



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BLANQUEO DE CELULOSA USANDO PROCESOS AVANZADOS DE
OXIDACIÓN.**

TESIS presentada por:

I.Q. ALFONSO VARGAS SANTILLÁN

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor: Maestro en Ciencias Ambientales Gabriel Martínez Herrera

Co Asesor: Doctor en Recursos Ligno-celulósicos José Guadalupe Rutiaga

Morelia, Mich. Abril 2014

Resumen

Los métodos avanzados de oxidación han mostrado una eficacia mayor en comparación a los métodos convencionales usados para la degradación de lignina en solución acuosa, utilizando las nuevas tecnologías, sabiendo que la celulosa se comporta como un cuerpo cristalizado, aunque la orientación de los elementos cristalinos difieren según el origen de dicha substancia, se encontró que la oxidación en apoyo con la luz ultravioleta ataca degradando el recubrimiento de lignina que tiene alrededor de la celulosa sin afectarla por el grado de absortividad que tiene cada una de las sustancias involucradas. Aumentando así la blancura sin perder las propiedades físico-mecánicas de la pulpa.

En el presente trabajo se analizará el grado de deslignificación, el grado de blancura y diferentes propiedades físico-mecánicas que puede alcanzar una pulpa kraft sometiendo a irradiación con luz ultravioleta, para esto se llevará a cabo en un medio oxidante con peróxido de hidrógeno que con ayuda de la luz ultravioleta potencializa el poder oxidativo formando radical perhidroxilo e hidroxilo depende del pH y la concentración de peróxido. Para esto se realizó un diseño experimental 2^3 donde los factores fueron tiempo de irradiación, concentración de peróxido y pH. Posteriormente se analizó el No. de Kappa para encontrar el nivel de deslignificación, se hizo análisis de blancura, se sacó la viscosidad y por último el análisis físico-mecánico (Tiempo de Drenado, Largo de Ruptura, Índice de Explosión. Índice de rasgado, Porosidad, Resistencia al Dobles y Reversión de color). Se encontró en el análisis de varianza que la luz ultravioleta tiene efecto significativo para la deslignificación de la pulpa bajando el No. de Kappa de 2.28 a 1.6, también para la blancura obteniendo de 61.43 a 67.89 grados de blancura, en comparación de la muestra donde se irradió luz UVC; además se encontró en el análisis estadístico que la luz no afecta significativamente en los análisis de viscosidad y en el análisis físico-mecánico. Encontrando así que la luz se puede utilizar como medio deslignificante sin afectar las propiedades de la celulosa.

Palabras clave: Métodos avanzados de oxidación, blanqueo de celulosa, deslignificación

Abstract

Advanced oxidation methods have shown a higher efficiency than conventional methods in the degradation of lignin in aqueous solution, using it in the destruction of contaminant in polluted water in this substance. Knowing that advanced oxidation methods eliminates the lignin in water and that the cellulose is a crystalline substance that doesn't absorb light, it has shown a better oxidation supported with ultraviolet light that affects the covering lignin layer of cellulose. The light increases the whiteness and brightness of cellulose without affecting the physical and mechanical properties.

In the present work, it is analyzed the point of delignification, brightness and different physical and mechanical properties that and cellulosic pulp can reach using ultraviolet light in oxidant milieu of hydrogen peroxide. It is used a 23 experimental factorial design that uses ultraviolet light, hydrogen peroxide, concentration and pH as design factors. The pulp is submitted with these three different factors. After the oxidation of pulp is analyzed through number of kappa to know the delignification degree, it is analyzed the brightness and mechanical properties as well. The ANOVA shows that ultraviolet light has a significant effect in the kappa number and brightness. However, the physical and mechanical analysis shows that it doesn't have a significant effect. It indicated that the advanced oxidation methods using photolysis of hydrogen peroxide can be used as an overture to bleach cellulose pulp.

