminar, solubilizar y decolorar los elementos presentes en ella. Por eso, para optimizar la etapa, se controlan las siguientes variables

- Carga del producto químico.
- Consumo del producto químico.
- Consistencia.
- Temperatura.
- Tiempo de reacción.
- pH.

Una variación de las condiciones puede causar pérdidas de la blancura así como variaciones de la resistencia de la pulpa.

2.2.3. Agentes blanqueadores

Para el blanqueo de pulpa Kraft la mayoría de los reactivos blanqueadores son agentes oxidantes. Estos producen grupos ácidos en la lignina residual y son insolubles en agua, por lo tanto, para eliminarlos se los trata con una etapa de extracción alcalina, que se identifica con la letra E.

El blanqueo de la pulpa puede ser realizado usando secuencias que se clasifican en dos:

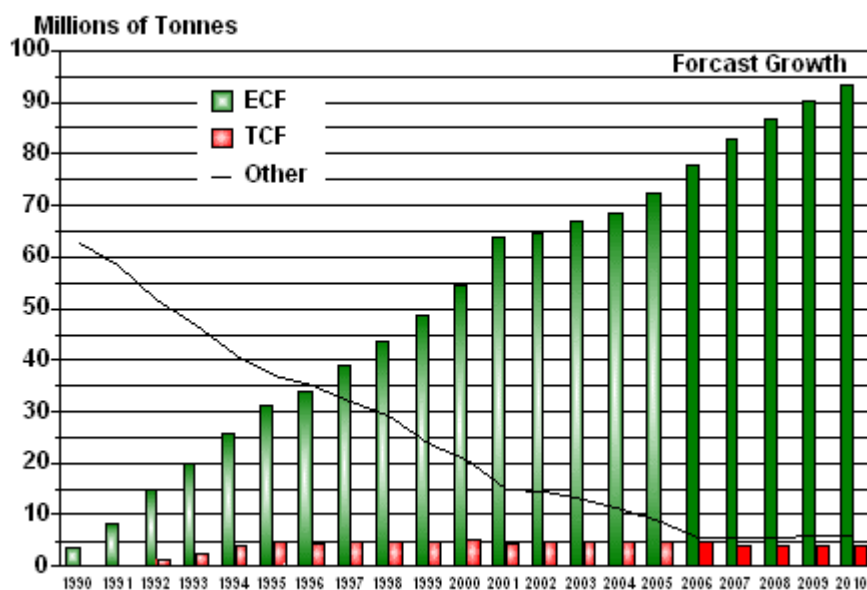
- ECF (libres de cloro elemental), en su secuencia de blanqueo se reemplaza al Cl_2 por dióxido de cloro.
- TFC (totalmente libre de cloro elemental), no usa cloro de ningún tipo en su secuencia de blanqueo.

2.2.3.1. Tratamiento con cloro (medio ácido)

El tratamiento de cloración también fue muy usado entre los años 1950 y 1970. En general, era usado como la primera etapa del blanqueo por su alta selectividad para degradar la lignina. Su abreviación en las etapas de blanqueo es la C.

Su función es la oxidación y cloración de la lignina. Permite una deslignificación efectiva y económica. Además, tiene una buena capacidad de eliminación de partículas. En contraposición, puede causar pérdida de resistencia de la pasta si se usa incorrectamente, pero su principal desventaja es la formación de organoclorados, efluentes contaminantes (dioxinas) y ser sumamente corrosivo. Actualmente ha caído en desuso por los problemas ambientales que genera. Según artículos publicados por diferentes autores, en la siguiente gráfica se observa la evolución de los procedimientos de blanqueo, con una marcada tendencia hacia los ECF.

Gráfica 3. Producción mundial de pulpa blanqueada y proyección de crecimiento



Fuente: AET (2005)

2.2.3.2. Tratamiento con dióxido de cloro (medio ácido)

La capacidad blanqueante del dióxido de carbono es conocida desde los años 20, pero es de difícil manejo y utilización al ser tóxico y explosivo. Repetti (1992) menciona que su uso industrial comenzó en 1946 y actualmente en las secuencias se le asigna la letra D en la etapa donde se emplea.

Este agente oxida, blanquea y es necesaria una etapa alcalina para solubilizar y eliminar la lignina. Si es combinado con el cloro (Cl_2), protege a la celulosa de la degradación. Proporciona ventajas como lograr una alta blancura sin la pérdida de resistencia de la pasta y buena eliminación de partículas.

Lo negativo de su uso es que requiere que sea elaborado en el sitio donde se va usar. Además, es costosa su producción y con alguna formación de organoclorados corrosivos.

2.2.3.3. Tratamiento con hipoclorito (medio alcalino)

Luego de la cloración se realiza la extracción alcalina, pero para lograr llegar a niveles de blancos comerciales se empleaban los hipocloritos. El más conocido de ellos es el hipoclorito cálcico. Su símbolo para marcar su uso en la secuencia es la H.

La función de este es oxidar, blanquear y solubilizar la lignina. Se fomentó por su bajo costo y por la facilidad en su uso y obtención. Sus desventajas son la posibilidad de causar pérdida de resistencia de la pasta, si se emplea de forma inadecuada, y formación de cloroformo.

2.2.3.4. Tratamiento con oxígeno (alta presión, medio alcalino)

Este tratamiento ya se mencionó en la etapa de preblanqueo. Se designa con la letra O. Siempre que se vaya a emplear en una etapa de blanqueo o preblanqueo se debe adicionar soda cáustica para obtener un medio alcalino y sales de magnesio como protección de la celulosa.

Según Repetti (1992), la soda cáustica genera hinchamiento de las fibras facilitando la entrada de oxígeno. El medio alcalino permite a la lignina generar sus productos de degradación y otras sustancias colorantes que se isomerizan, formando enlaces dobles, los cuales son muy sensibles al oxígeno. Para las sales de magnesio su efecto es protector. Al formar radicales no aniónicos de tipo $\text{ROO}\cdot + \text{H}$ y $\text{RO}\cdot + \text{OH}$, estos no actúan sobre los hidratos de carbono y sí sobre la lignina.

En resumen, este solubiliza y oxida la lignina. Es un reactivo de bajo costo que genera efluentes sin cloruros que deban ser recuperados. Los aspectos negativos que presenta son que los equipos son costosos para su uso en grandes cantidades y la pérdida potencial de resistencia de la pasta.

2.2.3.5. Tratamiento con peróxido de hidrógeno (medio alcalino)

Este tratamiento fue descubierto por Thénard (1818), al hacer reaccionar peróxido de bario con ácido nítrico, años más tarde fue producido por procesos electroquímicos. Sus primeros usos fueron para el blanqueo de marfil, en la actualidad su uso en las secuencias de blanqueo de pulpa ha tomado notoriedad. Se lo denomina con la letra P en las secuencias.

El peróxido oxida y blanquea la lignina. No tiene que ser producido en el sitio de uso por lo cual requiere menor capital de inversión, al ser fácil de transportar y usar. Sin embargo, el costo del mismo es elevado y debe utilizarse en medio alcalino para favorecer su acción. En función del pH es susceptible a descomponerse, así como frente a la presencia de metales pesados (hierro, manganeso, etc.). Se ha comprobado que el anión HOO^- es el encargado del ataque a la lignina.

Este reactivo es ideal para el tratamiento de pastas mecánicas, termomecánicas, quimiomecánicas y químicas. Esto se debe a que oxida y blanquea la lignina, pero no la solubiliza, produciendo pérdidas insignificantes en el rendimiento (García Hortal et al., 2008).

Para el blanqueo de pulpa Kraft es usado como agente deslignificante en secuencias de blanqueo multifase (García Hortal et al., 2008). Este agente permite un aumento notorio de la blancura final y mayor estabilidad del grado blanco. Otro aporte positivo en su uso, es que al utilizarlo en sustitución de agentes con cloro disminuye el aporte de vertidos contaminantes. Este oxidante puede ser usado en los procesos de blanqueo TCF (totalmente libre de cloro).

El uso de peróxido de hidrógeno en el blanqueo puede ser empleado en una o más etapas, y puede ser precedido por un tratamiento ácido como dióxido de cloro en blanqueos ECF. El tratamiento ácido elimina junto a la cocción de la pulpa las trazas metálicas. Estos metales pesados son los que generan la descomposición catalítica del peróxido.

2.2.3.6. Tratamiento con ozono (medio ácido)

Para lograr secuencias TCF (totalmente libre de cloro) se buscaron agentes blanqueadores que reemplacen el uso de cloro y sus derivados. Ya se conocía el oxígeno y el peróxido de hidrógeno, pero para obtener eficiencias similares a las cloradas se buscaron otros, lo que llevó al uso del ozono.

Este es un gas fuertemente electro negativo que reacciona con la mayoría de los grupos químicos de la lignina residual, en cambio el oxígeno y el peróxido de hidrógeno no (García Hortal et al., 2008).

Se le asignó la letra Z en las secuencias de blanqueo. La función del ozono es oxidar, blanquear y solubilizar la lignina. Es efectivo y genera efluentes exentos de cloruros para recuperación. En contrapartida, este agente debe ser generado in situ, con

costos elevados de producción. A esto se suma que degrada la pasta y puede presentar variaciones en el blanqueo.

Un factor importante a considerar es la consistencia de la pulpa. Debido a su tendencia a reaccionar con hidratos de carbono, el ozono genera una importante reducción de la viscosidad de la pasta, por lo tanto, también su selectividad. Este problema en la selectividad dificulta su aplicación en el blanqueo TCF al obtener pastas con propiedades finales inferiores a las demandadas por el mercado.

2.2.3.7. Tratamiento de extracción alcalina

La nomenclatura empleada para designar este tratamiento es la letra E. En la mayoría de los reactivos de blanqueo utilizados para las pastas químicas encontramos agentes que generan grupos ácidos en la lignina residual. El tratamiento de extracción alcalina es para eliminar los productos de degradación de la lignina, ácidos insolubles en agua.

Se puede resumir que la funciones son las de hidrolizar las cloroligninas y solubilizar la lignina. Es un tratamiento efectivo y económico, si bien tiene la consecuencia no deseada de que oscurece la pasta (García Hortal et al., 2008).

Para la extracción alcalina se usa la soda cáustica (NaOH). Las reacciones que tienen lugar son

- Disolución y eliminación de la lignina clorada.
- Eliminación de hemicelulosa de la fibra.
- Saponificación de los ácidos grasos existentes en la pasta.
- Degradación de la longitud de cadena de los polisacáridos de la fibra.

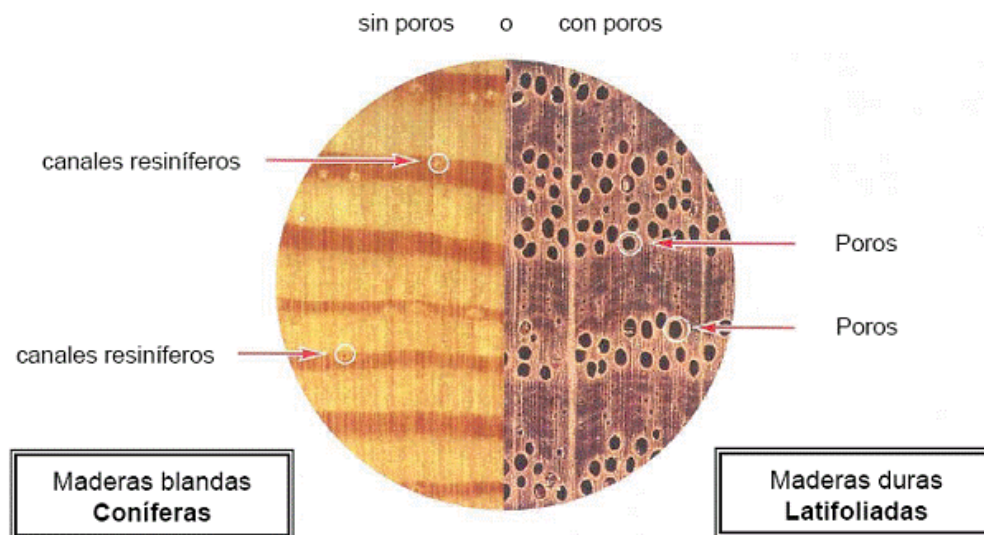
Actualmente la etapa de extracción alcalina (E) puede ser realizada sola; reforzada con oxígeno (EO) o reforzada con oxígeno y peróxido de hidrógeno (EOP).

2.3. ANTECEDENTES

2.3.1. Características de latifoliadas

Los árboles de tipo latifoliadas se diferencian fácilmente de las coníferas, pues las primeras tienen estructuras internas más complejas y especializadas (vasos, fibras, parénquima, taninos, etc.) que las segundas.

Ilustración 7. Corte transversal conífera vs. latifoliada



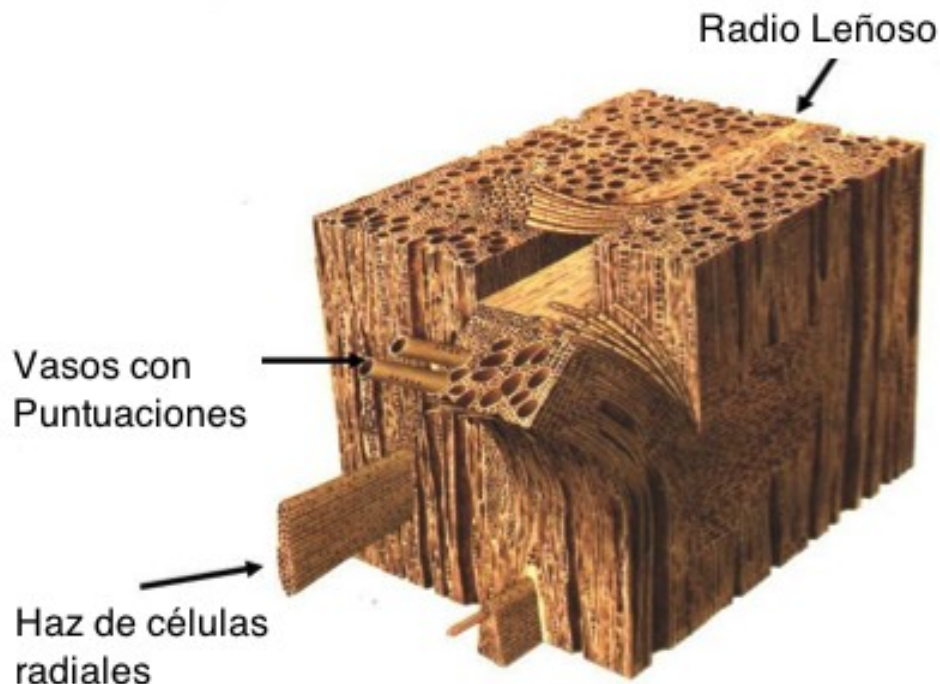
Fuente: Mantero (2011)

Como se puede observar en la ilustración que antecede, y de acuerdo a los cursos dictados en facultad (Mantero, 2011), el leño de latifoliadas es heterogéneo con respecto al de las coníferas. Los elementos estructurales que encontramos en latifoliadas son los siguientes

- Vasos (es la principal diferencia con respecto a coníferas, visualizados como poros en un corte transversal).
- Parénquima axial (se encuentra en mayor proporción que en coníferas).
- Fibras (presentes únicamente en latifoliadas, coníferas tienen fibrotraquéidas).
- Parénquima radial o radios.
- Caracteres anatómicos especiales.

A continuación se incluye una ilustración que muestra las partes anatómicas encontradas en las latifoliadas.

Ilustración 8. Aspecto tridimensional de la madera de latifoliadas



Fuente: Mantero (2011)

Normalmente el papel fabricado con latifoliadas tiene menor resistencia que el fabricado con coníferas. Esto se debe a que las células del cámbium son de menor tamaño y generan elementos de menor dimensión.

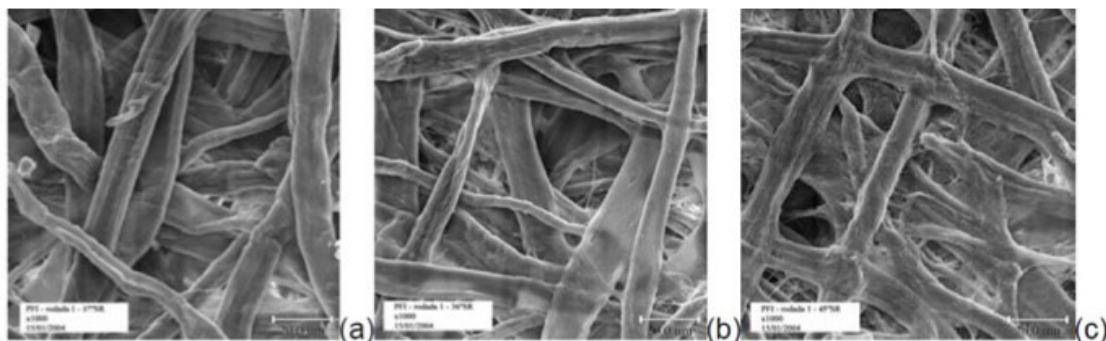
2.3.2. Propiedades físico-mecánicas del papel con pulpa blanqueada de latifoliadas

Son llamadas maderas de fibra corta al ser estas menores a 2 mm y permiten con mayor facilidad la fibrilación. Con esto se logra un mayor número de fibras, finos y partículas. Por lo tanto, el papel formado a partir de pasta de fibra corta presenta mejor capacidad de refinado al requerir menor número de revoluciones para obtener grados de refinados similares (Universitat de Girona, 2003).

Por otro lado, se considera que las pulpas blanqueadas presentan mayor facilidad al momento de refinar que las pastas crudas.

La resistencia que ofrece la fibra al pasaje de agua se mide con un aparato Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$). En la ilustración 9 se puede observar un aumento en la densidad a medida que aumenta el valor $^{\circ}\text{SR}$, al ser refinadas en el molino PFI. La mayor densidad es resultado del incremento en el área de enlace de las fibras.

Ilustración 9. Micrografías de fibras de celulosa de *Eucalyptus* blanqueadas



Sin refinar a 17 °SR;

b) refinadas a 36 °SR;

c) refinadas a 45 °SR

Fuente: Yasumura (2004)

Para su verificación se pueden analizar los resultados presentados por Meersman (1991) quien usando el instrumento Canadian Standard Freeness (CSF), mide la resistencia de las fibras al pasaje del agua.

Cuadro 2. Respuesta de la densidad a diferentes grados de refino

CSF (ml)	608	585	547	437	328
Densidad (g/cc)	0,512	0,528	0,551	0,6	0,643

Fuente: adaptado de Meersman (1991)

Ensayos realizados por Carrau y Oribe (2000), Crosa y Quagliotti (2004) para la fibra corta blanqueada, muestran que a medida que aumenta el grado de refinación, las propiedades físicas del papel se ven afectadas. Como se puede observar en las siguientes tablas, las propiedades tracción y reventamiento (estallido) aumentan, sin embargo, para el índice de desgarrado su conducta es del tipo función cuadrática. Es decir, a medida que aumenta el grado de refinación, aumentará el índice de desgarrado hasta cierto punto, luego de pasado cierto punto de refinación, el valor de índice de desgarrado descenderá.

Cuadro 3. Propiedades físico-mecánicas para diferentes especies de *Eucalyptus*

Propiedades físico mecánicas	<i>E. globulus</i>		<i>E. maidenii</i>		<i>E. bicostata</i>	
°SR	28	35	25	34	226	32
índice de estallido (kPa.m ² /g)	4,21	5,25	4,13	5,35	44,11	4,77
índice de desgarró (mNm ² /g)	10,19	10,21	10,24	10,79	88,75	10,44

Fuente: adaptado de Carrau y Oribe (2000)

Cuadro 4. Propiedades físico-mecánicas para diferentes especies de *Eucalyptus*

Propiedades físico mecánicas	<i>E. grandis</i>			<i>E. maidenii</i>		
°SR	21	25	36	18	26	34
índice de tracción (Nm/g)	61,64	83,58	98,33	48,34	83,7	95,99
índice de estallido (kPa.m ² /g)	4,39	6,48	8,2	3,07	5,92	7,3
índice de desgarró (mNm ² /g)	9,41	9,08	8,62	8,63	10,07	9,84

Fuente: adaptado de Crosa y Quagliotti (2004)

Según Repetti (1992), la disminución de la resistencia al desgarró, a medida que se aumenta el grado de refinación, es producto del corte de las fibras al refinar, causando un aumento en el porcentaje de finos en la pasta.

Para la propiedad de tracción, según Colodette et al. (2005), los principales factores que inciden son la resistencia individual de las fibras, la longitud de la fibra, la formación y la estructura de la hoja.

2.3.3. Parámetros evaluados en la pasta blanqueada

Los papeles existentes en el mercado son fabricados según el uso que se les vaya a dar. Según las materias primas fibrosas y productos químicos requeridos para su elaboración, pueden ser elaborados a partir de pulpa de celulosa y/o de papel reciclado. Para la producción de papel existen estándares para aceptar la pulpa según sea el destino final.

Las pastas para producir papel tissue y de impresión de alta calidad deben cumplir con un determinado nivel de blancura o grado blanco. La blancura indica la capacidad de la pasta para reflejar la luz monocromática (medida del factor de reflectancia difusa en el azul, según norma ISO 2470), comparada a la correspondiente al óxido de magnesio (98-99 % de reflectancia absoluta, García Hortal et al., 2008).

Se han desarrollado dos procedimientos estándar para medir la blancura. Uno es por método TAPPI o GE y el más común elaborado y desarrollado por ISO.