Key words: Advance oxidation methods, bleach, delignification

Contenido

INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	2
OBJETIVOS	3
Objetivo General.	3
Objetivos Específicos	3
HIPÓTESIS	4
CELULOSA	5
Oxidación de la celulosa	9
Fotoxidación e irradiación con luz UV	10
Hidrólisis de la celulosa	15
Hidrólisis ácida	15
Hidrólisis alcalina	17
Catálisis metálica	17
LIGNINA	17
Lignina y luz ultravioleta	20
Oxidación de Lignina	24
Halogenación de Lignina	24
PROCESO KRAFT	25
BLANQUEO DE PULPA	25
Bióxido de cloro	29
Peróxido de hidrógeno y de sodio	30
PROCESO DE BLANQUEO	32
TAOs (Técnicas Avanzadas de Oxidación)	35
Conceptos básicos de Foto-química	37
<i>Primera ley de la fotoquímica</i>	37
<i>Segunda ley de la fotoquímica</i>	37
<i>Tercera ley de la fotoquímica</i>	38

UV/H ₂ O ₂	39
Ozono.....	42
Foto-Fenton.....	43
Parámetros de un reactor Foto-químico	44
METODOLOGÍA	47
3.1 Selección de madera.....	48
3.2 Obtención de pulpa cruda.....	49
3.3 Primer etapa de blanqueo con Dióxido de Cloro.....	50
3.4 Segunda etapa de blanqueo con una extracción alcalina con hidróxido de sodio.....	51
3.5-Tercer etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio básico.....	51
3.6 Proceso avanzado de oxidación, diseño de experimentos.....	51
3.7 Evaluación físico-mecánica de la pulpa Kraft blanqueada	55
ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	56
4.1 Tamizado de madera.....	56
4.2 Obtención de pulpa kraft.....	56
4.3 Primera etapa de blanqueo con dióxido de cloro.....	57
4.4 Segunda etapa de blanqueo con una extracción alcalina con hidróxido de sodio.....	57
4.5 Tercera etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio básico.....	58
4.6 Datos de operación para el Proceso Avanzado de Oxidación.....	58
4.7 Pruebas Químicas y Físico-mecánicas después del Proceso avanzado de oxidación, con el diseño de experimentos.....	59
4.7.1 No. de Kappa D1.....	59
4.7.2 Viscosidad D1.....	62
4.7.3 Blancura D1	65
4.7.4 Opacidad D1	68
4.7.5 Tiempo de Drenado D1	71
4.7.6 Largo de ruptura D1	72
4.7.7 Índice de Explosión D1	74
4.7.8 Índice de Rasgado D1.....	77
4.7.9 Porosidad	80
4.7.10 Resistencia al Doblez.....	81
4.7.11 Tiempo de Drenado D2.....	84

4.7.12 Largo de Ruptura D2	85
4.7.13 Índice de Explosión D2	86
4.7.14 Índice de Rasgado D2	88
4.7.15 Porosidad D2	89
4.7.16 Resistencia al Doble D2	89
4.8 Espectro de luz en lámpara UVC	91
4.9 Reversión de color	91
4.10 Análisis Económico	93
CONCLUSIONES	96
Bibliografía	98
Apéndice A	105

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Debido a que la celulosa es el principal insumo en la producción de papeles blancos, es necesario someter a la pulpa celulósica a un tratamiento con productos agresivos con el propósito de extraer el remanente de lignina, resinas, iones metálicos y otras sustancias que podrían afectar el proceso de producción del papel. Diferentes productos químicos, como el dióxido de cloro, el oxígeno y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2 agua oxigenada) son agregados en forma secuencial a la pulpa para blanquearla extrayéndole la lignina. De esta manera, los consumidores de celulosa reciben un producto que les permite producir papeles con los atributos requeridos de blancura y brillo, los que no decaen significativamente con el paso del tiempo. Los compuestos actualmente en uso en esta fase del proceso han sustituido a otros que fueron eliminados, ya que se demostró que generaban productos remanentes nocivos para el medio ambiente, aun así sigue drenando grandes cantidades de agua que se ha demostrado contener una concentración de 950 ppm de DQO. [Martínez et. al.]