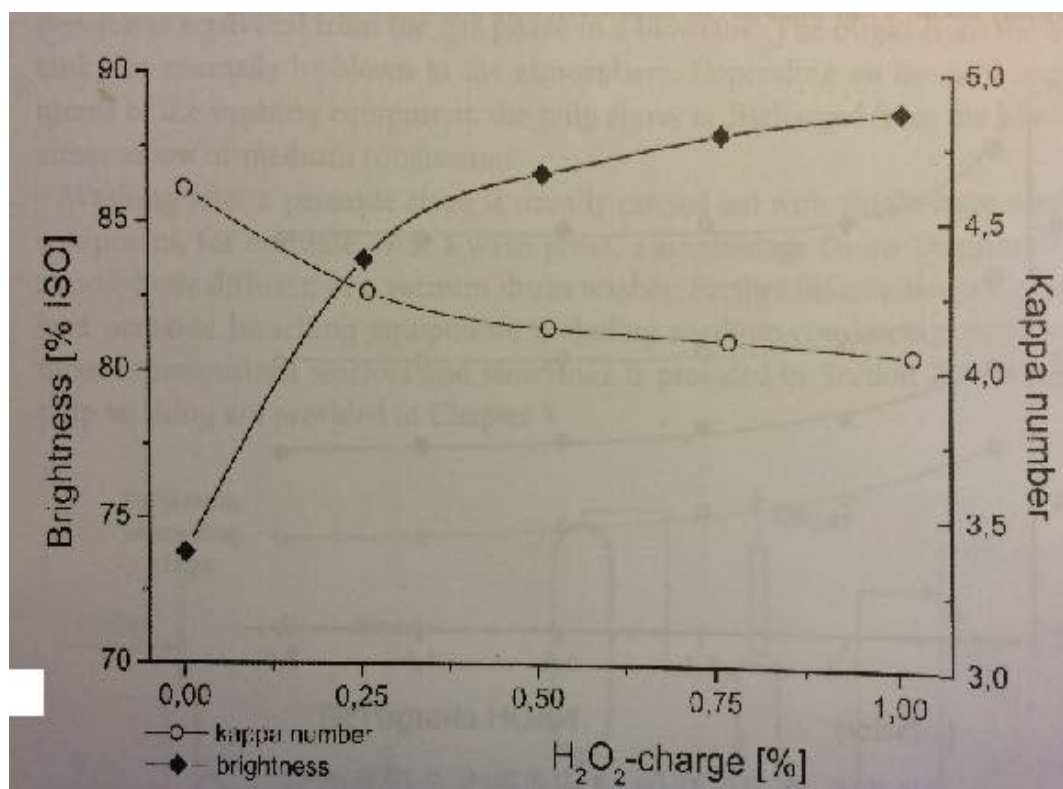
Para pastas con destino a fabricación de papel tissue se esperan valores de blancura entre 87-90 % ISO y para papel de impresión de alta calidad 91- 92 % o mayor (Colodette et al., 2005).

Los estudios de García Hortal et al. (2008) indican que existen varios grados de blancura para las pastas crudas, 15-30 % ISO las pastas alcalinas (Kraft), 40-50 % las pastas semiquímicas, 50-60 % las mecánicas clásicas. Por medio del blanqueo se llega a los valores deseados para papel de impresión y tissue.

Para el blanqueo de pulpa Kraft, en general en la extracción alcalina (E) que viene luego de una etapa con dióxido de cloro (D), se realiza con oxígeno y peróxido de hidrógeno (Sixta et al., 2006), por lo que su nomenclatura sería EOP.

Las siguientes gráficas, que provienen de Sixta et al. (2006), permiten analizar y valorar los beneficios del uso del peróxido de hidrógeno durante el blanqueo de la pulpa. El uso del peróxido se ve incentivado ya que al usar solo oxígeno en concentraciones normales (0,3-0,4 %) se limita la eficiencia de la etapa E. El oxígeno no puede usarse en menores concentraciones, ya que se consume muy rápido y aumentar su concentración podría afectar el flujo de la pulpa en la torre del blanqueo.

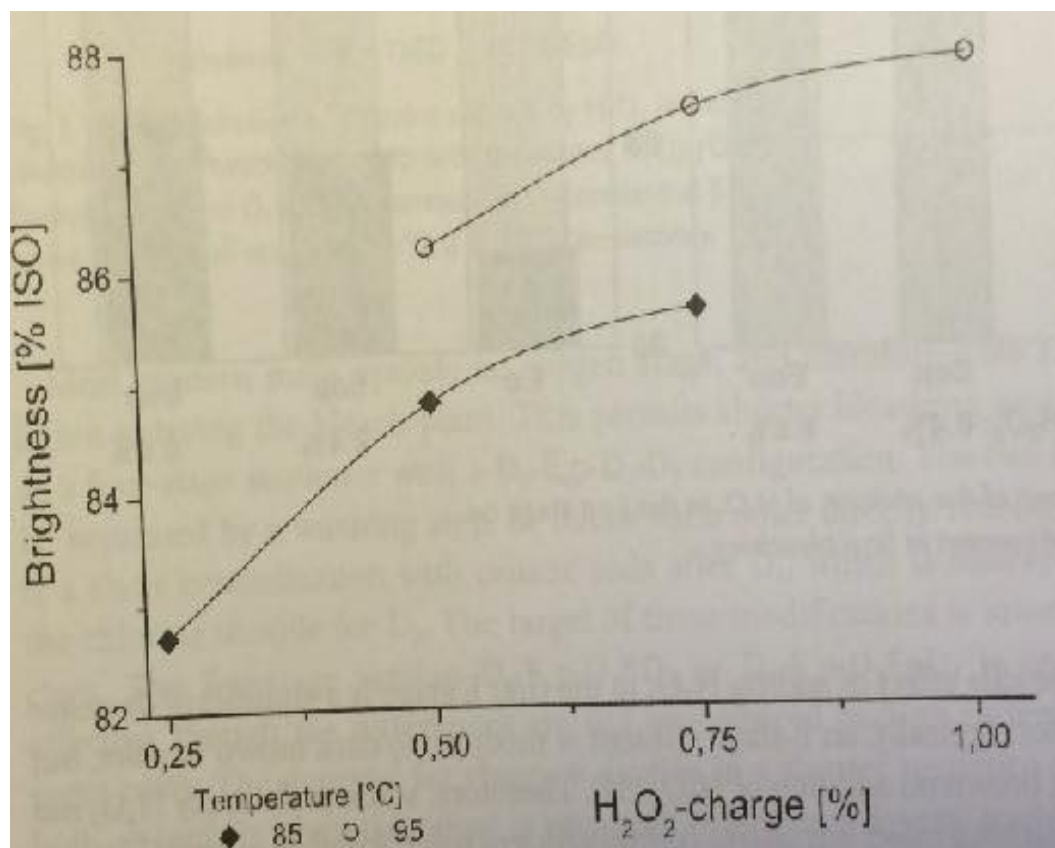
Gráfica 4. Impacto en la adición de peróxido de hidrógeno a una etapa E en el blanqueo de pulpa Kraft de Eucalyptus deslignificada (preblanqueo) con oxígeno y primer etapa de blanqueo D0 a 50 °C con un factor Kappa 0,2



Fuente: Sixta et al. (2006)

Como puede observarse, los saltos en blancura ISO son importantes hasta la concentración de 0,5 % de peróxido de hidrógeno. Luego de eso, se requiere aumentar la temperatura a 95 °C para que siga haciendo efecto. Si sube la concentración, como se observa en la gráfica 4, sin subir la temperatura, la mejora no es significativa. Esto se debe a que los lugares de fácil oxidación son limitados, por lo que se requiere una mayor temperatura para la activación de estos sitios (Sixta et al., 2006).

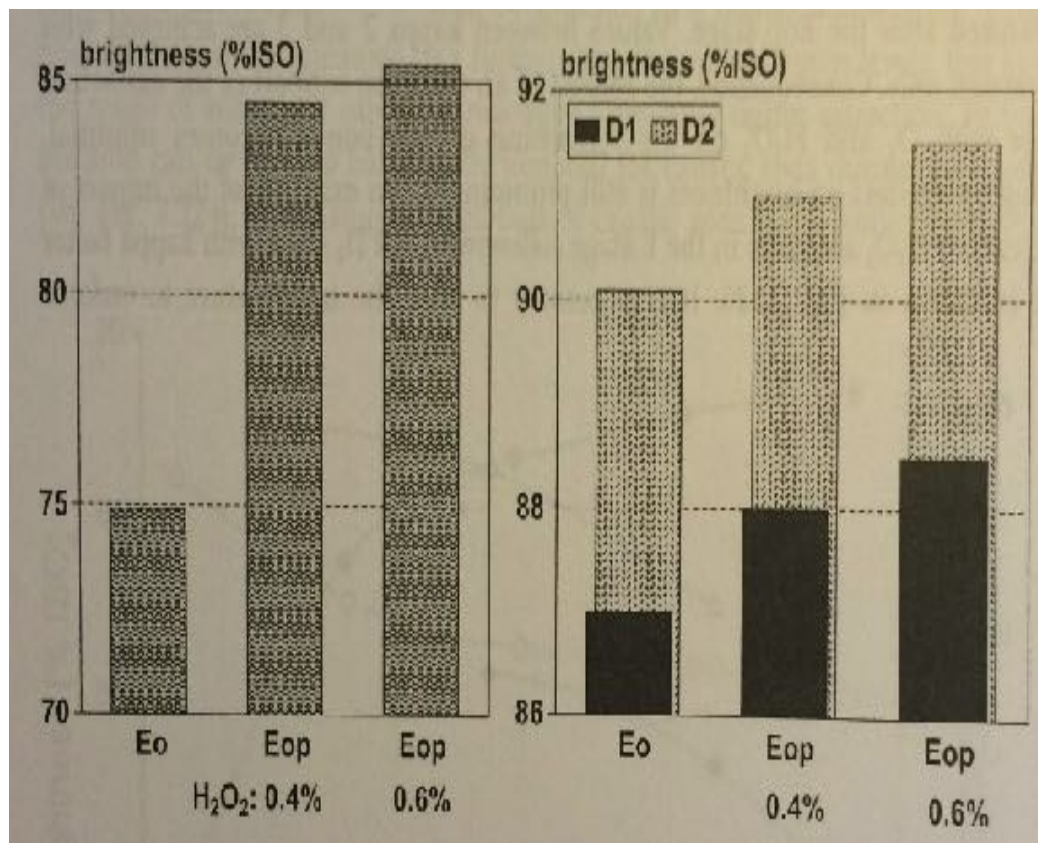
Gráfica 5. Impacto en la blancura de una deslignificación intensiva por medio de una etapa D0 caliente, seguida por extracción alcalina (E) con peróxido de hidrógeno



Fuente: Sixta et al. (2006)

En la figura que sigue se puede observar que el aumento de blancura entre una etapa EO y una EOP por el agregado de peróxido de hidrógeno aumenta hasta casi 10 puntos. Aplicadas las etapas EO y EOP, luego de una etapa D₁ y D₂, observamos una mejora de 1 punto.

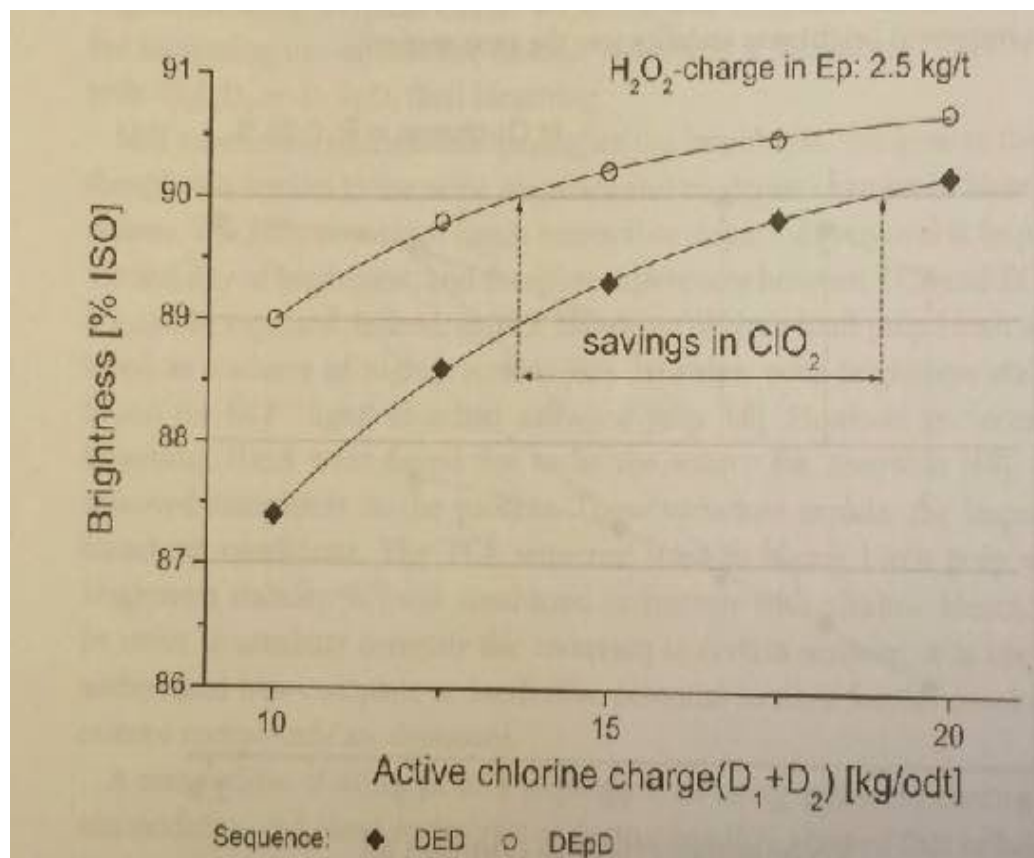
Gráfica 6. Impacto de la adición de peróxido de hidrógeno a la etapa EOP en el desarrollo de la blancura final



Fuente: Sixta et al. (2006)

Como se puede observar en la gráfica 7, el empleo de peróxido en la etapa E genera mejores valores de blancura con menor carga de cloro activo. La secuencia DED requiere mayor cloro activo para obtener los mismos valores de blancura que la secuencia DEpD. Esto resulta en un ahorro en la cantidad de cloro empleado y menor contaminación ambiental. Se puede apreciar en la gráfica 7 donde se comparan diferentes etapas de blanqueo y nivel de blancura obtenidos según la carga total de cloro activo.

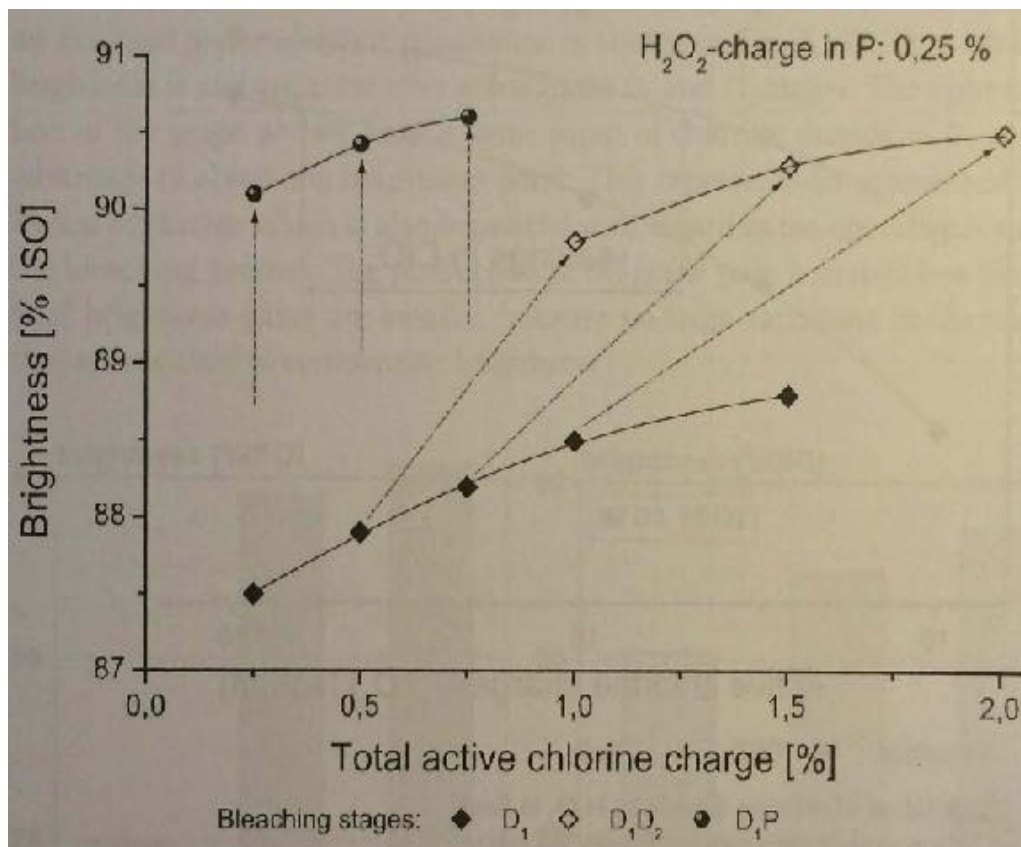
Gráfica 7. Sustitución del dióxido de cloro por peróxido de hidrógeno en el blanqueo final de pulpas Kraft de maderas blandas con las etapas D1E(p)D2



Fuente: Sixta et al. (2006)

En la siguiente gráfica muestra que el blanqueo en etapa D1 no logra niveles de blancura como la secuencia D_1D_2 ni D_1P . Sin embargo, obtener niveles de blancura similares entre D_1D_2 y D_1P requiere que la primera secuencia (D_1D_2) emplee mayores cantidades totales de cloro activo.

Gráfica 8. Sustitución de la etapa final D por la etapa final P en la secuencia D0EOPD1D2 en pulpa Kraft de Eucalyptus deslignificada con oxígeno



Fuente: Sixta et al. (2006)

2.3.4. Propiedades evaluadas durante el blanqueo

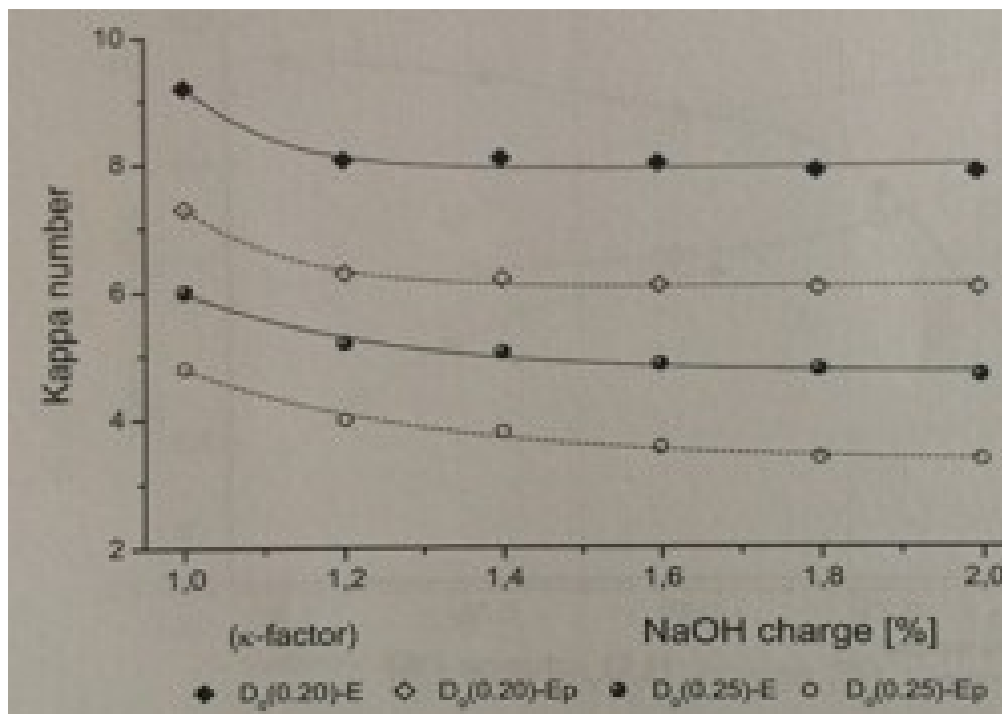
2.3.4.1. Número Kappa

Según la organización TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry), se define al número Kappa como el volumen (en ml) de permanganato de potasio 0,1 Normal consumido por 1g de pulpa seca. Los resultados se corrigen para ser equivalentes a un consumo de permanganato del 50 % (T 236 om-06, TAPPI, 2006b).

Esto se aplica para la determinación de la blanqueabilidad o grado de deslignificación de las pulpas. Puede usarse para todos los tipos y grados de pulpas químicas y semiquímicas, no blanqueadas y semiblanqueadas, obtenidas hasta un rendimiento por debajo del 70 % (T 236 om-06, TAPPI, 2006b).

En la siguiente figura elaborada por Sixta et al. (2006) se puede observar el efecto sobre el número Kappa al añadir peróxido de hidrógeno en la etapa E.

Gráfica 9. Impacto del agregado de soda cáustica en cantidades crecientes en la etapa de extracción, luego de la etapa D0; pulpa Kraft de maderas blandas



Fuente: Sixta et al. (2006)

El factor Kappa es el multiplicador para el número Kappa y así se puede calcular el cloro activo en la etapa D₀. Las condiciones son: etapa D₀ a 50 °C, 1 h; etapa E(p) 0,5 % de H₂O₂, 75 °C, 1,5 h y ambos a un 10 % de consistencia.

De esta gráfica se concluye que existe un potencial para reducir la cantidad de lignina residual al agregar oxidantes. La oxidación de estructuras quinoides mejora la solubilidad de la lignina. El agregado en mayor cantidad de soda cáustica tiene un efecto limitado en la remoción de lignina. En vez de ello, es preferible usar cantidades de peróxido de hidrógeno moderadas, el cual aumenta la blancura y baja el número Kappa en maderas blandas. Sin embargo, para maderas duras como el eucalipto la disminución del número Kappa es menos pronunciada, ya que ni el oxígeno ni el peróxido de hidrógeno pueden degradar los ácidos hexaneurónicos (HexA). Esto se puede observar en la gráfica 6 precedente.

Para lograr valores Kappa entre 2 y 3 en maderas duras es necesario el uso de altas temperaturas (> 90 °C) en la etapa D₀, lo que permite, además de una deslignificación, una hidrólisis, que lo lleva a destruir los HexA.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se presentan los materiales empleados durante los ensayos realizados para la tesis. Esto incluye los métodos analíticos y los equipos usados en laboratorio.

3.1. MATERIA PRIMA

Como materia prima se utilizó pulpa preblanqueada de *Eucalyptus* proveniente de la planta UPM ubicada en la ciudad de Fray Bentos, departamento de Río Negro.

3.2. SECUENCIA DE TAREAS REALIZADAS

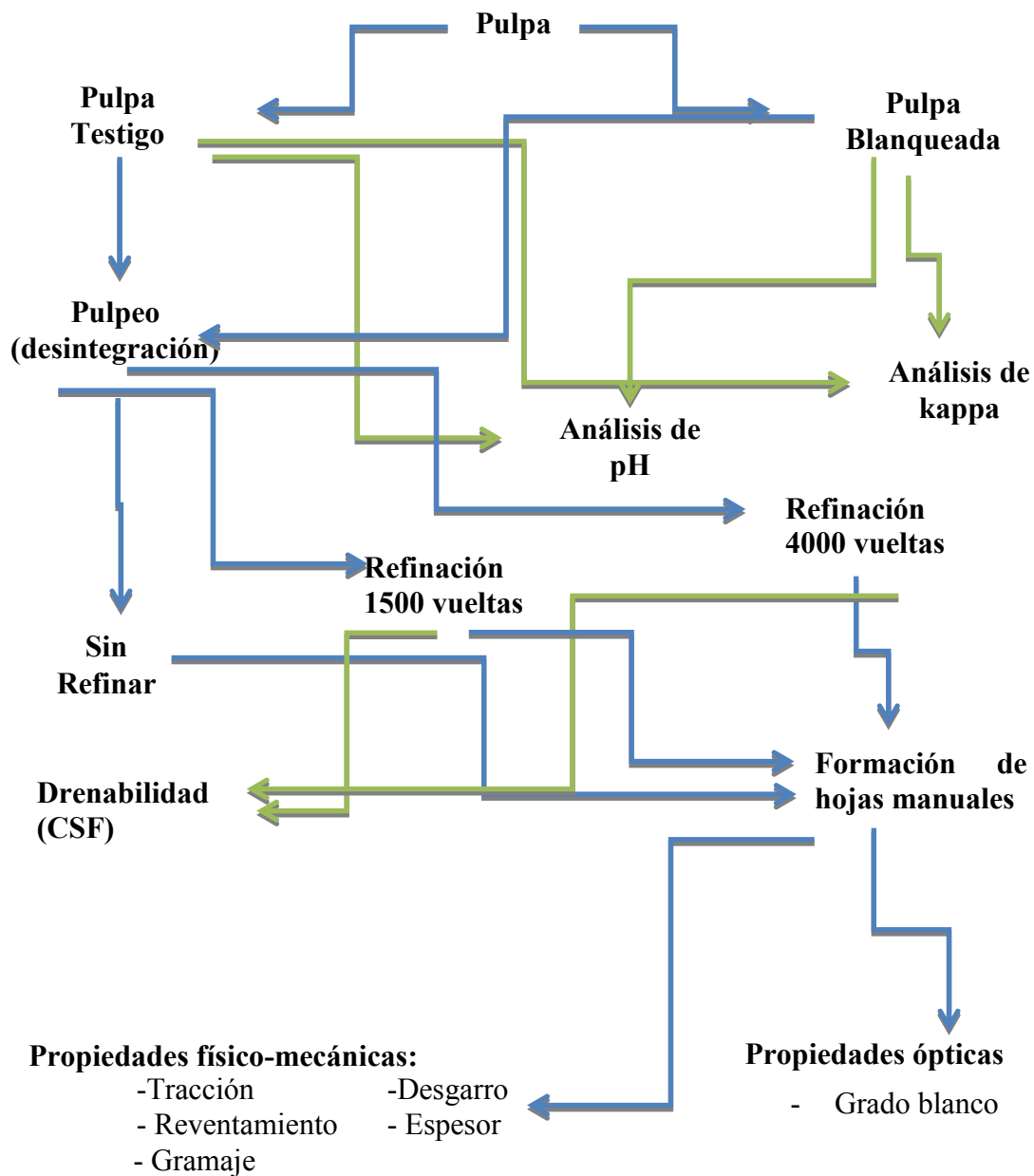
Las tareas se realizaron siguiendo un orden determinado. Se puede resumir en el análisis de pulpa preblanqueada sin tratar y otras tratadas con diferentes agentes.

Los ensayos son de dos tipos: físicos y químicos. Primero se realizaron todos los ensayos a la pulpa testigo y luego a la pulpa tratada, con esta última se realizó una preselección según los ensayos de análisis Kappa, pH y grado blanco.

A partir del grado blanco se seleccionaron los mejores tratamientos para realizar un análisis completo y así poder comparar mejor los resultados entre ellos y el testigo.

Se presenta a continuación la secuencia analítica de trabajo.

Ilustración 10. Secuencia analítica de trabajo



3.3. CONSISTENCIA

3.3.1. Contenido de humedad de la pulpa

Siguiendo la norma TAPPI 412, los ensayos deben ser realizados con 30 gramos de pulpa seca, por lo tanto es necesario determinar el contenido de humedad de la muestra. Para ello, se pesan 50 gramos de la pulpa original que se usará para los ensayos y se dejan secar en una estufa con circulación de aire forzado a 105 °C, durante 24 horas, hasta obtener un peso constante.

Otro método sería empleando un rapid dryer, consiste en colocar un peso de 10 gramos de la pulpa original sobre un filtro de papel a secar dentro del rapid dryer, el cual debe estar a una temperatura de 170 °C, durante 45 minutos. Inmediatamente se pesa para registrar su peso en seco.

Cualquiera sea el método empleado se debe realizar por duplicado. Una vez obtenido el peso seco y húmedo se puede calcular cuanta pulpa se requiere para obtener 30 gramos de pulpa seca aplicando una regla de tres.

Ilustración 11. Fotografía de un rapid dryer



3.4. BLANQUEO DE LA PULPA

Para dicha tarea se utilizó una pileta con agitador y calentador de agua regulable, agentes químicos (NaOH , H_2O_2 , H_2SO_4), probetas, bolsas plásticas, tapabocas, anteojos de protección, guantes de goma, termómetro y cronómetro.

Previo a realizar el ensayo se deben preparar los agentes blanqueadores y su valoración correspondiente. Una vez realizado esto, se procede a agregar 50 gramos de pulpa seca original en una bolsa y se lleva a una consistencia del 10 % entre agua ablandada y agente químico a emplear. Para ello, primero se agregan 200 gramos de agua ablandada junto con la pulpa y se la coloca en la pileta a calentar por 10 minutos, luego se coloca el resto del agua ablandada y químicos. Pasados los 10 minutos, se agrega el resto de la preparación en la pileta a la temperatura deseada y cada 20 minutos se mezcla el contenido de la bolsa durante el tiempo que dure la reacción, según lo determinado. Se recomienda usar doble bolsa al realizar la reacción como precaución de roturas de estas y así evitar la alteración del resultado.

Luego de finalizada cada reacción, se extrae el líquido con el fin de medir el pH. En el caso de combinaciones que requerían ser llevadas a cabo en dos etapas, el pH fue analizado al finalizar cada etapa.

Ilustración 12. Fotos de químicos a emplear en blanqueo



Ilustración 13. Fotografía de la pileta con calentador de agua y agitador

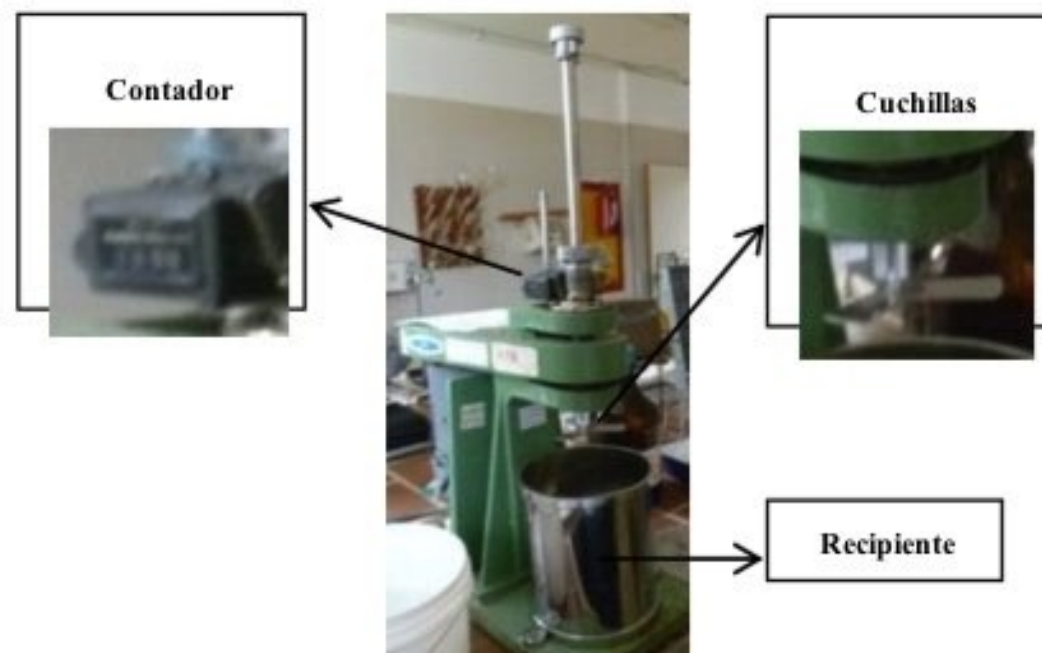


3.5. PULPEO (DESINTEGRACIÓN DE LA PULPA)

Se define de esta forma al proceso mecánico por el cual la pulpa es desintegrada en una solución sin afectar su estructura.

El “pulper”, también llamado desintegrador, tiene un aspecto similar a una batidora. Sus principales elementos son cuchillas dispuestas en forma horizontal, contador de vueltas y un recipiente metálico con tapa que evita que el contenido se salga. Este recipiente cuenta además con unas guías espiraladas en su pared interior que ayudan a lograr una desintegración más homogénea. La capacidad del recipiente está pensada para contener 2000 ml de mezcla sin que se produzcan pérdidas durante la desintegración. El “pulper” gira a 3000 rpm.

Ilustración 14. Foto del “pulper” usado en el laboratorio del LATU



3.5.1. Metodología

Durante un mínimo de 4 horas se debe hidratar unos 30 gramos secos de la pulpa original. Transcurrido ese tiempo, se agrega la pulpa hidratada en el recipiente del “pulper” y se completan con agua blanda los 2000 ml.

Según la norma UNIT-ISO 5269-1:94, la pasta de *Eucalyptus* debe ser pulpeada durante 3 minutos y 20 segundos para llegar a las 10000 revoluciones. Si nos guiamos por el “pulper” utilizado serían unas 400 vueltas del lector.

Una vez finalizado este proceso la solución es apta para ser refinada o para la elaboración de hojas sin refinar.

3.6. REFINACIÓN

Se define de esta forma al proceso de “peinar” las fibras de la pulpa, ya que consiste en frotar las fibras entre sí y contra unos discos metálicos, logrando que las fibras dentro de la pulpa se rompan parcialmente y se formen estructuras similares a los pelos, los cuales crearán los puentes de hidrógeno y darán mayor resistencia al papel.

La refinación se define como la acción mecánica aplicada entre dos superficies paralelas, bajo una fuerza constante e igual dirección, pero con velocidades diferentes una de la otra (Crosa y Quagliotti, 2004).

En función del grado de refinación podremos elaborar las curvas de refinación. Estas curvas permitirán analizar las variaciones que sufren las propiedades de la pulpa según el grado de refinación alcanzado.

La refinación de la pulpa se realiza utilizando un refinador (configuración PFI) del laboratorio. Este equipo está compuesto por un recipiente de acero inoxidable con forma cilíndrica de 250 mm de diámetro (cara interna) en la cual se coloca la pulpa. Sus paredes son lisas y es movido por un motor eléctrico con una potencia de 375 w que genera una velocidad de giro de 710 rpm.

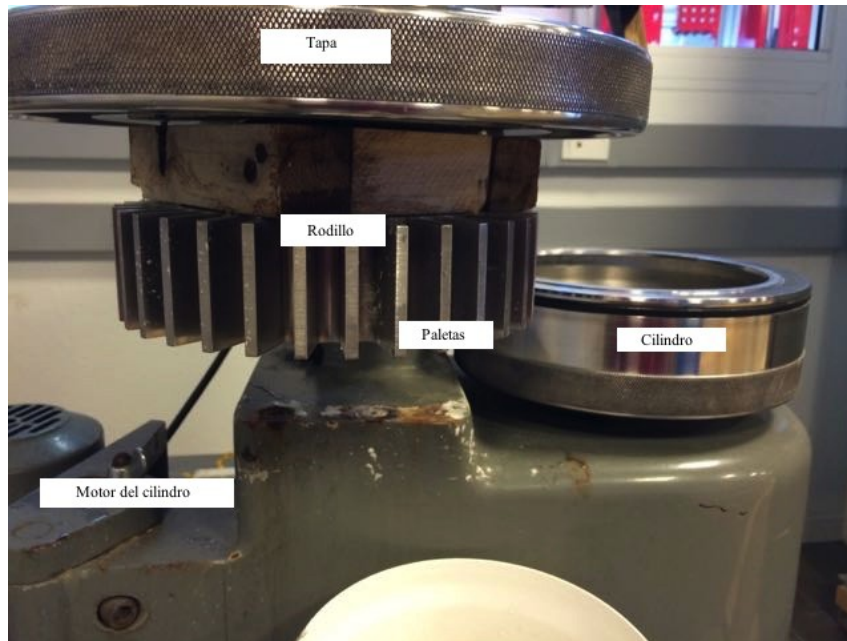
Encima de esto se encuentra el rodillo de acero inoxidable de 200 mm de diámetro. El rodillo cuenta con 33 paletas cada una de 50 mm de alto y 5 mm de ancho, distribuidas de forma uniforme que sobresalen 30 mm del centro del rodillo. La cara exterior de las paletas (50 mm x 5 mm) son las que entraran en contacto principalmente con la pulpa. El rodillo es movido por un motor eléctrico de 750 w generando una velocidad de giro de 1460 rpm.

El refinador viene con un indicador de cuenta vueltas del rodillo y una palanca. Esta última ubicada en la parte superior, genera una presión de $3,4 \text{ kg/cm}^2$ al ser accionada.

Tanto el rodillo como la carcasa giran sobre ejes verticales independientes en igual dirección, pero a velocidades diferentes (el rodillo casi al doble de velocidad que el cilindro) generando el “peinado” de las fibras.

Ilustración 15. Fotos del refinador PFI





3.6.1. Metodología

Siguiendo la norma TAPPI 248 sp-08, la refinación debe ser realizada usando 30 gramos de pulpa seca original. Previo a usarla, esta debe ser hidratada por un lapso de entre 4 y 24 horas para luego poder diluirla en 2 litros de agua blanda y realizar su posterior desintegración en el “pulper”. Como resultado se obtendrá una solución que se usará como materia prima en la elaboración de hojas manuales.

Como primero se va a refinar, se debe formar una hoja manual con un 10 % de consistencia siguiendo la norma. Para lograr esto, en el formador de hojas se vierte todo el contenido de la solución y se forma una hoja gruesa a la cual comúnmente se le dice “torta”. Esta, una vez formada, debe ser pesada y debe ser llevada a un peso de 300 gramos para cumplir con la consistencia del 10 %. Si hay peso en exceso, se debe esperar a que escurra el agua dejándola reposar en el formador de hojas. En cambio si falta peso, se le agrega con mucha precaución agua ablandada hasta llegar a los 300 gramos.

Una vez obtenida, la torta se esparce solo en la cara interna de la pared del cilindro de forma uniforme, cubriendo toda la superficie metálica de la pared. Posteriormente se procede a colocar el rodillo dentro del cilindro y a ajustar la tapa de seguridad.

Luego de ajustada la tapa se enciende el rodillo y el cilindro. Se esperan unas 30 vueltas para que ambos lleguen a la velocidad de trabajo, además, este tiempo que llevan las 30 vueltas permite una distribución más homogénea de la pulpa ubicada en la pared del cilindro. Al llegar a la vuelta 31 en el contador, se debe accionar la palanca

que ejerce presión entre el rodillo y el cilindro, iniciando así la refinación. La lectura del contador de vueltas comienza a partir del momento que la palanca está totalmente en posición de refinación.

Para esta tesis, se refinó a 1500 vueltas y 4000 vueltas, para todas las pulpas analizadas, sean sin blanquear o blanqueadas con diferentes químicos, con el fin de lograr las curvas de refinación para cada situación.

Una vez cumplidas las vueltas necesarias para los ensayos planificados, se debe primero desactivar la palanca que ejerce presión y luego apagar el rodillo y cilindro. Esperar a que ambos elementos dejen de girar, luego remover la tapa de seguridad y elevar el rodillo. Este al tener un brazo móvil permite desplazarlo a una posición cómoda y remover la pulpa que quedo adherida a las paredes así como aquella que quedó en el cilindro.

La pulpa refinada hay que volver a desintegrarla usando el “pulper” para luego llevar la mezcla a 10.000 ml para poder realizar los ensayos de drenabilidad y la formación de hojas manuales.

3.7. DRENABILIDAD

Este proceso está diseñado para cuantificar el ritmo al cual la pulpa diluida en suspensión es drenada (3 gramos de pulpa en 1 litro de agua), es decir, se mide el flujo de velocidad con la que el agua atraviesa al formarse una capa sobre una malla. Se aplica luego de que la pulpa haya sido blanqueada (o no), refinada y pulpeada.

Para realizar dichos análisis se utilizó el instrumento Canadian Standard Freeness Tester. Este mide la resistencia que ofrece la pulpa según el grado de refino al pasaje del agua. Dicha resistencia será mayor a niveles mayores de refinación.

El uso de este procedimiento es con el fin de poder controlar el grado de refinación en la producción de pulpa (química o mecánica) ya que como mencionamos anteriormente las propiedades físico-mecánicas se ven afectadas por este.

A continuación se presenta el instrumento utilizado en el LATU con sus correspondientes partes.

Ilustración 16. Esquema de modelo nuevo, prueba para análisis de drenabilidad según norma TAPPI 227

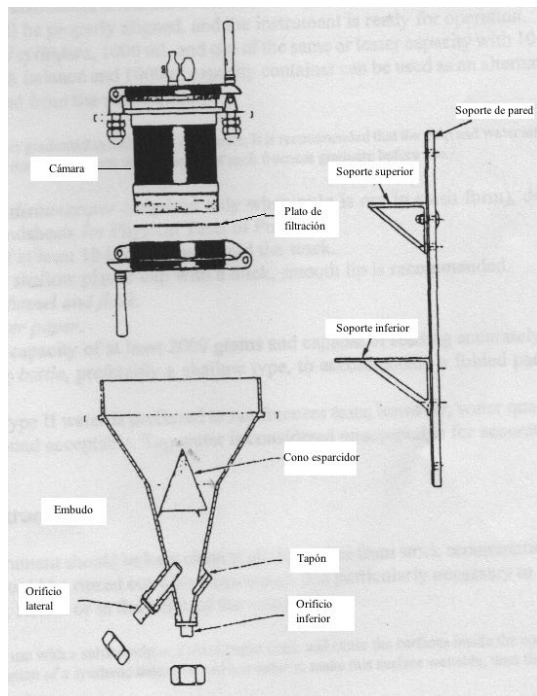


Ilustración 17. Foto del equipo para drenabilidad empleado en el LATU



3.7.1. Metodología de empleo

3.7.1.1. Calibración

Previo a su uso para la medición, el equipo debe ser calibrado. Dado que una calibración real debería hacerse comparando con otro instrumento de iguales características —que no se dispone— se opta por realizar un control rápido y sencillo para así poder evaluar su buen funcionamiento.

Para ello se realiza un control de flujo de agua o prueba del pasaje del agua, consiste en utilizar agua destilada o desionizada a 20 °C como fuente a evaluar, se mide cuánto de esta se recoge por el orificio lateral, siguiendo los procedimientos de medición. La cantidad recogida debería ser idéntica a la indicada por el manual del instrumento. La mayoría de los instrumentos indican valores entre 880 ml y 890 ml a recolectar por el orificio lateral (TAPPI, 2009).

3.7.1.2. Muestreo

Se realizaron 2 muestreos por grupo, así como sus grados de refinación.

Antes de proceder al uso del instrumento calibrado, se debe trabajar con una solución a 20 °C. Esto es importante, ya que al final de la realización de los ensayos estos deberán ser corregidos y se deberá ajustar el valor si no se logró trabajar con esa temperatura.

Una vez que la pulpa fue refinada y pulpeada, según los procedimientos de la norma TAPPI T227 om-09, utilizando los equipos mencionados anteriormente, se continúa con la preparación del instrumento, limpiándolo con agua destilada y en el siguiente orden.

- Cerrar la tapa inferior de la cámara cilíndrica con su correspondiente palanca, como se muestra en la ilustración 17.
- Dejar abierta la tapa superior, así como su válvula de aire.
- Colocar el recipiente colector graduado de 1 ml o 5 ml para juntar el agua proveniente del orificio lateral.
- Mezclar la solución de pulpa previo a coleccionar la muestra de 1 litro.
- Colectar 1 litro de la solución a analizar.
- Verterlo cuidadosamente en la cámara cilíndrica, tratar de que sea lo más próximo posible a 1 litro, mezclar y tomar su temperatura.
- Cerrar su tapa superior, así como la válvula de aire.
- Abrir la tapa inferior.
- Pasados 5 segundos, abrir la válvula de aire y esperar a que todo el líquido haya atravesado la malla.

- Registrar el agua recolectada proveniente del orificio lateral y remover toda la pulpa dentro de la cámara cilíndrica para su análisis de consistencia.
- Repetir el procedimiento con otra toma de 1 litro.

Luego de obtenidos los datos de temperatura de la solución, al momento de realizar el ensayo, consistencia de la pulpa y agua recogida, se procede a ajustar los valores según las tablas que presenta la norma TAPPI 227 om-09. En las tablas se calculará cuántos puntos de drenabilidad hay que restar o sumar según la temperatura y/o consistencia.

3.8. ANÁLISIS KAPPA

Esta metodología se aplica para determinar la dureza relativa, capacidad de blanqueo o grado de deslignificación de la pulpa. Se puede usar para todos los grados de procesos.

El número Kappa se define como el volumen (en ml) de una solución de permanganato de potasio 0,1 Normal, consumido por 1 gramo de pulpa libre de humedad, siguiendo las normas TAPPI 236 om-06.