En este proceso de blanqueo significa, necesariamente, una reducción del rendimiento de la madera, medido en m^3 de madera por tonelada de celulosa; ya que se elimina una parte importante de la lignina que aún permanece en la pasta café y además, una parte de las fibras de celulosa se degradan debido a los agentes químicos que intervienen en el proceso. Normalmente, en todo el proceso de blanqueo se pierde entre 5% y 9% de la pasta café, para alcanzar blancura estándar de 89% a 91%, según la norma ISO-2470 [International Organization for Standardization].

El blanqueo de la celulosa continúa agregando en sucesivas etapas distintos productos químicos que oxidan o modifican la estructura molecular de la lignina y otros elementos presentes en la pasta de celulosa cruda, facilitando su disolución y posterior extracción. La pasta es lavada al final de cada etapa para remover los materiales orgánicos solubles. Estas reacciones químicas se realizan en tanques a alta temperatura y en un ambiente ácido ($pH < 4$). Considerando que en este proceso se generan algunos componentes orgánicos que no son solubles en un ambiente ácido, es necesario intercalar etapas utilizando productos químicos que generan un medio alcalino, para poder extraer estos componentes en la

estación de lavado. La pasta resultante, prácticamente libre de lignina, puede ser secada para obtener la celulosa blanca Kraft [Wise 1962].

El residuo líquido procedente de la planta de blanqueo, es conducido a las plantas de tratamiento, con el objeto de ser purificado, eliminando la mayoría de sustancias nocivas para el medio ambiente antes de salir de la planta química. En este esquema las industrias que se consideran más contaminantes con el flujo de aguas residuales y el grado de contaminación son: azucarera, petrolera, siderúrgica y la de celulosa y papel [INEGI 1999].

A través de los avances recientes, se han descubierto diferentes técnicas de tratamiento de agua llamadas “Procesos de Oxidación Avanzadas”(POA’s) o también conocidos como “Tecnologías Avanzadas de Oxidación” (TAO’s) que logran eliminar concentraciones considerables de materia orgánica (en el caso del agua residual con lignina) a través de la formación del radical hidroxilo que es un oxidante que logra mineralizar los compuestos orgánicos presentes en el agua. Debido a que los tratamientos convencionales para los efluentes con residuos, no han logrado descomponer dichos compuestos orgánicos de manera eficiente se han estudiado estas técnicas (POAs) ampliamente para lograr una mayor remoción de contaminantes en el agua residual y en nuestro caso de estudio para eliminar la lignina alrededor de la fibra coloreada.

En éste sentido sabiendo que los procesos de blanqueo utilizan oxidantes para degradar y separar la lignina alrededor de la pulpa de la fibra, este proyecto se basó en la utilización de un procesos avanzado de oxidación para el posible blanqueo de dicha fibra tomando en cuenta que ya se ha utilizado para degradar lignina para el agua residual de dicho proceso.

JUSTIFICACIÓN

La celulosa es un importante insumo para la fabricación de diferentes productos que se usan diariamente en cualquier hogar del mundo. Estos productos ya se han hecho inherentemente indispensables por eso, a nivel mundial alcanzó una producción de celulosa en 190 millones de toneladas en el año [ASPAPPEL2004]. La celulosa es utilizada principalmente para la fabricación de papel, en sus diferentes usos el papel es corrugado, para periódico, tissue, de

impresión y escritura, estos últimos tres son sometidos a tratamientos de blanqueo que le dan sus características para su apariencia final.

Ante las cuestiones planteadas ésta investigación en particular aborda el blanqueo de celulosa, de la industria de celulosa y papel usando métodos para elevar el blanqueo usando métodos diferentes a los convencionales, además de utilizar un tratamiento que promete eliminar el contaminante que en los ahora usados desprenden al blanquear la pulpa y que es resultado de la adición de reactivos, desde esta misma etapa. Adicionalmente en términos económicos además de ambientales se busca encontrar la eliminación o disminución en la adición de productos químicos utilizados para la etapa de blanqueo.