3.8.1. Materiales y reactivos empleados

Los materiales a emplear son los siguientes

- Un agitador de paletas, un agitador de paletas no corrosivo (se usó un mezclador magnético en su lugar).
- El desintegrador pulpa (se usa el anteriormente mencionado).
- Pileta para calentar (tipo baño maría) y mantener las solución a temperatura constante.
- Balanza de precisión, 2 pipetas de 100 ml, bureta de 50 ml graduada al 0,1 ml, vasos de bohemia de capacidad de 2 litros, cronómetro, vasos de bohemia de 250 ml.

Los reactivos que se usaron son: una solución de permanganato de potasio 0,1 normal; una solución de tiosulfato de sodio 0,2 normal; una solución de yoduro de potasio 1 normal; ácido sulfúrico 4 normal, una solución de almidón 0,2 %.

3.8.2. Metodología para valoración con muestra de celulosa

Se pesan en una balanza analítica 12 gramos (suponiendo que la consistencia sea 0,3 gramos de la pulpa). El contenido es luego vertido en un vaso de bohemia de 1 litro, a esos 12 gramos se agregan 600 ml de agua destilada. Esta pulpa hidratada se pone en el desintegrador por 400 vueltas (3 minutos, 20 segundos). Para evitar el

salpicado de las paletas del desintegrador, se le ponen dos tapas con un agujero en el centro (donde pasa el eje de las paletas), uno de ellos es de nylon y forma cónica que permite que el contenido, si salpica, vuelva a caer al centro del vaso y otro de metal por encima del nylon y separando este del exterior.

Una vez finalizada la desintegración se procede a limpiar todos los restos de pulpa que queden adheridos en las paletas y el eje del desintegrador usando unos 200 ml de agua destilada.

Con la pulpa desintegrada se pasa a realizar un baño maría durante 10 minutos con una temperatura de 25 °C usando un agitador para mantener la temperatura homogénea. Durante esos 10 minutos se preparan 100 ml de H_2SO_4 (diluido) que se van a volcar en un matraz con 100 ml de permanganato.

Luego de los 10 minutos se reinicia el cronómetro por otros 10 minutos más y se vuelca el contenido de la mezcla del matraz (H_2SO_4 + permanganato) en el vaso de bohemia. Con el remanente del agua destilada que quedó después de la limpieza del desintegrador, se limpia el matraz, volcando todo dentro del vaso de bohemia que sigue en el baño maría.

Es decir, hasta ese momento en el vaso de bohemia hay 12 gramos de pulpa con 0,3 gramos de consistencia, 600 ml de agua destilada, 200 ml de agua destilada usada en la limpieza, 100 ml de H_2SO_4 y 100 ml de permanganato.

Mientras transcurre el segundo tiempo de 10 minutos, se preparan 20 ml de yoduro. Este será agregado al pasar los 10 minutos y se espera un minuto, se remueve el agitador limpiando con agua destilada las paletas y su eje, volcando el líquido residual de la limpieza dentro del vaso de bohemia.

Posteriormente, se coloca el vaso en un agitador magnético. Este revuelve la mezcla al colocar un imán dentro del vaso. Encima del agitador magnético hay que reponer una bureta graduada de 50 ml con tiosulfato en su interior y luego abrir la canilla de pase que permite la caída del tiosulfato dentro de la mezcla. La apertura de la canilla debe ser controlada para poder cerrar el pasaje cuando se considere conveniente, ya que si se excede de la cantidad añadida, se obtendrán valores no adecuados.

El indicador para saber cuándo terminar de añadir tiosulfato es el cambio de color en la mezcla. Esta debe pasar de un rojizo naranja a un color amarillo. Una vez logrado esto se debe añadir 10 ml de almidón, lo cual genera que la mezcla quede de color azul oscuro. Acto seguido se agrega de a gotas tiosulfato hasta que pase a color blanco y se registra el consumo total de tiosulfato.

3.8.3. Procedimiento para valoración blanco

Este es un procedimiento similar al utilizado con la muestra de celulosa, pero sin pulpear. Es decir, se comienza a partir del baño maría a 25 °C en vaso de bohemia, pero con 720 ml de agua destilada, luego de 10 minutos se agrega el contenido del

matraz: 100 ml de permanganato y 100 ml de H_2SO_4 y por último se limpia con 80 ml de agua destilada. Se dejan pasar 10 minutos en baño maría y luego se agregan los 20 ml de ioduro por 1 minuto.

A continuación se procede a realizar los mismos pasos en el agitador magnético. Se añade tiosulfato hasta lograr que cambie a color amarillo, luego se adicionan 10 ml de almidón (cambia a color azul oscuro) y se vuelve a añadir tiosulfato hasta obtener un color blanco y se anota el consumo de tiosulfato.

Ilustración 18. Fotos de los diferentes momentos del proceso de obtención del valor del número Kappa



3.9. ELABORACIÓN DE HOJAS MANUALES

3.9.1. Objetivo y significado

Seguidamente se describe el proceso de formación de hojas manuales con el fin de realizar ensayos físicos sobre ellas. Las hojas formadas tendrán un gramaje de 60 g/m^2 .

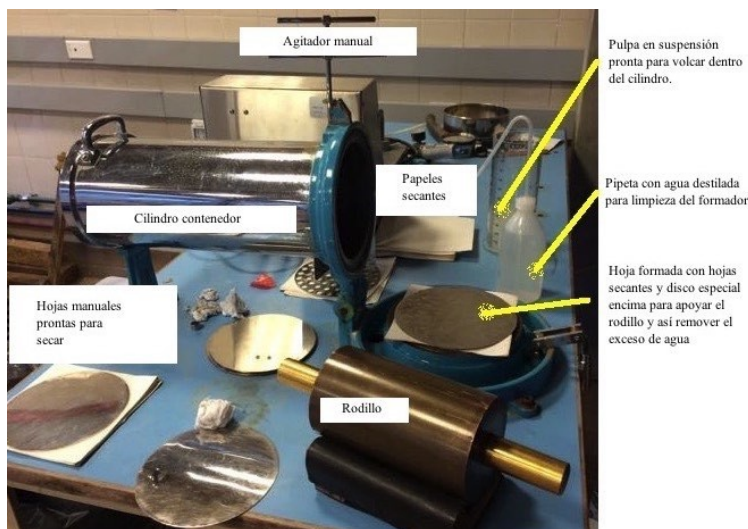
Los resultados obtenidos a partir de las hojas manuales se emplean para describir las propiedades de las pulpas para el mercado, así como para determinar propiedades en las mezclas de maderas latifoliadas y coníferas, con el fin de obtener propiedades deseadas al hacer papel de máquina.

3.9.2. Formación de las hojas

Dicho proceso consiste en la elaboración de las hojas manuales usando las pulpas blanqueadas y refinadas como materia prima. La pulpa debe estar en suspensión para poder seguir las normas TAPPI.

Para ello, se usa el formador de hojas que cumple con la norma TAPPI T 205 que permite realizar los ensayos físico-mecánicos a las hojas formadas de las pulpas blanqueadas. El formador de hojas (Standard Sheet Machine) está compuesto por varias partes, se pueden apreciar en las imágenes siguientes.

Ilustración 19. Foto del formador de hojas (Standard Sheet Machine)



Las partes principales que se destacan son

- 1) Máquina estándar de 159 mm de diámetro con su agitador.
- 2) Rodillo estándar.

- 3) Disco metálico estándar 172 mm.
- 4) Prensa estándar con medidor de presión.
- 5) Disco de la prensa para centrar las hojas y los discos en la prensa.
- 6) Discos metálicos de secado de 160 mm.
- 7) Anillos de secado para sostener las hojas durante el secado.
- 8) Papel secante estándar de 200 mm x 200 mm de gramaje 250 g/m².
- 9) Jarra.
- 10) Balde de 10 litros.
- 11) Cilindro graduado de 1 litro.

Para la elaboración de las hojas manuales se precisa llevar la solución que se preparó en el desintegrador (30 gramos secos en solución de 2 litros) a 10 litros en un balde con un agitador de 140-160 rpm con el fin de tener una mezcla homogénea.

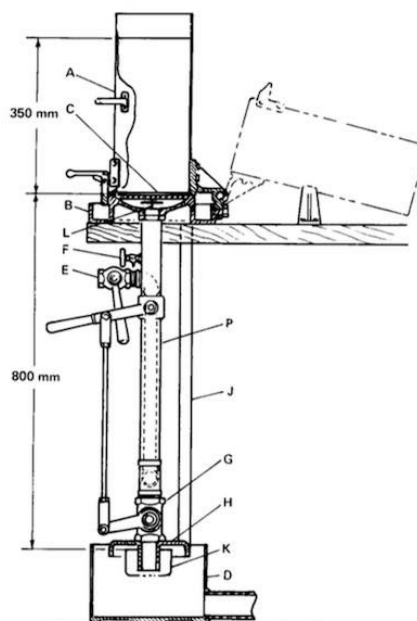
Previo al inicio de la formación de hojas es necesario limpiar los instrumentos a emplear para evitar la contaminación con productos de otros ensayos realizados en esos mismos instrumentos.

Ilustración 20. Foto de la limpieza de malla del formador de hojas



A continuación, es necesario poner en posición vertical el cilindro de la máquina formadora de hojas y asegurar que su cierre inferior quede hermético. Debe verificarse que la válvula de descarga esté cerrada y abrir la válvula de ingreso de agua a la máquina hasta que el nivel esté por la mitad.

Ilustración 21. Diagrama de máquina formadora de hojas según normas TAPPI



Luego, con una toma de 400 gramos de la solución (10 litros) se va volcando el contenido dentro de la máquina mezclándose con el agua ya presente y se formará una hoja. Una vez obtenida dicha hoja, se le retiran las hojas secantes externas dejando solo la que está en contacto directo con la hoja formada y se dobla al medio, dejando esta en la parte interna. Este paquete es secado en el rapid dryer (170 °C) donde, luego de secado, se retira la hoja secante y se pesa la hoja formada. Esto permite ajustar la toma para que las hojas sean de 60 g/m² . Por seguridad se recomienda formar y secar dos hojas para realizar dichos ajustes.

Con el valor obtenido para saber los gramos de toma a volcar cada vez que se forma una hoja se procede de la siguiente forma:

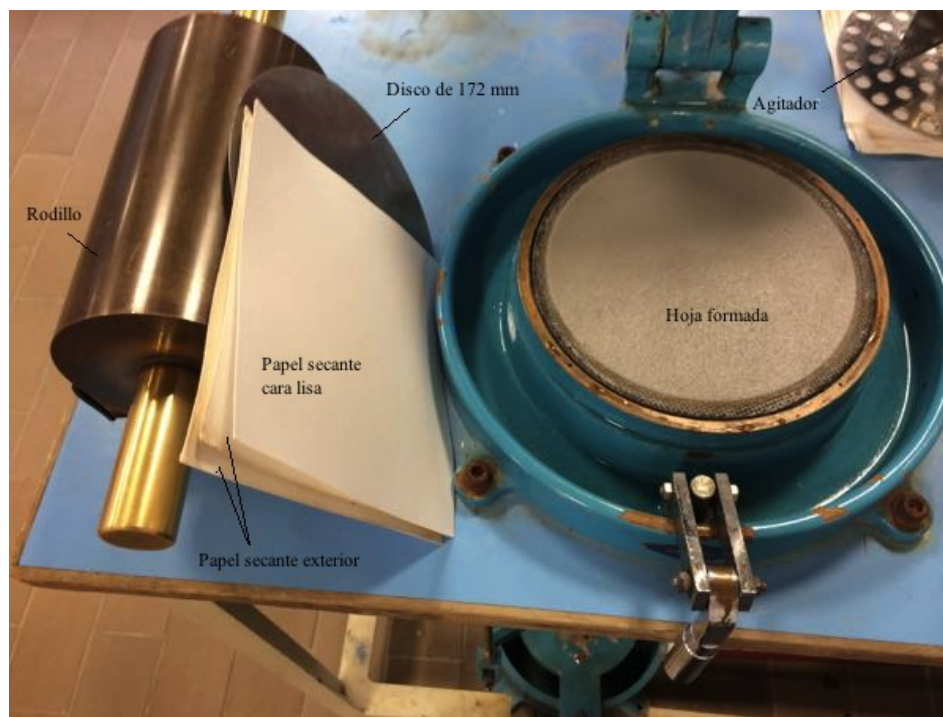
El proceso de formación de hojas es igual. Es decir, se llena la columna de agua y solución (toma ajustada) hasta el nivel marcado en el mismo equipo. Luego se introduce el agitador manual donde se realizan 5 movimientos de subir, bajar y girar sobre el eje principal (la base del agitador no debe salir de la solución) por un lapso de 5 a 7 segundos y luego se retira del cilindro. Una vez retirado el agitador se debe abrir la válvula de escape del agua. Al tener una malla en la base, las fibras quedan retenidas y queda formada la hoja. Se procede a abrir el cilindro dejando este en posición horizontal y se colocan tres papeles secantes sobre la hoja formada. El primero debe estar con la cara lisa en contacto con la hoja para evitar que alguna fibra quede adherida al papel secante.

Ilustración 22. Fotos del proceso de formación de hoja y de secado



Se coloca un disco metálico 172 mm sobre el papel secante (tanto el papel secante como el disco deben estar centrados respecto a la hoja formada). Sobre el conjunto se pasa el rodillo en un movimiento continuo de adelante y hacia atrás de 5 pasadas. La presión sobre la hoja debe ser ejercida por el peso propio del rodillo no por la persona que lo ejecuta.

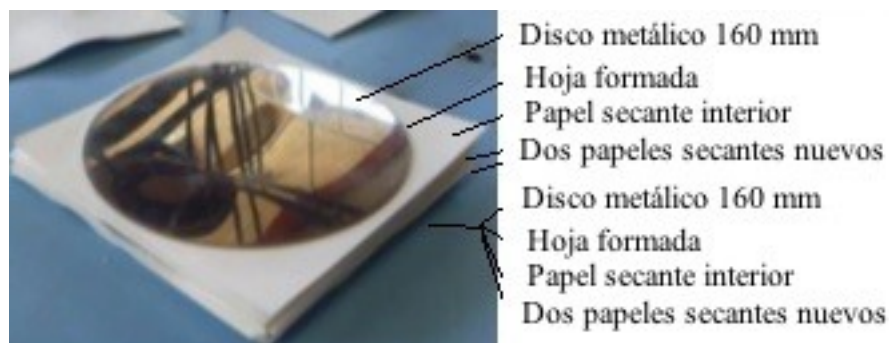
Ilustración 23. Foto sobre la preparación para uso del rodillo



Finalizada la tarea con el rodillo, se retira el disco de 172 mm y los dos papeles secantes exteriores, dejando solo el papel secante en contacto con la hoja. El lado de la hoja que estaba en contacto con la malla se pone sobre un disco metálico de 160 mm y

sobre este disco se colocan dos papeles secantes nuevos, encima de los cuales se pone la próxima hoja formada.

Ilustración 24. Paquete de varias hojas formadas

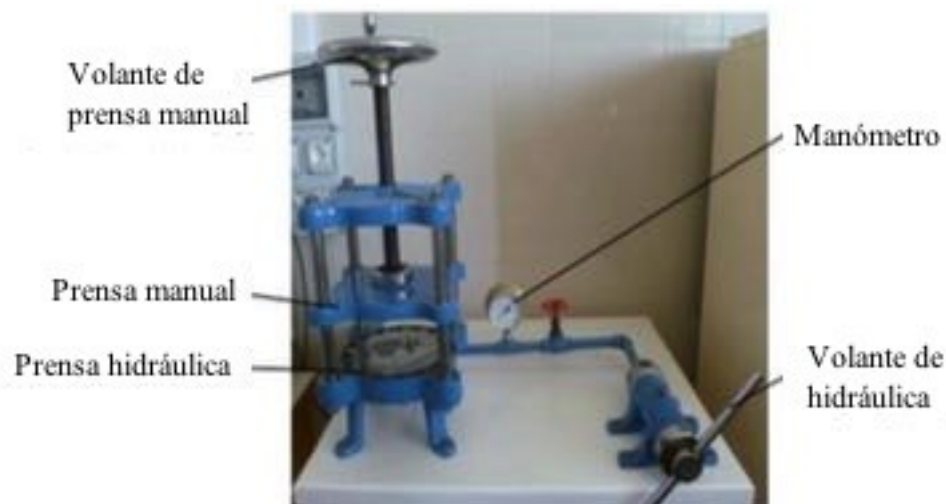


3.9.3. Prensado de las hojas formadas

Este se realiza con el objetivo de aumentar su resistencia, por medio de la extracción de la mayor cantidad de agua, y darle una mejor compresión de fibras a la hoja formada (Gavazzo, 2008).

Para realizar dicha tarea se emplea una prensa hidráulica manual como se muestra a continuación.

Ilustración 25. Prensa hidráulica



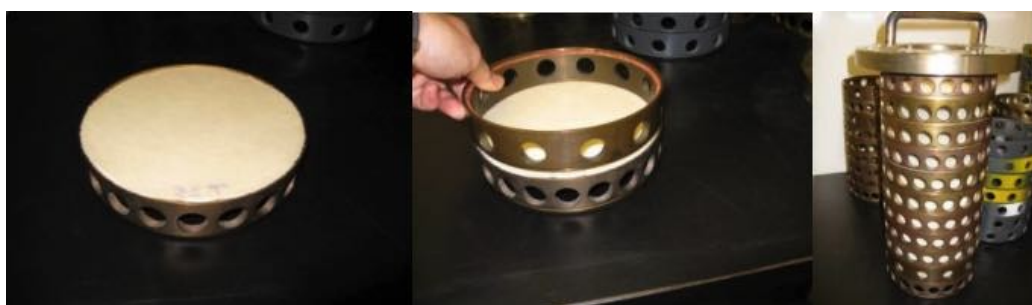
La operación de prensado se realiza en dos turnos a una presión de $3,4 \text{ kg/m}^2$. El primer turno de 5 minutos es el de mayor duración y es donde se extrae la mayor cantidad de agua. Previo a realizar el segundo turno de prensado, se deben cambiar todos los secantes. Luego se realiza el segundo turno por 2 minutos. Finalizado el prensado se retiran los secantes, dejando solo los discos metálicos y las hojas formadas para

colocarlos en los anillos de secado. Estos anillos son perforados en sus paredes para que las hojas se sequen.

3.9.4. Secado de hojas

Las hojas formadas para ser secadas son, primero, puestas con el disco metálico hacia abajo y en el lado superior, dentro del anillo perforado, como se muestra en las siguientes fotos, y apiladas, posteriormente se ponen en un secador por dos horas.

Ilustración 26. Proceso de apilado de hojas a secar



3.9.5. Acondicionamiento de las hojas

Una vez secadas las hojas, estas deben ser acondicionadas. Para ello, se separan de los discos y con sujetadores son colgadas en un tendedero dentro de una cámara, por un tiempo no menor a 4 horas, una temperatura de 23 °C y una humedad relativa de 50 %.

Ilustración 27. Secado y acondicionamiento de las hojas



3.10. PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS EN HOJAS MANUALES

Previo a poder realizar ensayos en las hojas, estas deben ser preparadas para cada uno de los que van a ser sometidas.

3.10.1. Gramaje

Siguiendo las normas TAPPI T 220 om-88, se cortan con un disco de diámetro conocido 5 hojas dentro de la cámara de acondicionamiento y se determina su diámetro promedio. Se pesan juntas en una balanza a la milésima de gramo (0,001 g) y se calcula el área en función del diámetro del disco.

La fórmula empleada para el cálculo del gramaje es la siguiente

$$\text{Gramaje } \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right) = \frac{\text{Peso promedio de 5 hojas}}{\text{Area promedio} \times 5}$$

3.10.2. Espesor

Para dicho ensayo se utilizar un micrómetro (marca Messmer, modelo Micro-Cal), de alta precisión, como se aprecia en la ilustración 28. Cuenta en su parte inferior con una base plana donde se apoyan las hojas y luego de puestas, al accionar el micrómetro, se podrá ver otra cara plana paralela descender sobre estas, ejerciendo una presión de unos 50 ± 5 kPa.

Ilustración 28. Micrómetro



Para realizar las mediciones de espesor, las hojas deben estar apiladas de a cinco, con las caras lisas mirando al mismo lado y realizar 10 mediciones en diferentes puntos al azar, teniendo en cuenta que el punto de medición está a más de 1cm del borde.

3.10.3. Opacidad difusa (grado blanco)

Es la medida por el cual el material en evaluación obstruye el paso de la luz, dicho de otra manera, que el papel presente dificultad para ver a través de él. Este ensayo es importante, ya que, por ejemplo, los papeles blancos de impresión deben ser lo suficientemente opacos para evitar que la impresión en su reverso no afecte el formato de impresión.

La forma usual de medición es determinar la relación entre dos reflectancias medidas usando un espectro de sensibilidad centrado en 557 nm (valor triestímulo de Y e iluminante C, ISO 2471). Ya que este espectro cubre todo el rango visible y corresponde a la sensibilidad normal del ojo humano.

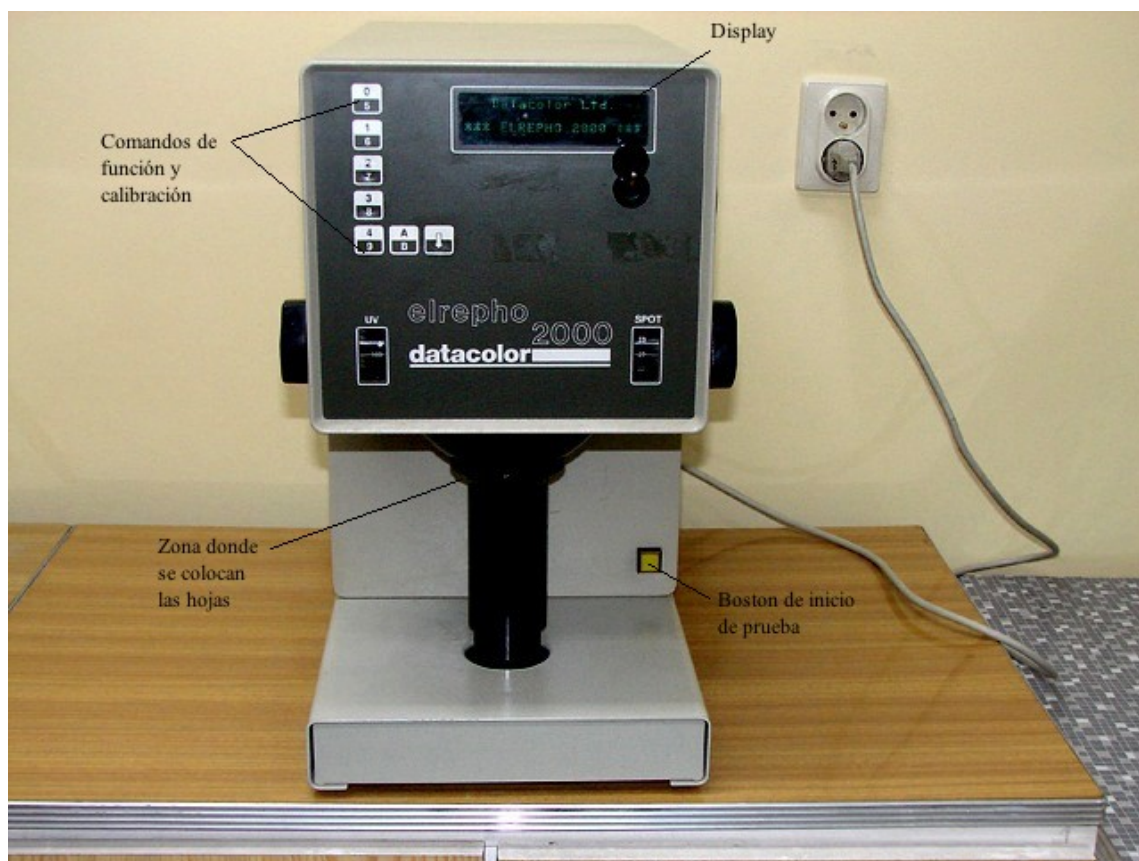
$$Opacidad (\%) = \frac{R_{D_{5571}}}{R_{\infty_{5571}}} * 100$$

$R_{0(557)}$: reflectancia medida sobre una única hoja de papel colocada sobre un cuerpo negro

$R_{\infty(557)}$: reflectancia medida sobre una pila del mismo papel.

Para dicho ensayo se usó un reflectómetro (marca Elrepho, modelo 2000 Datacolor). En el ensayo se procedió como establecen las normas TAPPI T om-91.

Ilustración 29. Reflectómetro y sus principales componentes

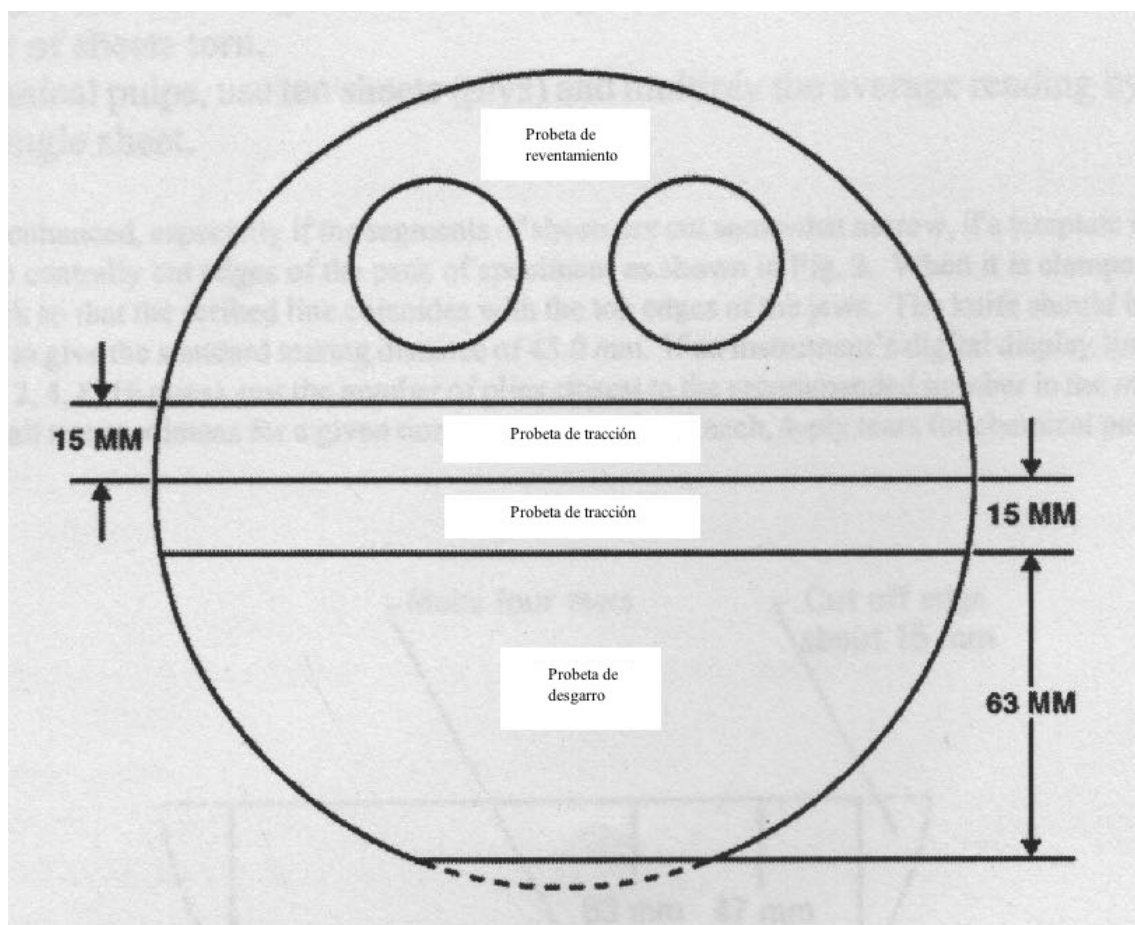


3.10.4. Cortado y acondicionamiento para los ensayos de desgarro, tracción y reventamiento

Las hojas manuales formadas deben ser cortadas y acondicionadas para poder realizar ciertos ensayos físico-mecánicos como desgarro, tracción y reventamiento. Los registros serán realizados a todas las hojas formadas, salvo aquellas que presenten deformaciones, marcas de aire e impurezas.

El cortado de probetas para los diferentes ensayos se realiza siguiendo la norma TAPPI T 220 sp-10 dentro de la cámara de acondicionamiento. A continuación se presenta un diagrama, en la ilustración 30, de corte sobre las hojas manuales para obtener las probetas.

Ilustración 30. Diagrama de corte de probetas sobre hojas manuales



3.10.5. Resistencia al desgarro

Consiste en calcular el trabajo necesario para desgarrar una hoja de papel, la cual presenta un leve corte inicial (realizado previamente con el mismo equipo). Expresado de otra manera, medir la resistencia que ofrece la estructura del papel a continuar desgarrándose, al tener un corte inicial.

La resistencia al rasgado está determinada por diferentes factores. De Mello y Fernández (2000) plantean que los principales factores son: el largo de la fibra, grado de refinación de las fibras, humedad relativa del ambiente, sentido de fabricación y forma de constitución (mecánica, semimecánica o química).

El equipo que se usa es el péndulo de Elmendorf. Puede ser usado con cuatro péndulos de diferente peso, catalogados como A/4, A, B y C. En esta evaluación se utiliza el A, donde el péndulo continúa con el rasgado inicial que se realiza con otra cuchilla presente en el mismo instrumento. Este corte inicial se realiza una vez que las hojas fueron puestas en su sitio y amordazadas.

Ilustración 31. Péndulo de Elmendorf



3.10.6. Resistencia a la tracción

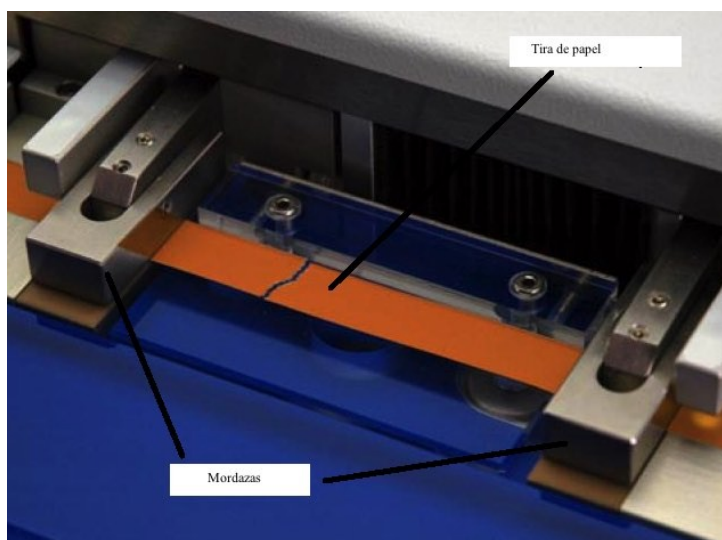
El presente ensayo permite obtener la fuerza máxima de tensión que resiste la probeta en direcciones de la máquina y dirección transversal (Zanuttini et al., 2012). El principio consiste en colocar la probeta sujeta por los extremos, donde un extremo es fijo y el otro es móvil, con una velocidad constante. La resistencia a la tracción que ofrece el papel es determinada al ser este suspendido y sujeto solo por sus extremos y someterlo a una fuerza de tracción.

Para realizar dichos ensayos se utiliza un dinamómetro universal (marca Regmed D1-R1) con celda de 500 N. El mismo mide fuerza de tracción (KgF) y elongación (mm) al estirar las probetas de dimensiones conocidas (siguiendo las normas TAPPI) a una velocidad y carga constante.

Ilustración 32. Dinamómetro



Ilustración 33. Dinamómetro vista parcial, rotura por tracción



Siguiendo la norma TAPPI T 494 om-06, se someten a prueba todas las probetas —tiras de papel— obtenidas que estén en condiciones de medir, es decir, no contengan grietas, arrugas, impurezas o marcas de agua.

La distancia inicial que se fija entre las mordazas del dinamómetro es de 100 mm, y la velocidad de separación entre estas es de 25 mm/min.

Una vez fijados los parámetros de trabajo del equipo, se colocan una a la vez las probetas entre las mordazas de forma horizontal y longitudinal. Al colocarlas entre las mordazas, el sensor óptico ubicado en cada uno de estos las cierra y empieza a traccionar las probetas.

La resistencia a la tracción de las probetas está determinada por las fuerzas de adhesión que tienen las fibras. Esto a su vez depende del grado de refinación, gramaje, largo de fibra y su disposición.

La fuerza necesaria para la ruptura de las probetas se expresa en kilogramos fuerza (KgF) y el índice de tracción deriva de la fórmula expresada a continuación

$$\text{Índice de Tracción} \left(\frac{Nm}{g} \right) = \frac{\text{Tracción media} \times 9.80665}{0.015 \times \text{Gramaje}}$$

3.10.7. Resistencia al reventamiento Mullen

Es un ensayo estándar para el control de calidad del papel que consiste en un indicador de la capacidad de carga que resiste bajo ciertas condiciones. Este se realiza utilizando el instrumento de prueba Mullen, el cual mide la resistencia de la hoja de papel a la ruptura, cuando se ejerce una fuerza sobre su superficie. Este ensayo, al igual que los otros ensayos físico-mecánicos, es destructivo al provocar daños a la hoja. En este caso, el daño consiste en la ruptura de la superficie de la hoja, provocando orificios circulares de aproximadamente 1cm de diámetro.

El equipo Mullen trabaja con líquido hidráulico, el cual le permite generar presión de forma uniforme e ir aumentado hasta llegar al valor de ruptura. La presión es realizada a través de una membrana elástica que presiona, a su vez, a la hoja en evaluación. La membrana, a medida que aumenta la presión del líquido hidráulico, se irá deformando, aplicando la fuerza sobre la hoja. El valor de resistencia máxima al reventamiento es registrado por una aguja de arrastre del manómetro del equipo.

A continuación se presenta el instrumento Mullen y sus principales componentes.

Ilustración 34. Foto y esquema de aplicación de fuerza sobre la hoja

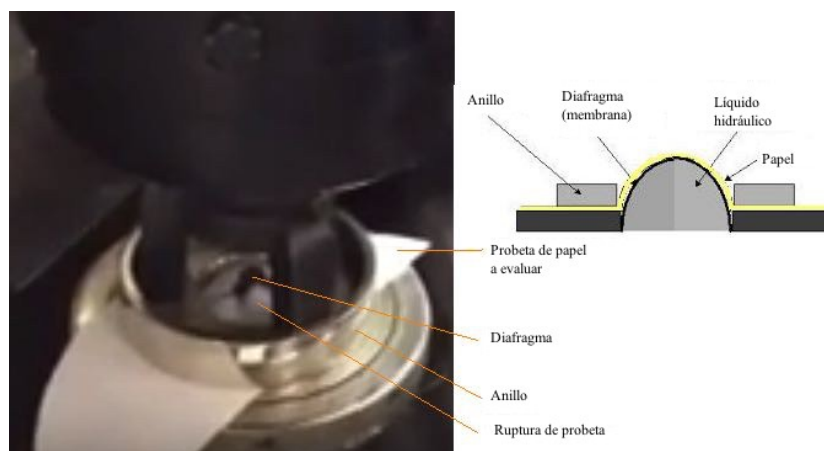


Ilustración 35. Instrumento de medición de resistencia al reventamiento Mullen



Para la realización de este ensayo se debe seguir la norma TAPPI 403 om-10. La probeta se sujeta en el aparato por el anillo superior y la base inferior (en el centro de esta se encuentra el diafragma), luego se aplica una presión hidráulica con una velocidad específica. Cuando el diafragma revienta la superficie de la hoja creando un orificio, medimos la aguja de arrastre que muestra la máxima presión ofrecida por la hoja. Como muestra el capítulo de preparación de las probetas, se realizarán dos ensayos por probetas.

El cálculo de índice de reventamiento se desprende de la siguiente ecuación

$$\text{Índice de Reventamiento} \left(\frac{NPa \cdot m^2}{g} \right) = \text{Tiempo de Reventamiento promedio}$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se registran los datos obtenidos durante la fase experimental, así como su interpretación.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL TESTIGO

El siguiente cuadro presenta la caracterización de la pulpa testigo.

Cuadro 5. Caracterización de la pulpa testigo

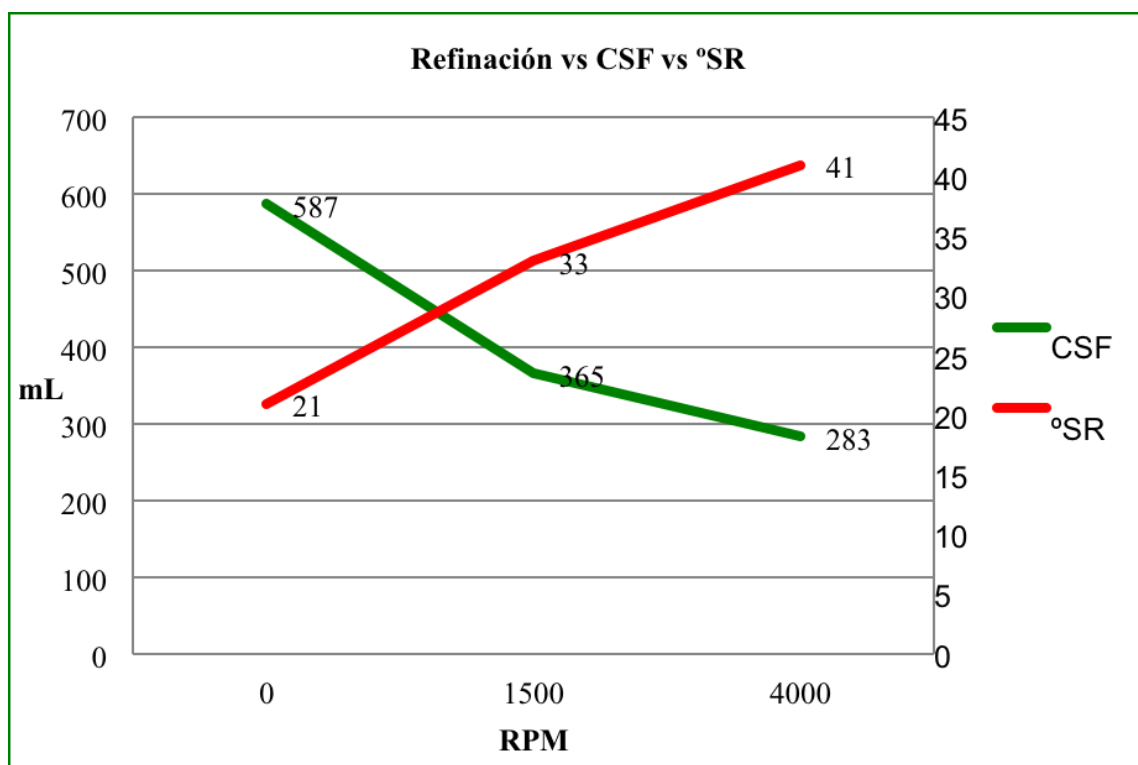
Refinación	Kappa	Grado blanco difuso	CSF	°SR	Espesor	Gramaje (B.H)
rpm			mL	°	microM	g/m ²
0	11,31	50,99	587	21	0,105	64,75
1500			365	33	0,083	63,31
4000			283	41	0,081	64,20
Refinación	Índice de tracción	Índice de desgarro	Índice de reventamiento		Tracción	Tracción x desgarro
rpm	N*m/g	(mNm ² /g)	kPa*m ² /g		kgf	
0	34,5	5,02	2,26		3,42	173,35
1500	74,0	5,86	6,34		7,26	433,91
4000	82,2	5,16	7,53		7,93	423,94

4.1.1. Refinación vs. CSF vs. drenabilidad

Como surge de la siguiente gráfica, el °SR aumenta con el aumento del grado de refinación. Sus crecimientos son decrecientes hasta prácticamente llegar a una asíntota con el eje x, si se aumenta la refinación. Mientras que para el CSF ocurre lo

contrario, hay una caída de los ml que se juntan a medida que aumenta la refinación con tasas decrecientes, también hasta llegar prácticamente a un valor constante. Para ambos casos la causa es la misma, mayor refinación (mayor “despeinado”) genera cambios morfológicos de las fibras al disminuir su longitud, provocando una mayor unión entre fibras, la cual aumenta la resistencia al agua que las atraviesa, por lo tanto se recolecta menos agua (CSF).

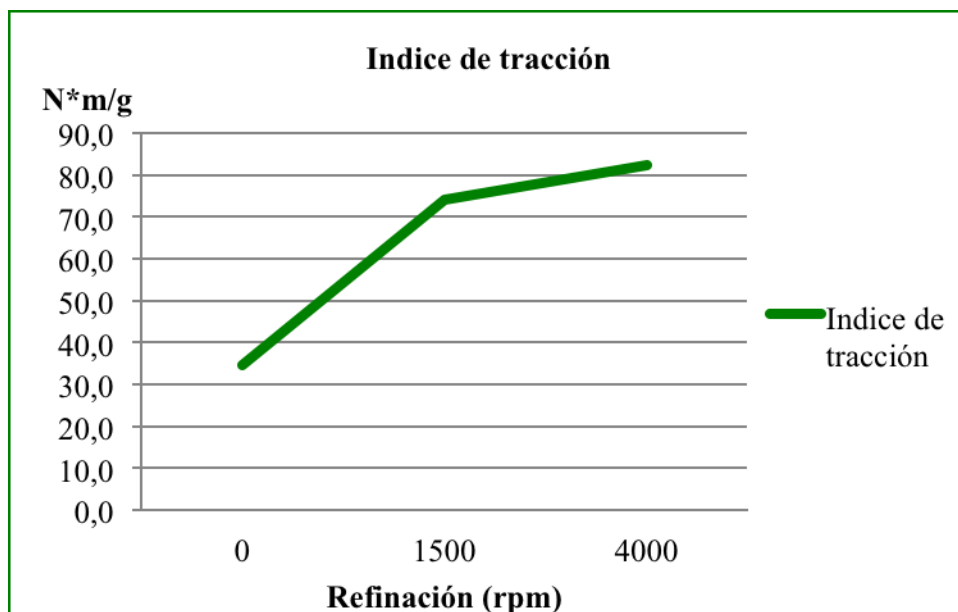
Gráfica 10. Refinación vs. CFS vs. °SR



4.1.2. Índice de tracción

La gráfica que sigue muestra la fuerte relación entre grado de refinación y este índice. El valor entre la pulpa refinada a 1500 vueltas y no refinada es de más del doble, entre 1500 a 4000 vueltas el aumento es leve dejando claro que se llegará a un punto, donde por más que se refine, el valor no se incrementará, sino que comenzará a caer. Las fibras al ser refinadas son despeinadas lo cual genera mayor unión interfibrilar (unión entre ellas) esto permite aumentar el índice de tracción, pero su exceso acortará las fibras y reducirá la unión entre ellas.

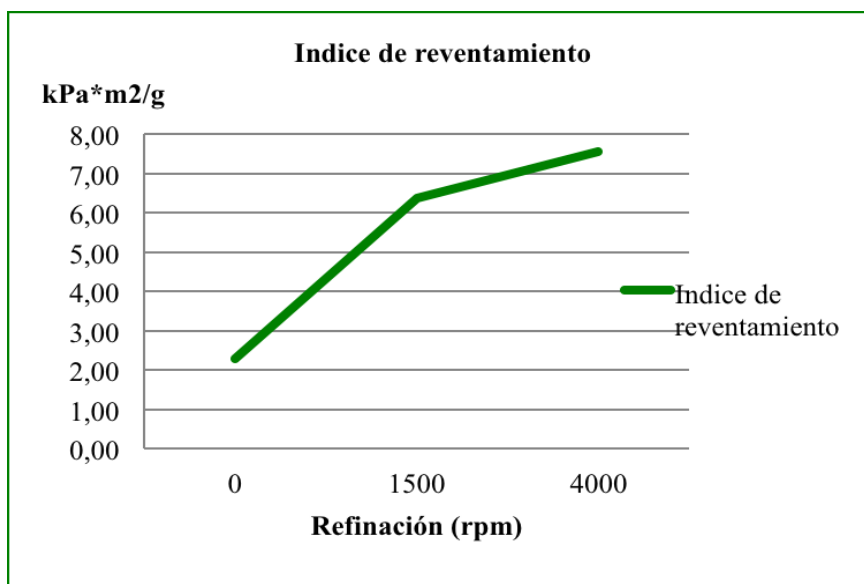
Gráfica 11. Índice de tracción vs. refinación



4.1.3. Índice de reventamiento

Este índice se comporta de forma muy similar al índice de tracción con la salvedad que los valores son en otras unidades. Nuevamente esto se explica por el refinado, que mejora la unión entre las fibras de la pulpa.