OBJETIVOS

Objetivo General.

Blanquear pulpa celulósica tipo Kraft a nivel laboratorio utilizando procesos avanzados de oxidación y deslignificación.

Objetivos Específicos

- 1.- Aumentar la blancura en el paso de blanqueo con peróxido y luz ultravioleta.
- 2.- Evaluar las propiedades químicas y físico-mecánicas de la pulpa después del tratamiento. (No. de Kappa, Viscosidad, Blancura, Opacidad, Tiempo de Drenado, Largo de Ruptura, Índice de Explosión. Índice de rasgado, Porosidad, Resistencia al Dobles y Reversión de color).
- 3.- Encontrar factibilidad económica con respecto al tratamiento de agua contaminada utilizando métodos avanzados después del blanqueo.

HIPÓTESIS

Los métodos avanzados de oxidación han mostrado una eficacia mayor en comparación a los métodos convencionales usados para la degradación de lignina en solución acuosa, utilizando las nuevas tecnologías, sabiendo que la celulosa se comporta como un cuerpo cristalizado, aunque la orientación de los elementos cristalinos difieren según el origen de dicha sustancia, se espera que la oxidación en apoyo con la luz ultravioleta ataca degradando el recubrimiento de lignina que tiene alrededor de la celulosa sin afectarla por el grado de absorción que tiene cada una de las sustancias involucradas.

Capítulo II

CELULOSA

De todos los compuestos naturales del carbono, la celulosa parece ser el más abundante. En nuestro planeta se forma anualmente en enormes cantidades, como resultado de la fotosíntesis, y es el principal componente de la pared celular de todas las maderas, pajas, pastos, fibra liberianas, y pelos de semillas. Puesto que como más frecuentemente se encuentra es en forma fibrosa, y dado que su resistencia a la tensión es muy grande, además de ser muy insoluble en agua a fría o caliente, no debe sorprender que la celulosa constituya un importante componente característico de la pulpa y del papel [ASPAPPEL 2008].

La celulosa es un carbohidrato; de esta manera se relaciona con los azúcares. Sin embargo, es un polisacárido, término que indica que su molécula contiene muchas unidades de azúcares. Al analizar la celulosa de algodón cuidadosamente purificada, se observa que tiene 44% de carbono, 6.22% de hidrógeno y 49.34% de oxígeno. Esta composición corresponde a la fórmula empírica ($C_6H_{10}O_5$). La evidencia experimental demuestra que el peso molecular de la celulosa es mucho mayor que el 162 requerido por la fórmula anterior, la que generalmente se modifica al leerse $(C_6H_{10}O_5)_x$ o $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Fig. 2.1). Muchas determinaciones individuales de peso molecular y muchos otros datos experimentales indican que el valor de n o x es muy grande, están a menudo comprendiendo entre 1000 y 5000 dependiendo de la forma de cómo se aisló, trató y purificó la celulosa y también de cómo se hicieron las determinaciones. Al número de veces (es decir, n o x) que la unidad de $C_6H_{10}O_5$ se repite, a menudo se le llama *grado de polimerización* (G.P.). Frecuentemente, el peso molecular está comprendido entre 163,000 y 810,000 g/g-mol, pero puede caer debajo de estas cifras o estar bastante por encima. Algunos investigadores afirman que el valor de n o x es superior a 10,000, lo cual llevaría su peso molecular a más de 1,620,000 g/g-mol, todas éstas cifras son promedio [Timell 1953].