Gráfica 12. Índice de reventamiento vs. refinación

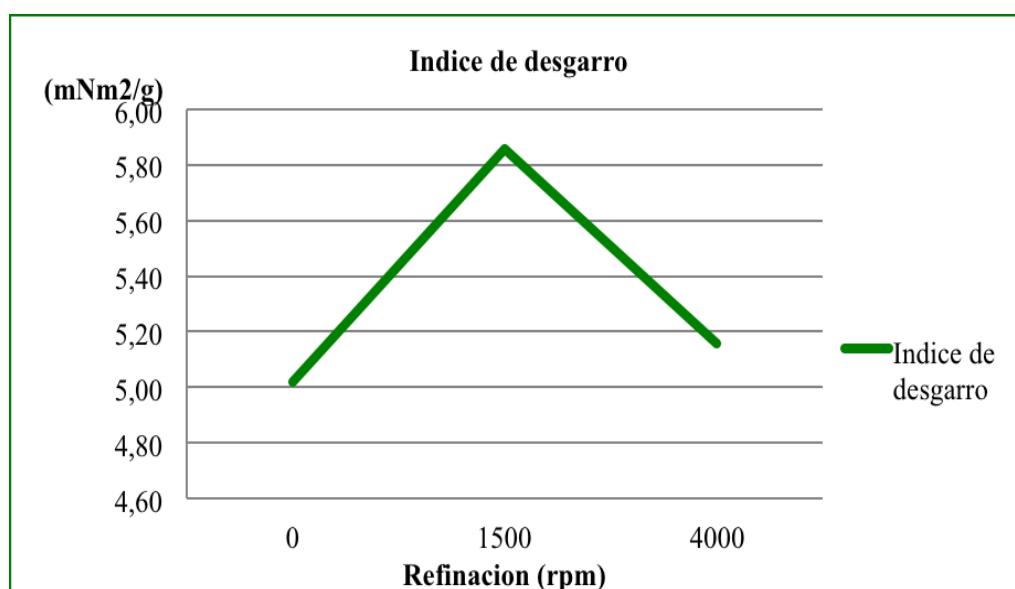


4.1.4. Índice de desgarro

El índice de desgarro muestra claramente cómo la pulpa de *Eucalyptus*, con la refinación, aumenta su valor, y si se refina en exceso, su valor disminuye. Esto se debe a que las fibras de esta especie son cortas y al principio son “despeinadas”, pero luego pasan a ser cortadas.

Aquí encontramos que el largo de la fibra influye más que la unión entre las fibras.

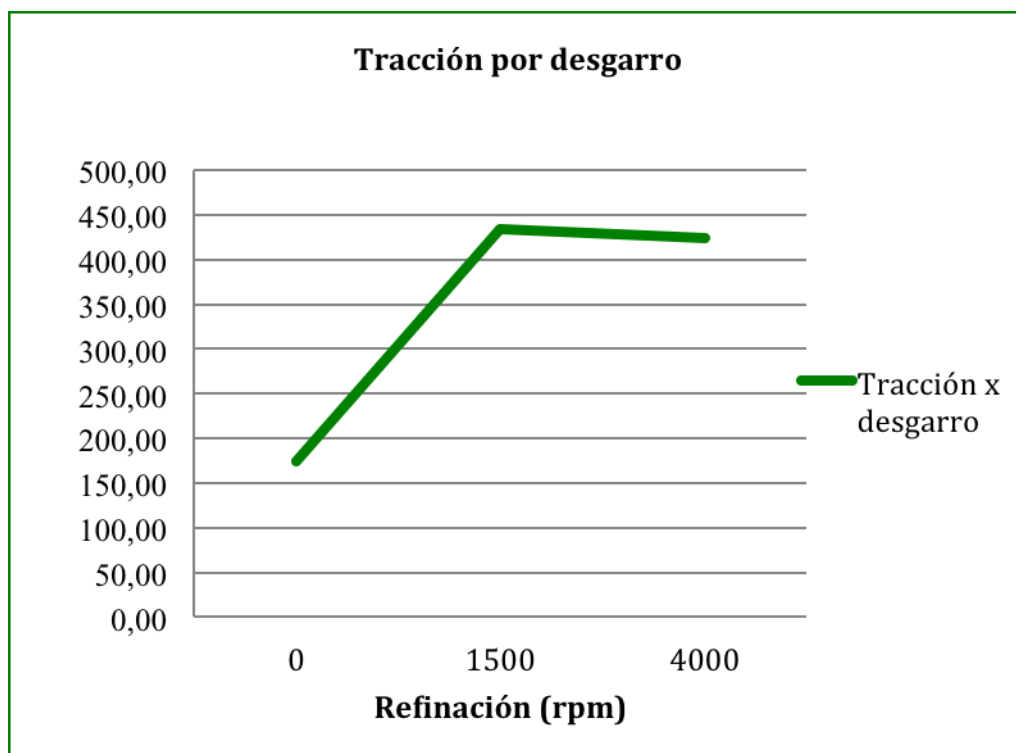
Gráfica 13. Índice de desgarro vs. refinación



4.1.5. Tracción por desgarro

En la gráfica siguiente se muestra cómo la interacción entre la tracción y el desgarro varía con la refinación. Se puede concluir que el producto aumenta la unión entre fibras al aumentar el número de revoluciones y por lo tanto, la refinación. Sin embargo, pasado determinado punto (en este caso 1500 rpm) el valor descende levemente debido a que la refinación en exceso corta las fibras y por consiguiente cambia la unión entre ellas.

Gráfica 14. Tracción por desgarro vs. refinación



4.2. ENSAYOS PARA EVALUAR NIVELES DE KAPPA Y GRADO BLANCO

Sobre la pulpa testigo (Kraft oxigenada) se realizaron ensayos exploratorios con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en medio ácido y alcalino. Se dejaron constantes el tiempo de reacción (1 hora), la consistencia de la pulpa (10 %) y la temperatura (70 °C).

En el siguiente cuadro se presenta un resumen de los valores del número Kappa y grado blanco en las condiciones descriptas junto a la comparación con el testigo.

Cuadro 6. Valores Kappa primarios

KAPPA					
Muestra	Kappa	Porcentaje	Agente	Porcentaje	Agente
Testigo	11,31				
1	10,11	1%	H ₂ SO ₄		
2	8,52	2%	NaOH	1%	H ₂ O ₂
3	9,57	1%	H ₂ SO ₄	1%	H ₂ O ₂

Cuadro 7. Valores de grado blanco

Grado blanco		
Muestra	Cara lisa	Cara rugosa
	a	B
Testigo	50,56	51,42
1	52,04	52,63
2	59,21	59,99
3	53,02	52,30

Como era de esperarse, con respecto al testigo, cualquiera de los agentes blanqueadores utilizados muestra mejores resultados tanto en los valores de Kappa como en el grado blanco.

A su vez dentro de estos, la combinación número 2 (NaOH + H₂O₂) produce los mejores resultados para el valor Kappa y grado blanco (caída del 25 % y mejora del 17 %). El empleo de H₂SO₄ con o sin H₂O₂ mejora levemente el valor de grado blanco y a su vez cuando se usó H₂O₂ con el ácido, se logró disminuir en casi un 16 % respecto al valor Kappa del testigo, lo cual representa un 5 % de mejora respecto al uso del ácido solo (casi un 11 % de disminución).

4.3. EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO ÁCIDO BAJO DIFERENTES VALORES DE LOS PARÁMETROS

Se realizaron ensayos de blanqueo utilizando como agente el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Para evaluar su optimización se trabajó con tres variables para cada ensayo. Las tres variables son: la temperatura, el tiempo que se dejan los químicos reaccionar y el porcentaje de H_2SO_4 inicial respecto a la pasta seca. Cabe destacar que uno de los ensayos fue realizado con el agregado de H_2O_2 y NaOH en una segunda etapa luego de la reacción ácida.

Cuadro 8. Reacciones ácidas

		Temperatura (°C)	Porcentaje/pulpa seca	Tiempo
A		90°C	2% H_2SO_4	1 Hora
B		90°C	1% H_2SO_4	1 Hora
C		70°C	2% H_2SO_4	1 Hora
d	d1	70°C	1% H_2SO_4	1 Hora
	d2	70°C	1% H_2O_2 + 2% NaOH	1 Hora

Como indicadores para evaluar las mejores combinaciones se utilizaron los valores de Kappa y grado blanco, también se anotaron los valores de pH respectivos. El siguiente cuadro muestra los valores obtenidos:

Cuadro 9. Resultados de optimización de las reacciones ácidas

			Grado blanco (%)	
	pH	No. Kappa	Promedio	Desvío estándar
a	2,39	9,02	51,49	0,41
b	6,73	9,03	50,87	0,42
c	1,8	9,53	52,08	0,44
d1	6,45	8,94	60,73	0,81
d2	12,73			

Comparando las reacciones *a* y *c* se puede establecer que la mayor temperatura permitió una mejor reacción del H_2SO_4 obteniéndose un valor menor del Kappa, sin embargo, si se compara el grado blanco hay un mejor valor para la reacción *c*.

Del análisis del cuadro se puede concluir que el uso de H_2SO_4 produce los mejores resultados al tener una segunda etapa de blanqueo, utilizando NaOH y H_2O_2 . Esta produce los niveles de Kappa levemente más bajos que las reacciones a y b con un grado blanco superior al resto. El tratamiento ácido elimina los cationes presentes en la pasta haciendo más eficiente la reacción del peróxido alcalino. La etapa siguiente es la optimización a través de un plan factorial.

4.4. OPTIMIZACIÓN DE PERÓXIDO ALCALINO MEDIANTE UN PLAN FACTORIAL DE TRES VARIABLES A DOS NIVELES

En este caso, los parámetros fijos son: consistencia de la pulpa (10 %) y porcentaje de soda (NaOH) 1,5 % (siempre respecto a pasta seca).

Las variables de esta optimización son: temperatura a 70 y 90 °C, tiempo de la reacción (1 y 2 horas) y porcentaje de peróxido de hidrógeno 1 % y 2 %.

Cuadro 10. Plan factorial, variables y niveles

		Temperatura (°C)	Tiempo	H_2O_2 %
1	1	70	1	1
2	A	90	1	1
3	B	70	2	1
4	a-b	90	2	1
5	C	70	1	2
6	Ac	90	1	2
7	Bc	70	2	2
8	Abc	90	2	2

Para su evaluación se utilizaron los valores de Kappa y grado blanco, también se anotaron los valores de pH de cada tratamiento. Se presenta a continuación, el cuadro mostrando los valores obtenidos.

Cuadro 11. Valores de pH, Kappa y grado blanco de reacciones con peróxido

	Grado blanco (%)			
	pH	No. Kappa	Promedio	Desvío estándar
1	12,19	8,67	62,25	0,72
2	12,50	8,74	63,46	0,50
3	12,32	8,48	62,17	1,00
4	11,80	8,52	66,63	0,85
5	12,58	8,24	62,20	0,65
6	11,62	8,17	66,14	0,61
7	12,35	8,69	62,20	0,58
8	11,69	8,04	69,21	0,57

Cuadro 12. Factores principales (1 a b y c) y No. Kappa

Tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	H₂O₂ %	No. Kappa	Grado blanco (%)
a	90	1	1	8,74	63,46
b	70	2	1	8,48	62,17
c	70	1	2	8,24	62,20

Cuadro 13. Interacciones (ab, ac, bc y abc) y No. Kappa

Blanqueo con peróxido para su optimización					
Tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	H₂O₂ %	No. Kappa	Grado blanco (%)
ab	90	2	1	8,52	66,63
ac	90	1	2	8,17	66,14
bc	70	2	2	8,69	62,20
abc	90	2	2	8,04	69,21

El valor Kappa y grado blanco son similares a iguales porcentajes de reactivos y temperatura (70 °C) y diferente tiempo. Sin embargo, esto cambia al aumentar la temperatura, notándose en el valor del punto blanco. Al aumentar el tiempo de reacción, este efecto se ve con mayor claridad.

Los mejores ensayos fueron el 6 y el 8, quedando en evidencia la influencia del peróxido como efecto principal, así como la influencia importante de las interacciones. Esto permite seleccionar y realizar una verificación, utilizando el peróxido a 2 % respecto a pasta seca, tiempo de reacción de 1 hora y temperatura de 90 °C. A tal efecto se determinó realizar dos ensayos con peróxido alcalino y un ensayo con un tratamiento previo con ácido sulfúrico, que se aprecia en el cuadro 13.

4.5. RESULTADOS DE LA VERIFICACIÓN

La selección parte del análisis realizado en la optimización con el uso de agentes ácidos y de peróxido. Se presentan dos opciones con una variación para poder determinar cuál es el mejor resultado.

Cuadro 14. Tratamientos seleccionados

Tratamiento		Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	H ₂ O ₂ %	H ₂ SO ₄ %	Condiciones fijas
1	1	90	1	2%	-	Consistencia al 10% y Soda al 1,5% (NaOH)
2	2a	90	1		1%	
	2b	90	1	2%		

Como puede observarse en el cuadro anterior se muestran las condiciones de los tratamientos de verificación realizados. El número 2 incluye dos etapas, la primera con ácido sulfúrico y la segunda con peróxido alcalino.

Cuadro 15. Resultados de los tratamientos de blanqueo seleccionados

			Grado blanco (%)	
Tratamiento	pH	No. Kappa	Promedio	Desvío estándar
1	13,53	8,52	62,83	0,63
2	2a	7,44	67,88	0,88
	2b			

Del cuadro anterior se concluye que el segundo tratamiento fue más efectivo en ambos indicadores, menor Kappa y mayor grado blanco (7,44 y 67,88). El tratamiento

con H_2SO_4 a 90 °C mejoró el número Kappa, pero tiene menor incidencia en el punto de blanco.

4.6. CARACTERIZACIÓN DE LA PULPA BLANQUEADA

Tomando como punto de partida el tratamiento que dio mejores resultados, es decir, aquel que se divide en dos etapas, primero la pulpa es blanqueada con 1 % de H_2SO_4 a 90 °C, durante una hora, y como segunda etapa, el blanqueo es realizado con 2 % H_2O_2 , 1,5 % NaOH a 90 °C, durante una hora.

A continuación se analizan las propiedades físico-mecánicas entre la pulpa oxigenada (testigo) y aquella seleccionada (tratamiento 2). La comparación fue realizada a diferentes niveles de refinación (0; 1500 y 4000 rpm) en el molino PFI.

4.6.1. Canadian Standard Fressness y Schopper-Riegler

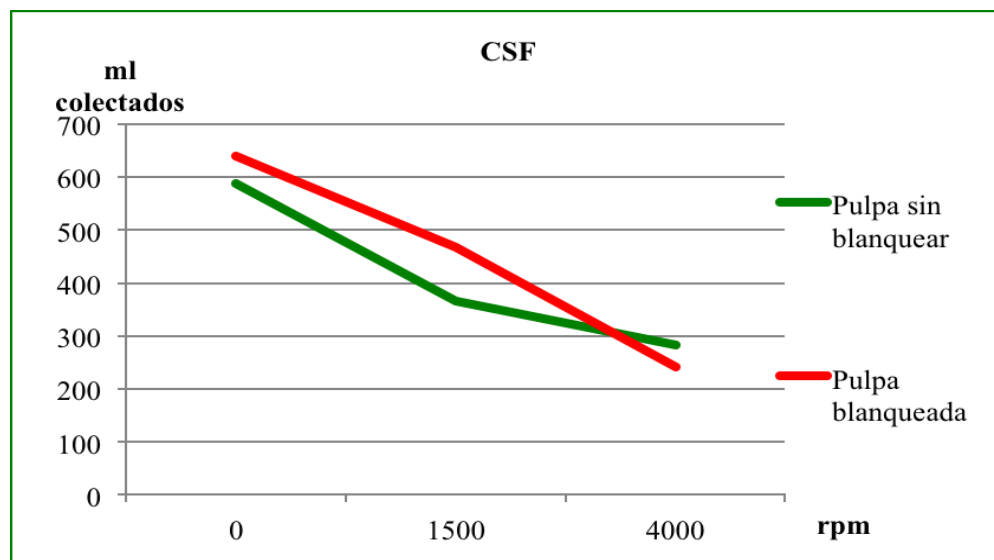
Se procede a evaluar si los agentes blanqueadores empleados afectan el pasaje de agua, a través de las fibras, a los diferentes grados de refinación obtenidos en el PFI.

Cuadro 16. Comparación del efecto de agentes blanqueadores en la drenabilidad

Pulpa Testigo			Pulpa Testigo +A +P		
Refinación	CSF	°SR	Refinación	CSF	°SR
rpm	ml colectados	°	rpm	ml colectados	°
0	587	21	0	640	18
1500	365	33	1500	468	28
4000	283	41	4000	240	45

Se puede observar que, en los diferentes puntos de refinación, no hay diferencias importantes para las dos pulpas. A tal efecto se puede afirmar que el tratamiento realizado sobre la pulpa testigo no causa una alteración importante sobre las fibras. También se puede observar que, a 4000 revoluciones del PFI, comienza ya un efecto sobre el largo de las fibras originando valores de °SR encima de 40.

Gráfica 15. Comparativa de drenabilidad entre la pulpa sin blanquear (testigo) y la blanqueada



En la gráfica 15 se puede apreciar claramente cómo por encima de 4000 rpm, los ml colectados disminuyen, como ocurre con un °SR encima de 40.

4.6.2. Grado blanco y Kappa

Este ensayo se realiza con el propósito de evaluar al agente blanqueador como tal con respecto al testigo (pulpa sin blanquear).

Cuadro 17. Comparativa del grado blanco y Kappa para ambas pulpas.

Pulpa testigo			Pulpa testigo +A +P		
Refinación	Grado blanco	Kappa	Refinación	Grado blanco	Kappa
rpm			rpm		
0	50,99	11,31	0	75,74	6,90
1500	50,99	11,31	1500	73,58	6,90
4000	50,99	11,31	4000	66,32	6,90

Los cuadros anteriores, donde se repiten los ensayos de Kappa y grado blanco, confirman los valores ya obtenidos. Se ve claramente que el tratamiento de las etapas H y P sobre la pasta testigo permiten una disminución del Kappa (11,31 a 6,90)

aumentando considerablemente el grado blanco (50,99 a 75,74). Estos dos factores deberían ocasionar una reducción en el porcentaje de dióxido de cloro en la etapa siguiente. Esta premisa sería un aporte significativo en la protección del medio ambiente.

A continuación se presenta una tabla resumen de las mejoras en Kappa y grado blanco utilizando los diferentes agentes.

Cuadro 18. Mejora del índice Kappa y grado blanco según agente de blanqueo empleado

	Índice Kappa		Grado blanco	
	Valor	%	Valor	%
Testigo	11,31		50,56	
H₂SO₄	10,11	10,60	52,04	2,90
H₂SO₄ - H₂O₂	9,57	15,30	53,02	4,90
H₂O₂ (alcalino)	8,52	24,70	62,50	23,60
H₂SO₄ + H₂O₂ (alcalino)	7,44	34,00	67,90	33,80

Se observa claramente una disminución importante del índice Kappa respecto al testigo (34 %) así como un aumento considerable del grado blanco (33 %).

4.7. PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS

A continuación se presenta la comparación de las propiedades físico-mecánicas de la pulpa testigo y la pulpa tratada (testigo + H + P) de los valores promedios obtenidos.

Cuadro 19. Datos físico-mecánicos de pulpa testigo

Pulpa testigo						
Gramaje	Tracción			Desgarro		Reventamiento
(B.H) g/m ²	kgf	Índice Tracción (Nm/g)	mm	mN	Índice de Desgarro (mNm ² /g)	Índice de reventamiento (kPa*m ² /g)
64,75	3,42	34,50	2,38	325,50	5,03	2,25
63,31	7,26	74,00	4,36	376,00	5,87	6,42
64,20	7,93	82,20	4,40	325,50	5,16	7,40

Cuadro 20. Datos físico-mecánicos de pulpa testigo +A+P

Pulpa testigo +A+P						
Gramaje	Tracción			Desgarro		Reventamiento
(B.H) g/m ²	kgf	Índice Tracción (Nm/g)	mm	mN	Índice de Desgarro (mNm ² /g)	Índice de reventamiento (kPa*m ² /g)
61,52	0,86	29,09	2,10	303,85	4,69	2,05
63,73	4,75	58,76	4,05	350,25	5,50	6,15
59,66	6,43	70,44	4,10	308,44	5,17	6,90

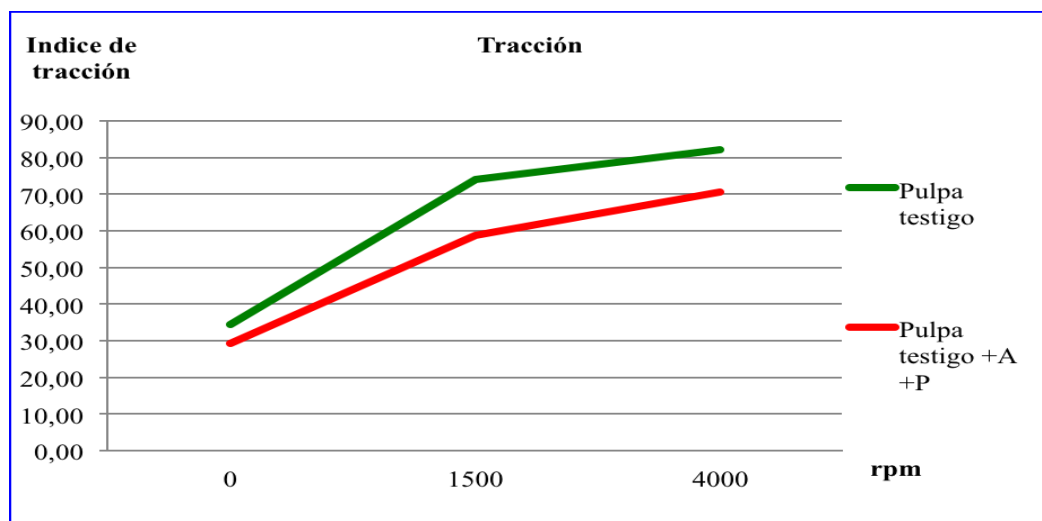
Cuadro 21. Comparativo de las propiedades físico-mecánicas

	rpm	°SR	Índices		
			Desgarro	Tracción	Reventamiento
Pulpa testigo	0	21	5,03	34,50	2,25
	1500	33	5,87	74,00	6,42
	4000	41	5,16	82,20	7,40
Pulpa testigo +A +P	0	18	4,69	29,09	2,05
	1500	28	5,50	58,76	6,15
	4000	45	5,17	70,44	6,90

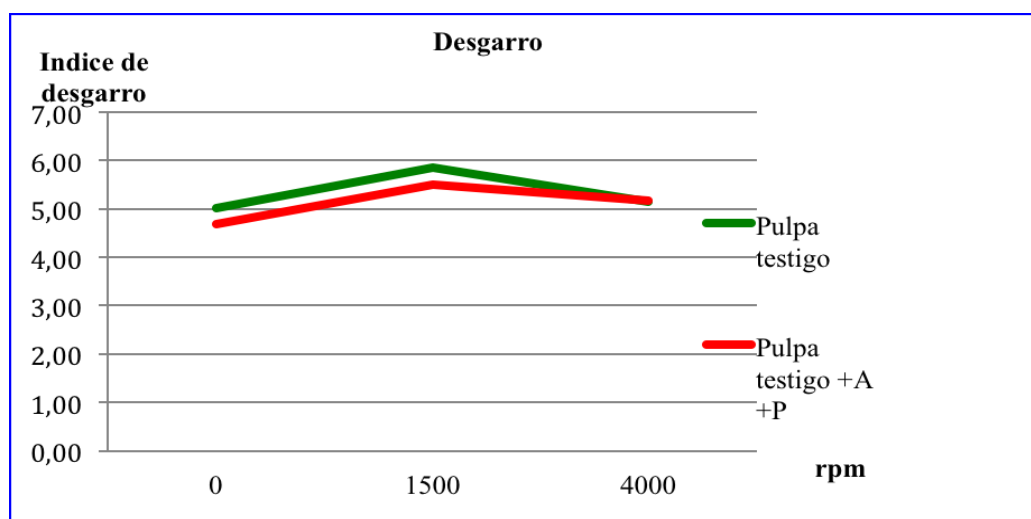
4.7.1. Índice de tracción y desgarro

Se grafican los resultados obtenidos tanto de la pulpa tratada como de la testigo para determinar el efecto de los agentes blanqueadores sobre las fibras de la pulpa.

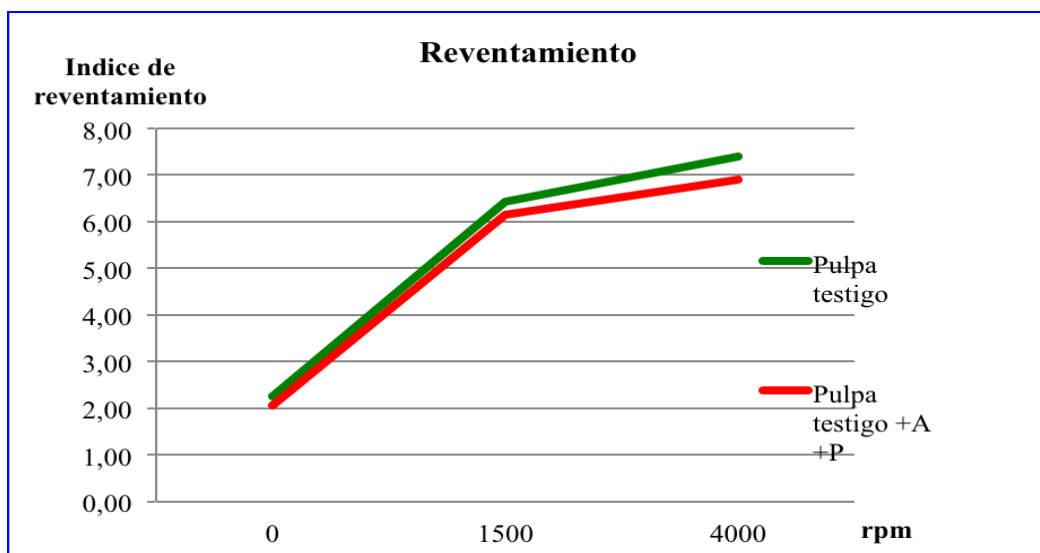
Gráfica 16. Índice de tracción entre la pulpa testigo y la blanqueada



Gráfica 17. Índice de desgarro entre la pulpa testigo y la blanqueada



Gráfica 18. Índice de reventamiento entre la pulpa testigo y la blanqueada



A partir de las gráficas anteriores se muestra claramente como las fibras de la pulpa son afectadas por la refinación (0 a 4.000 rpm). Tanto a nivel de tracción como de desgarro se puede observar cómo la pulpa tratada (testigo + A + P) sufrió el ataque deslignificante dejando más débiles las uniones de las fibras.

Para la tracción, en todos los casos la pulpa testigo fue superior y ambas pulpas presentaron el mismo comportamiento con el aumento de la refinación.

Para el desgarro, las pulpas también se comportan de forma similar, es decir, un aumento de índice de desgarro a 1500 rpm y luego un descenso. Aquí la pulpa tratada refinada a 1500 rpm se aproxima a los valores de la pulpa testigo. Ambas al ser refinadas a 4000 rpm descienden llegando a valores similares.

En el caso del ensayo de reventamiento, las curvas de comportamiento son iguales prácticamente. A mayor refinación el índice de reventamiento se incrementará hasta cierto punto.

Como discusión final, y en referencia a las características físico-mecánicas, se puede afirmar que si bien existen diferencias antes de refinación, las dos pulpas tienen un comportamiento similar no existiendo degradación para las dos pulpas sujetas a estudio.

5. CONCLUSIONES

Los diferentes ensayos realizados sobre una pasta Kraft de *Eucalyptus* oxigenada demuestran que el peróxido de hidrógeno tiene un efecto sobre la lignina tanto en medio ácido como en medio alcalino.

En medio ácido (pH=2), la acción de la deslignificación es débil (índice Kappa baja 10,6 %), es decir, de un valor testigo de 11,31 a 10,11.

La acción de un tratamiento ácido con ácido sulfúrico favorece notoriamente la eliminación de cationes presentes en la pasta haciendo más efectivo aplicar el H_2O_2 en medio alcalino —esta acción depende del pH y la temperatura—.

Estos dos tratamientos (ácido + H_2O_2 alcalino) pueden bajar el índice Kappa en un 34 %, así como obtener una mejora importante en el grado blanco (33 %).

Esta deslignificación crea posibilidades para realizar variantes en la obtención final de la pasta blanqueada.

Por otra parte la acción de H_2O_2 contribuye a conservar las características físico mecánicas de la pasta, existiendo la posibilidad de reciclar los efluentes de estas primeras etapas de blanqueo.

Un análisis final permite inferir la posibilidad de disminuir el ClO_2 de la secuencia original como una contribución importante al medio ambiente.

Una secuencia de blanqueo estándar del tipo

Pasta Kraft + O_2 + O_2 + H + ClO_2 + EOP + P

Podría transformarse en un secuencia del tipo

Pasta Kraft + O_2 + O_2 + H + P + ClO_2 + EOP + P

Los ensayos preliminares y la optimización de H_2O_2 mediante plan factorial confirman el efecto principal de dicho oxidante así como la influencia de la temperatura (70-90 °C).

Una profundización de este trabajo para verificar el uso del ClO_2 en una secuencia completa sería muy importante para comprobar el efecto del H_2O_2 . Debería evaluarse conjuntamente el costo, considerando además la influencia sobre los efluentes.

6. RESUMEN

El objetivo del presente trabajo tiene por finalidad el estudio sobre la aplicación del H_2O_2 sobre una celulosa de *Eucalyptus* oxigenada ($\text{Kraft} + \text{O}_2 + \text{O}_2$), analizando la posibilidad de disminuir el uso del ClO_2 . Se eligió este tema por el gran desarrollo e impacto que han tenido las industrias de producción de celulosa instaladas en Uruguay, en los últimos diez años, así como su relación con el medio ambiente. Para ello se analizan y evalúan diferentes tratamientos basados en el uso del H_2O_2 sobre una pasta Kraft oxigenada, evaluando pH, grados de blancos, número Kappa, CSF (Canadian Standard Freeness), propiedades físicas mediante curvas de refinación y así poder valorar los efectos de los tratamientos realizados. Los diferentes ensayos efectuados sobre una pasta Kraft de *Eucalyptus* oxigenada muestran que el peróxido de hidrógeno tiene un efecto sobre la lignina tanto en medio ácido como alcalino. La acción de un tratamiento ácido con ácido sulfúrico favorece notoriamente la eliminación de cationes presentes en la pasta haciendo más efectivo aplicar el H_2O_2 en medio alcalino —esta acción depende del pH y la temperatura—. Un análisis final permite inferir la posibilidad de disminuir el ClO_2 de la secuencia original como una contribución importante al medio ambiente. Una profundización de este trabajo para verificar el uso del ClO_2 en una secuencia completa sería muy importante para comprobar el efecto del H_2O_2 . Debería evaluarse conjuntamente el costo, considerando además la influencia sobre los efluentes.

Palabras clave: *Eucalyptus*; Pulpa Kraft; Oxígeno; Blanqueado; Peróxido de hidrógeno; Kappa.

7. SUMMARY

The objective of the present assessment is to study the use of H_2O_2 when applied on *eucalyptus* bleach pulp (Kraft + O_2 + O_2) in order to analyse the possibility to reduce the use ClO_2 . The theme of the assessment was chosen given the pulp mill industries great development in last ten years in Uruguay and environmental relationship. Given this reason, bleach Kraft pulp will be evaluated and analysed based in different treatments using H_2O_2 . Evaluation of pH, paper brightness (ISO), Kappa number, CSF (Canadian Standard Freeness) and physical properties in the refinement curve in order to evaluate the effects of the treatments realized. The different treatments done on *Eucalyptus* Kraft pulp (oxygen delignified) show that hydrogen peroxide has a positive effect over the lignin in acid and alkali environments. The action of an acid treatment using sulphuric acid substantially improves the removal of cations present in the pulp making more effective when applying H_2O_2 in alkali environment given that this reaction depends on the pH and temperature. A final analysis infers the possibility of diminishing the use of ClO_2 in the original sequence that makes more environmentally friendly. It would be very important to continue the work to verify the effect of H_2O_2 on a complete sequence that uses ClO_2 . It should evaluate the production cost and cost -effects over the effluents as a palliative measure.

Key Words: *Eucalyptus*; Kraft Pulp; Oxygen Delignification; Pulp Bleaching; Hydrogen peroxide; Kappa.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. AET (Alliance for Environmental Technology, CA). 2005. AET Producción mundial de pulpa blanqueada y proyección de crecimiento. (en línea). s.l. s.p. Consultado 2 mar. 2013. Disponible en https://web.archive.org/web/20171011233309/http://www.aet.org/science_of_ecf/eco_risk/2005_pulp.html
2. Area, M. C. 2008. Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica 2008. (en línea). Buenos Aires, Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel. 568 p. Consultado 15 ene. 2014. Disponible en <http://www.riadicyp.org.ar>
3. Basta, J.; Holtinger, J. H.; Lundgren, P. 1990. Reduction levels of absorbable organic halogen (AOX). Tappi Journal. apr.:155-160.
4. Brito, A.; Ferrazzini, C.; Siri, Y. 2013. Evaluación del reciclado de dos pastas Kraft de pino y eucalipto. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 90 p.
5. Bustamante, L.; Santos, J. A. 1983. Aptitudes de diferentes especies del género *Eucalyptus* como materia prima celulósica. Madrid, Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. 378 p.
6. Carrau, D.; Oribe, M. 2000. Aptitud papelera en *Eucalyptus dlobulus* Labill. ssp *globulus*, *Eucalyptus globulus* Labill. ssp *maidenii* (F. Muell) Kirkpatrick., *Eucalyptus globulus* ssp *bicostata* (Maiden, Blakely et Simmons) Kirk. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 54 p.
7. Carriquiry, J. 1993. Aptitud papelera en tres especies de *Eucalyptus* (*E. viminalis*, *E. globulus* y ssp *maidenii*). Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 66 p.
8. CEPI (Confederation of European Paper Industries, BE). 2011. CEPI sustainability report. (en línea). Brussels. 74 p. Consultado 25 feb. 2013. Disponible en http://www.cepi-sustainability.eu/uploads/Sustainability_Report_WEB.pdf
9. Colodette, J.; Melo, R.; Torres, L. 2005. Pulpa Kraft blanqueada a partir de *Pinus tecunumanii*. Concepción, Laboratorio de Productos Forestales. pp. 115-122.
10. Crosa, M.; Quagliotti, S. 2004. Fabricación de pastas Kraft blanqueadas de plantaciones comerciales de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden y

Eucalyptus globulus Labillardiere ssp. *maidenni* (F. Mueller) Kirkpatrick.
Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 83 p.

11. De Mello, J. C.; Fernández, R. 2000. Aptitud papelera en 4 especies de *Eucalyptus* (*E. globulus*, *E. dunnii*, *E. viminalis*, *E. badjensis*). Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 71 p.
12. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations, IT). 2005. Situación de los bosques del mundo. Roma. 153 p.
13. _____. 2012. FAOSTAT. (en línea). Rome. s.p. Consultado 5 dic. 2012. Disponible en <http://faostat3.fao.org/home/index.html#DOWNLOAD>
14. Foelkel, C. 2010. Papéis reciclados e papéis de fibras virgens. (en línea). Tecnicelpe. no. 31: 10-11. Consultado 15 ene. 2014. Disponible en <http://www.tecnicelpe.com/files/INFO31Junho2010.pdf>
15. García Hortal, J.; Roncero. M.; Vidal, T. 2008. Blanqueo de pastas. In: Area, M. C. ed. Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica. Buenos Aires, Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel. pp. 103-150.
16. Gavazzo, G. 2008. Curso fundamentos de la fabricación del papel. (en línea). Montevideo, Facultad de Ingeniería. s.p. Consultado oct. 2014. Disponible en http://www.fing.edu.uy/iq/maestrias/icp/en/materiales/2007/08-Papermaking/FundamFabPapel_14_4pp.pdf
17. Gellerstedt, G.; Pettersson, I. 1982. Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching; Part II. The bleaching of Kraft pulps. (en línea). Journal of Wood Chemistry and Technology. 2 (3): 231-250. Consultado 15 ene. 2014. Disponible en <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02773818208085133>
18. Godoy, N. 1996. Diferentes mezclas de papel reciclado para la fabricación del liner en el cartón corrugado. Tesis Ing. Agr. Montevideo, Uruguay. Facultad de Agronomía. 50 p.
19. Gullichsen J.; Paulapuro, H. eds. 2000. Forest products chemistry. Book 3. s.l. Finland, TAPPI. pp. 34-55.
20. Jovanovski, A.; Poblete, H.; Torres, M.; Fernández, A. 1998. Caracterización preliminar tecnológica de *Pinus ponderosa* (Dougl.) creciendo en Chile. Valdivia, Chile, Universidad Austral de Chile. Facultad de Ciencias Forestales. pp.71-76.
21. Libby, E. 1979. Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel. México, CECSA. t.1, p. 534.

22. Liebergott, N. ; Van Lierop B.; Fleming B. I. 1983. Methods to decrease and eliminate AOX in the bleach Plant. Pulp and Paper Canada. 94 (10): 300-303.
23. Mantero, C.; Celone, M.; Franco, J. 2000. Caracterización físico mecánicas de las principales especies forestales cultivadas en Uruguay. In: Jornadas Sudamericanas de Ingeniería Estructural (29as., 2000, Montevideo, Uruguay). Memorias. Montevideo, Uruguay, s.e. pp. 3-15.
24. _____. 2011. Tecnología de la madera. Montevideo, Facultad de Agronomía. p. irr.
25. Meersman, T. 1991. Impact of recycled fibers and their contaminants on paper making. In: Papermakers Conference (1991, Portland, Oregon). Proceedings. Oregon, s.e. pp. 559-567.
26. Ragnar, M. 2002. Ways to reduce the amount of organically bound chlorine in bleach pulp and the AOX discharges from ECF bleaching. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 17 (3): 234-239.
27. Reinoso, E. 1981. Utilización de las pastas de *Eucalyptus* en la fabricación de papel. In: Congreso Latinoamericano de Celulosa y Papel (2º., 1981, Torremolinos, España). Trabajos presentados. Torremolinos, s.e. pp. 210-241.
28. Repetti, R. 1992. Introducción a la tecnología de fabricación de pastas celulósicas. Buenos Aires, ATIPCA. 196 p.
29. Resquin, F.; De Mello, J.; Fariña, I.; Mieres, J.; Assandri, L. 2005. Caracterización de la celulosa de especies del género *Eucalyptus* plantadas en Uruguay. Montevideo, Uruguay, INIA. 84 p. (Serie Técnica no. 152).
30. Seminario Científico (2004, Uruguay). 2004. Escenario actual de la industria de pulpa de celulosa. Montevideo, s.e. 135 p.
31. Simposio sobre Pulpa de Celulosa y Papel (19º., 1978, Montevideo). 1979. Trabajos presentados. Montevideo, LATU. 84 p. (Cuaderno técnico no. 39).
32. Sixta, H. ; Suss, H. ; Potthast, A. ; Schwanninger, M. ; Krotscheck, A. 2006. Pulp bleaching. In: Sixta, H. ed. Handbook of pulp. Weinheim, Wiley-Vch GmbH. pp. 609-894.
33. Soria, L. 2012. Celulosa y papel. Montevideo, Facultad de Agronomía. p. irr.
34. Stering, R. 1986. Papel nuevo a partir de papel viejo. Revista Técnica Sulzer. feb.: 31 - 35.

35. TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, US). 1991. Diffuse opacity of paper (*d/0* paper backing) code T 512 om-91 Atlanta, Georgia 2 p.
36. _____. 2004. Tappi test methods. Atlanta, Georgia. 16 p.
37. _____. 2006a. Forming handsheets for physical test of pulp code T 205 sp-06. Atlanta, Georgia. 9 p.
38. _____. 2006b. Kappa number of pulp code T 236 om-06. Atlanta, Georgia. 5 p.
39. _____. 2006c. Physical testing of pulp handsheets code T 220 sp-06. Atlanta, Georgia. 6 p.
40. _____. 2006d. Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus) code T 494 om-06. Atlanta, Georgia. 28 p.
41. _____. 2008. Laboratory beating of pulp (PFI mill method) code T 248 sp-08. Atlanta, Georgia. 15 p.
42. _____. 2009. Freeness of pulp (Canadian standard method) code T 227 om-09. Atlanta, Georgia. 13 p.
43. _____. 2010. Bursting strength of paper code T 403 om-10. Atlanta, Georgia. 20 p.
44. _____. 2011. Moisture in pulp, paper and paperboard code T 412 om-11. Atlanta, Georgia. 16 p.
45. Thénard, L. J. 1818. Observations sur des nouvelles combinaisons entre l'oxygène et divers acides. Annales de Chimie et de Physique. 2nd series 8: 306-312.
46. Turrado, J.; Saucedo, A.; Pérez, S.; Iñiguez, G.; López, F.; Villar, J.; Mutje, P.; 2008. Tecnología en la fabricación del papel. (en línea). In Area, M. C. ed. Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica 2008. Buenos Aires, Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel. pp. 151-202. Consultado 15 ene. 2014. Disponible en <http://www.riadicyp.org.ar>
47. Universitat de Girona. Escola Politècnica Superior, ES. Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polimers. 2003. Evolución morfológica de las fibras celulósicas durante su refinado. Girona. 6 p.
48. Villar, J. 2008. II Curso internacional en tecnología de productos forestales. (en línea). Madrid, España. INIA. s.p. Consultado ene. 2014. Disponible en <http://slideplayer.es/slide/3382946/>

49. Yasumura, K. P. 2004. Avaliação de propriedades físicas de pastas celulósicas refinadas em moinho PFI. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química. São Paulo, Brasil. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. 39 p.
50. Zanuttini, M.; Pélach, M.; Mutjé, P.; Villar, C.; Lossada, A.; Abril, A.; Mogollón, G.; Dovale, A.; Gil, A.; Área, M.; Mastrantonio, G.; Velez, H.; D'almeida, M.; Velásquez, J. 2012. Reciclado celulósico 2012. (en línea). s.n.t. s.p. Consultado 25 feb. 2013. Disponible en <http://www.riadicyp.org.ar>