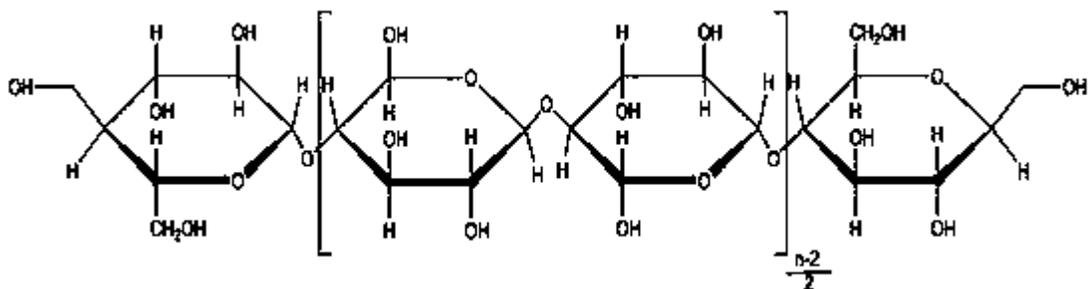


Fig. 2.1 Estructura de la celulosa en donde n equivale al número de unidades de anhidroglucosa.

**La sección entre paréntesis puede considerarse celobiosa menos una molécula de agua, es de particular interés al formarse en reacción ha llegado a ser una buena forma de diagnóstico para la cadena de celulosa tratándola con anhídrido acético y ácido sulfúrico [Ott, Spurlin 1957].*

La celulosa antes descrita representa una celulosa ideal. El cuadro es más complejo y menos fácil de interpretar cuando la celulosa se ha aislado de un tejido lignificado como la madera. Este tejido involucra una pared celular, en la cual la celulosa, las *hemicelulosas*, y la *lignina*.

Desde el punto de vista técnico y comercial, la celulosa recibe diferentes denominaciones, dependiendo del proceso que se utilice para separar las fibras de celulosa del resto de las componentes de la madera: Celulosa Química se obtiene a partir de un proceso de la cocción de las partículas de madera (chips) con diferentes productos químicos a altas temperaturas y presiones. La Celulosa Mecánica, mejor conocida como Pasta Mecánica, se obtiene desfibrando la madera a altas temperaturas y presiones. Entre ambas categorías está también la celulosa denominada Químio-Termo-Mecánica, donde se utiliza una combinación de los procesos anteriores. La celulosa resultante de estos procesos tiene la forma de una pasta (tiene un alto contenido de agua) y tiene aún un contenido importante de lignina, que le da una tonalidad color café, similar al color natural de la madera. La celulosa elaborada mediante el proceso denominado "kraft", a través del cual los chips de maderas son cocidos en una solución alcalina basada en sulfatos y soda cáustica para extraerles la lignina; estos compuestos químicos son posteriormente recuperados para su reutilización, en un proceso de ciclo cerrado.

Las moléculas filiformes de celulosa difieren en longitud, y cualquier método que se use para determinar su G.P. da solamente cifras promedio. A pesar de su magnitud, las moléculas individuales no son visibles al microscopio o al microscopio electrónico. Ellas forman microfibrilares, algunas de cuyas propiedades han sido medidas interpretando análisis por rayos X. En estas microfibrilas, que se observan por medio del microscopio electrónico, algunas áreas parecen estar nítidamente ordenadas, paralelas unas con otras y estrechamente empacadas. Estas muestran un arreglo similar al de un cristal. En otras zonas, sin embargo, las moléculas dentro de las fibrilas están desordenadas, y su arreglo es por completo al azar. Algunas de las moléculas de celulosa pasarán a través de una o más zonas cristalinas y desordenadas y, dependiendo del origen de la celulosa y/o tratamiento, las áreas de cristalinidad y no cristalinidad varían consideradamente. Estas áreas llegan a manifestarse por diferencias en diagramas de rayos X. Dado que las zonas cristalinas compactas son mucho más resistentes al ataque químico que las áreas no cristalinas (o amorfas), a las primeras a menudo se les llama áreas “inaccesibles”, y a las últimas, “accesibles” (Fig. 2.2). En las zonas cristalinas, los grupos hidroxilo de una molécula de celulosa se aproximan muy íntimamente a los de una molécula vecina, paralela. Estas cadenas de celulosa se sostienen entre sí por fuerzas de valencia secundaria, algunas de las cuales se atribuyen a fuerzas de Van Der Waals y otras a los más resistentes puentes de hidrógeno. Aunque tales fuerzas son mucho más pequeñas que las que involucran valencia primaria, por ejemplo, la de la ligadura glucosídica entre las unidades de glucosa, en la celulosa, a ellas se deben, en parte, las sorprendentes propiedades de resistencia de las fibras de celulosa. Las zonas cristalinas de la fibrila son, quizá, la causa de la alta tenacidad de la fibra. A las áreas amorfas se les puede atribuir la elasticidad y la capacidad de hinchamiento, también características de la celulosa [Wise 1962].