9. ANEXOS

ANEXO 1. Corrección del “freeness” a 20 °C de temperatura

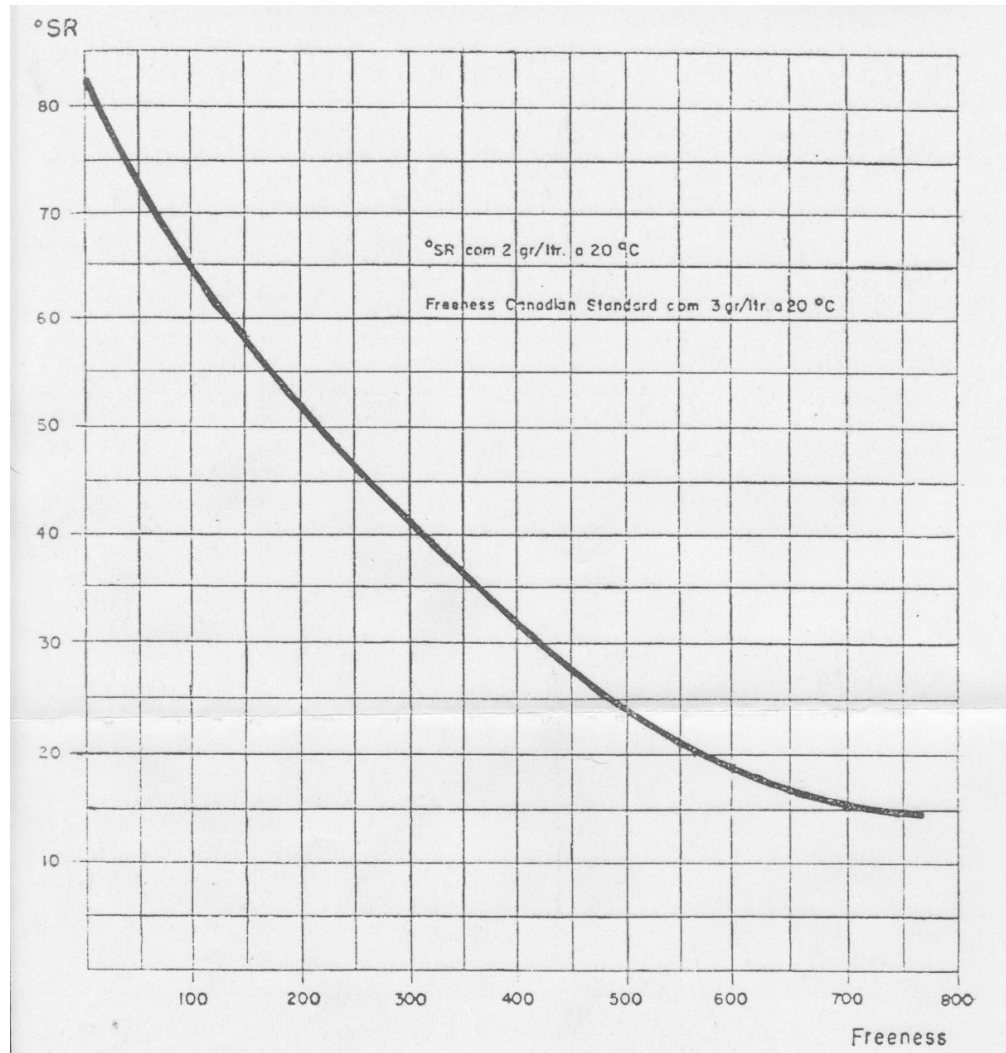
Lect. CS F mL	Temperatura de la pasta en la prueba °C																												Lect. CS F mL		
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23		24	25	26	27	28	29	30									
	Puntos a agregar															Puntos a restar															
30	11	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	1	2	3		4	5	6	7	8	9	11	30								
40	12	10	9	8	7	6	5	3	2	1	0	1	2	3		5	6	7	8	9	10	12	40								
50	14	12	11	10	8	7	6	4	3	1	0	1	3	4		6	7	8	10	11	12	14	50								
60	15	14	12	11	9	8	6	4	3	1	0	1	3	4		6	8	9	11	12	14	15	60								
70	17	15	13	12	10	8	7	5	3	2	0	2	3	5		7	8	10	12	13	15	17	70								
80	19	17	15	13	11	9	8	6	4	2	0	2	4	6		8	9	11	13	15	17	19	80								
90	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0	2	4	6		8	10	12	14	16	18	20	90								
100	21	19	17	15	13	10	8	6	4	2	0	2	4	6		8	10	13	15	17	19	21	100								
110	23	21	18	16	14	11	9	7	5	2	0	2	5	7		9	11	14	16	18	21	23	110								
120	25	22	20	17	15	12	10	7	5	2	0	2	5	7		10	12	15	17	20	22	25	120								
130	26	23	21	18	16	13	11	8	5	3	0	3	5	8		11	13	16	18	21	23	26	130								
140	27	24	22	19	16	14	11	8	5	3	0	3	5	8		11	14	16	19	22	24	27	140								
150	29	26	23	20	17	14	11	9	6	3	0	3	6	9		11	14	17	20	23	26	29	150								
160	30	27	24	21	18	15	12	9	6	3	0	3	6	9		12	15	18	21	24	27	30	160								
170	31	28	25	22	18	15	12	9	6	3	0	3	6	9		12	15	18	22	25	28	31	170								
180	32	29	26	22	19	16	13	10	6	3	0	3	6	10		13	16	19	22	26	29	32	180								
190	33	30	26	23	20	16	13	10	6	3	0	3	6	10		13	16	20	23	26	30	33	190								
200	34	31	27	24	20	17	13	10	7	3	0	3	7	10		13	17	20	24	27	31	34	200								
210	35	31	28	24	21	18	14	10	7	3	0	3	7	10		14	18	21	24	28	31	35	210								
220	36	32	29	25	22	18	14	10	7	4	0	4	7	10		14	18	22	25	29	32	36	220								
230	37	33	30	26	22	19	15	11	7	4	0	4	7	11		15	19	22	26	30	33	37	230								
240	38	34	31	27	23	19	15	11	8	4	0	4	8	11		15	19	23	27	31	34	38	240								
250	39	35	31	27	23	20	16	12	8	4	0	4	8	12		16	20	23	27	31	35	39	250								
260	40	36	32	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12		16	20	24	28	32	36	40	260								
270	41	37	33	29	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12		16	20	24	29	33	37	41	270								
280	42	38	34	29	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13		17	21	25	29	34	38	42	280								
290	42	38	34	29	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13		17	21	25	29	34	38	42	290								
300	43	39	34	30	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13		17	21	25	30	34	39	43	300								
310	43	39	34	30	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13		17	21	25	30	34	39	43	310								
320	43	39	34	30	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13		17	21	25	30	34	39	43	320								
330	44	40	35	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	13		18	22	26	31	35	40	44	330								
340	44	40	35	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	13		18	22	26	31	35	40	44	340								
350	44	40	35	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	13		18	22	26	31	35	40	44	350								
360	44	40	35	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	13		18	22	26	31	35	40	44	360								
370	45	41	36	31	26	22	18	13	9	4	0	4	9	13		18	22	26	31	36	41	45	370								
380	45	41	36	31	27	22	18	13	9	4	0	4	9	13		18	22	27	31	36	41	45	380								
390	45	41	36	31	27	23	18	14	9	4	0	4	9	14		18	23	27	31	36	41	45	390								
400	46	41	37	32	28	23	18	14	9	4	0	4	9	14		18	23	28	32	37	41	46	400								
420	45	41	36	31	27	23	18	14	9	4	0	4	9	14		18	23	27	31	36	41	45	420								
440	45	41	36	31	27	22	18	13	9	4	0	4	9	13		18	22	27	31	36	41	45	440								
460	44	40	35	31	27	22	18	13	9	4	0	4	9	13		18	22	27	31	35	40	44	460								
480	43	39	34	30	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13		17	21	25	30	34	39	43	480								
500	42	38	34	29	25	21	17	13	8	4	0	4	8	13		17	21	25	29	34	38	42	500								
520	42	38	33	29	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12		16	20	24	29	33	38	42	520								
540	42	37	33	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12		16	20	24	28	33	37	42	540								
560	41	37	32	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12		16	20	24	28	32	37	41	560								
580	41	36	32	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12		16	20	24	28	32	36	41	580								
600	40	36	32	28	24	20	16	12	8	4	0	4	8	12		16	20	24	28	32	36	40	600								
620	39	35	31	27	23	19	16	12	8	4	0	4	8	12		16	19	23	27	31	35	39	620								
640	37	33	29	25	21	18	14	11	7	4	0	4	7	11		14	18	21	25	29	33	37	640								
660	36	32	28	25	21	17	14	10	7	3	0	3	7	10		14	17	21	25	28	32	36	660								
680	35	31	27	24	20	17	13	10	6	3	0	3	6	10		13	17	20	24	27	31	35	680								
700	33	30	26	23	20	16	13	9	6	3	0	3	6	9		13	16	20	23	26	30	33	700								

ANEXO 2. Corrección del “freenes” a 0,30 % de consistencia.

Lect. CSF mL	Puntos a agregar							Consistencia de la pasta en la prueba																Puntos a restar							Lect. CSF mL
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40										
20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0	2	3	5	7	9	11	13	15	17	19	20									
30	--	--	--	--	--	10	8	6	4	2	0	2	4	6	8	10	13	15	17	19	21	30									
40	22	20	18	16	13	11	9	7	5	2	0	3	5	7	9	12	14	17	19	21	23	40									
50	25	23	20	18	15	13	10	8	6	3	0	3	6	8	10	13	16	18	21	23	25	50									
60	28	25	22	19	17	14	11	9	6	3	0	3	6	9	11	14	17	19	22	25	27	60									
70	31	27	23	20	18	15	12	9	5	3	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	29	70									
80	33	29	25	22	19	16	13	9	6	3	0	4	7	10	13	16	19	22	25	28	31	80									
90	36	31	27	24	21	17	13	10	7	3	0	4	7	10	13	16	20	23	26	29	32	90									
100	38	33	29	26	22	18	14	10	7	3	0	4	7	11	14	17	21	24	27	30	34	100									
110	40	35	31	27	23	19	15	11	7	3	0	4	8	11	14	18	22	25	28	31	35	110									
120	42	37	33	29	24	19	15	11	7	3	0	4	8	11	15	19	23	26	29	33	36	120									
130	44	39	35	30	25	20	16	12	8	4	0	4	8	12	15	20	24	27	31	35	38	130									
140	46	41	36	31	26	21	17	12	8	4	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	140									
150	48	42	37	32	27	22	17	12	8	4	0	4	8	12	16	21	25	30	34	38	42	150									
160	50	44	39	33	28	23	18	13	9	4	0	4	8	13	17	22	26	31	35	39	43	160									
170	52	46	40	34	29	24	19	14	10	5	0	5	9	14	18	23	27	32	36	41	45	170									
180	54	48	42	36	30	25	20	15	10	5	0	5	10	15	19	24	28	33	37	42	46	180									
190	56	49	43	37	31	26	20	15	10	5	0	5	10	15	19	24	28	33	38	43	47	190									
200	58	51	45	38	32	26	21	15	10	5	0	5	10	15	20	25	29	34	39	44	48	200									
210	60	53	46	39	33	27	21	15	10	5	0	5	10	16	21	26	30	35	40	45	49	210									
220	61	54	47	40	34	28	22	16	10	5	0	5	11	16	21	26	31	36	41	46	50	220									
230	62	55	48	41	35	28	22	17	11	5	0	6	12	17	22	27	32	37	42	47	51	230									
240	63	56	49	42	36	29	23	17	11	5	0	6	12	17	23	28	33	38	43	48	53	240									
250	64	57	50	43	37	30	23	17	11	5	0	6	12	18	23	29	34	39	44	49	54	250									
260	65	58	51	44	37	30	24	18	12	6	0	7	13	19	24	30	35	40	45	50	55	260									
270	67	59	52	45	38	31	25	19	12	6	0	7	13	19	25	31	36	41	46	51	56	270									
280	68	60	53	46	39	32	25	19	12	6	0	7	13	19	25	31	36	41	47	52	57	280									
290	70	62	54	47	40	33	26	19	13	6	0	7	13	19	25	31	36	42	47	52	57	290									
300	72	64	56	48	41	34	27	20	13	6	0	7	13	19	25	31	36	42	48	53	58	300									
310	73	65	57	49	41	34	27	20	13	7	0	7	13	19	25	31	37	43	48	53	58	310									
320	75	66	58	50	42	35	27	20	13	7	0	7	13	19	25	31	37	43	48	53	58	320									
330	77	68	59	51	43	35	27	20	13	7	0	7	13	19	25	32	38	43	48	53	58	330									
340	78	69	60	52	43	35	27	20	13	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	340									
350	79	70	61	52	43	35	27	20	13	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	350									
360	80	70	61	52	43	35	28	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	360									
370	81	71	61	52	44	36	28	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	370									
380	81	71	61	52	44	36	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	380									
390	82	72	62	53	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	390									
400	82	72	62	53	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	400									
420	83	72	62	54	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	420									
440	83	73	63	54	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	54	59	440									
460	83	73	63	54	45	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	44	49	53	58	460									
480	83	73	63	54	46	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	38	42	47	52	57	480									
500	83	73	63	54	46	37	29	21	14	7	0	7	14	20	26	32	36	41	46	51	56	500									
520	82	72	62	53	44	36	28	21	14	7	0	7	13	19	25	30	35	40	45	50	55	520									
540	80	71	62	53	44	36	28	21	14	7	0	6	12	18	24	29	34	39	44	49	54	540									
560	78	70	60	51	43	35	28	21	14	7	0	6	12	17	22	27	32	37	42	47	52	560									
580	76	67	58	50	42	34	27	20	13	6	0	6	12	16	22	27	32	37	42	46	50	580									
600	75	66	58	50	42	34	27	20	13	6	0	6	11	16	21	26	31	36	40	44	48	600									
620	74	65	57	49	41	33	26	19	12	6	0	5	10	15	20	25	30	34	38	42	47	620									
640	73	64	56	48	40	32	25	18	12	6	0	5	10	15	20	25	29	33	37	41	46	640									
660	71	63	55	47	39	31	24	17	11	6	0	5	9	14	19	24	28	31	35	39	45	660									
680	70	63	55	46	39	31	24	16	11	5	0	4	9	13	18	23	27	30	34	38	44	680									
700	69	62	54	46	38	30	23	16	11	5	0	4	8	13	18	22	26	29	33	37	42	700									

Fuente: Quagliotti y Soria.¹

ANEXO 3. Gráfico de corrección entre mL y °SR



Fuente: Quagliotti y Soria.¹

ANEXO 4. Datos de CSF de pulpa de *Eucalyptus* sin blanquear para fabricación de hojas manuales y su respectiva corrección

Refinación	CSF	Temperatura	Consistencia	Corrección	Corrección	CSF corregido		°SR
rpm	ml	°C	%	Temperatura (ml)	Consistencia (ml)	ml	ml	°
0	590	20,7	30%	-4	0	586	587	21
	595	22	30%	-8	0	587		
1500	355	19,8	30%	0	0	355	365	33
	375	19,8	30%	0	0	375		
4000	285	19,8	30%	0	0	285	283	41
	280	19,8	30%	0	0	280		

ANEXO 5. Datos de las propiedades físicas de la pulpa sin blanquear sin refinación para determinar su gramaje

0 rpm	Diámetro hoja 1	Diámetro hoja 2	Diámetro promedio	Área	Peso (5 hojas)	Gramaje (B.H)
Muestra	mm	mm	mm	m ²	g	g/m ²
1	157,5	157,5	157,5	0,0195	6,339	64,70
2	158,5	158,5	158,5	0,0197		
3	158	158	158	0,0196		
4	158	158	158	0,0196		
5	157,5	158	157,75	0,0195		
	Área total (m ²)			0,0980	6,312	64,80
6	157	158	157,5	0,0195		
7	156	158	157	0,0194		
8	157,5	157,5	157,5	0,0195		
9	158	158	158	0,0196		
10	157,5	157,5	157,5	0,0195	6,326	64,75
	Área total (m ²)			0,0974		
	Área total promedio (m ²)			0,0977		
	Peso promedio				6,326	64,75
	Gramaje promedio					

ANEXO 6. Datos de las propiedades físicas de la pulpa sin blanquear sin refinación para determinar espesor, tracción, desgarro y reventamiento

0 rpm	Espesor		Tracción				Desgarro			Reventamiento	
Muestra	micras		kgf		mm		Nm		Nm corregido	kPa	
1	526	531	3,410	3,190	2,450	2,188	130	300		145	145
2	519	530	3,640	3,100	2,713	1,894	150	315		140	135
3	539	532	3,190	3,510	2,138	2,594	140	300		150	155
4	529	529	3,380	3,400	2,513	2,631	145	355		145	145
5	528	526	3,240	3,640	2,175	2,725				150	150
Promedio	529		3,370		2,402		318			146	
Espesor de una hoja en (mm)	0,106		Índice tracción		34,05		Índice desgarro			4,91	
										Índice reventamiento	
										2,26	
6	521	523	3,440	3,750	2,225	2,556	130	380		160	155
7	522	515	3,80	3,470	2,694	2,450	135	320		160	145
8	524	515	3,280	3,310	2,263	2,319	140	310		160	160
9	521	518	3,490	3,500	2,413	2,269	145	320		150	160
10	521	514	3,460	3,110	2,256	2,131				145	145
Promedio	519		3,461		2,358		333			146	
Espesor de una hoja en (mm)	0,104		Índice tracción		34,92		Índice desgarro			5,13	
			(N*m/g)				(mNm2/g)			Índice reventamiento	
										(kPa*m²/g)	
										2,25	

ANEXO 7. Datos de las propiedades físicas de la pulpa sin blanquear refinada a 1500 rpm para determinar su gramaje

1500 rpm	Diámetro hoja 1	Diámetro hoja 2	Diámetro promedio	Área	Peso (5 hojas)	Gramaje (B.H)
Muestra	mm	mm	mm	m ²	g	g/m ²
1	158	157,5	157,75	0,0195	6,254	64,08
2	157,5	158	157,75	0,0195		
3	157,5	157,5	157,5	0,0195		
4	157,5	158	157,75	0,0195		
5	157,5	157,5	157,5	0,0195		
Área total (m²)				0,0976	6,132	62,55
6	158	158	158	0,0196		
7	158	158	158	0,0196		
8	158	158	158	0,0196		
9	158	158	158	0,0196		
10	158	158	158	0,0196	6,193	63,31
Área total (m²)				0,0980		
Área total promedio (m²)				0,0978		
Peso promedio					6,193	
Gramaje promedio						63,31

ANEXO 8. Datos de las propiedades físicas de la pulpa sin blanquear refinada a 1500 rpm para determinar espesor, tracción, desgarro y reventamiento

1500 rpm	Espesor		Tracción				Desgarro			Reventamiento	
Muestra	micras		kgf		mm			Nm	Nm corregido	kPa	
1	415	417	7,390	7,610	4,719	4,875	130	400		410	410
2	417	414	7,400	7,200	4,544	4,306	150	385		410	410
3	414	415	7,310	7,430	4,600	4,506	140	375		415	405
4	420	420	7,690	7,060	4,738	4,375	145	375		405	415
5	418	417	6,690	7,400	3,800	4,25				385	400
Promedio	417		7,318		4,471		384			406,5	
Espesor de una hoja en (mm)	0,083		Índice tracción 74,66				Índice desgarro 5,99			Índice reventamiento 6,34	
6	413	416	7,120	6,550	4,238	3,500	130	370		415	395
7	417	416	6,970	7,480	4,000	4,638	135	365		405	410
8	418	417	6,850	7,840	3,825	4,700	140	380		380	380
9	416	416	7,030	7,300	4,231	4,431	145	355		405	405
10	414	418	7,290	7,490	4,250	4,662				405	405
Promedio	416		7,192		4,248		368			407	
Espesor de una hoja en (mm)	0,083		Índice tracción (N*m/g) 75,17				Índice desgarro (mNm2/g) 5,88			Índice reventamiento (kPa*m²/g) 6,50	

ANEXO 9. Datos de las propiedades físicas de la pulpa sin blanquear refinada a 4000 rpm para determinar su gramaje

4000 rpm	Diámetro hoja 1	Diámetro hoja 2	Diámetro promedio	Área	Peso (5 hojas)	Gramaje (B.H)
Muestra	mm	mm	mm	m ²	g	g/m ²
1	158	158	158	0,0196	6,180	63,04
2	158	158	158	0,0196		
3	158	158	158	0,0196		
4	158	158	158	0,0196		
5	158	158	158	0,0196		
Área total (m²)				0,0980	6,384	65,37
6	158	158	158	0,0196		
7	158	157	157,5	0,0195		
8	158	158	158	0,0196		
9	157,5	157,5	157,5	0,0195		
10	157	158	157,5	0,0195	6,282	64,20
Área total (m²)				0,0977		
Área total promedio (m²)				0,0978		
Peso promedio					6,282	
Gramaje promedio						64,20

ANEXO 10. Datos de las propiedades físicas de la pulpa sin blanquear refinada a 4000 rpm para determinar espesor, tracción, desgarro y reventamiento

4000 rpm	Espesor		Tracción				Desgarro			Reventamiento	
Muestra	micras		kgf		mm			Nm	Nm corregido	kPa	
1	395	402	8,600	8,510	4,963	4,537	130	300		490	510
2	394	394	8,360	6,010	4,556	4,537	150	315		420	430
3	397	396	8,060	6,650	4,106	3,963	140	300		500	485
4	398	402	8,450	8,600	4,594	4,963	145	355		470	505
5	395	396	7,550	8,160	3,763	4,662				490	450
Promedio	397		7,895		4,464		318			475	
Espesor de una hoja en (mm)	0,079		Índice tracción 81,88				Índice desgarro 5,04			Índice reventamiento 7,53	
6	407	409	7,790	7,830	4,300	4,519	130	380		470	470
7	409	406	8,700	8,300	4,781	4,963	135	320		480	465
8	410	406	7,580	8,770	4,206	4,613	140	310		480	380
9	407	409	7,850	8,110	3,750	4,406	145	320		490	490
10	410	406	6,570	8,130	3,206	4,681				470	510
Promedio	408		7,963		4,343		333			475	
Espesor de una hoja en (mm)	0,082		Índice tracción (N*m/g) 79,64				Índice desgarro (mNm2/g) 5,09			Índice reventamiento (kPa*m²/g) 7,27	

ANEXO 11. Determinación del número Kappa para la pulpa sin blanquear

Muestra	Toma (g)	Blanco (a)	Gasto (b)	Normalidad	Kappa	Fecha	Consistencia		Porcentaje
		(ml Na ₂ S ₂ O ₃)	(ml Na ₂ S ₂ O ₃)	Na ₂ S ₂ O ₃			Mh (g)	Ms (g)	
1	12,007	48,85	28	0,199	11,31	20/6/13			30
1	12,0256	49,1	27,8	0,199	10,11	28/6/13	10,03	3,44	34
2	12,0236	49,1	30,3	0,199	8,52	28/6/14	10,02	3,56	35
3	12,0005	49,1	28,4	0,199	9,57	28/6/15	10	3,52	35

	Reactivo	pH
1	H ₂ SO ₄	4,23
2	H ₂ O ₂ +NaOH	12,41
3	H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄	5,54