Cuando una madera se libera de los extractos (los cuales son solubles en agua fría o en solventes orgánicos neutros) y luego se libera cuidadosamente de la lignina, rinde un producto fibroso llamado *holocelulosa*, que representa la suma total de la celulosa y otros polisacáridos. Estos últimos se llaman, generalmente, *hemicelulosas* (o poliosas) [Conrall 1950].

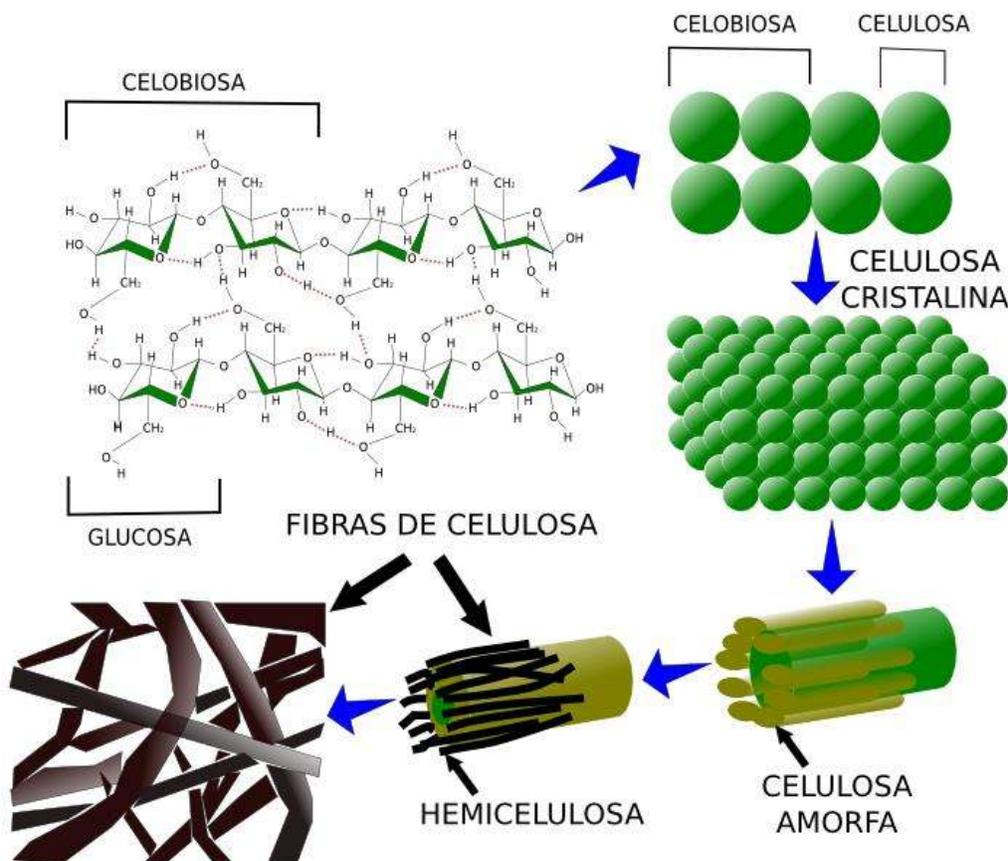


Fig. 2.2 Holocelulosa, celobiosa, glucosa, hemicelulosa y celulosa cristalina.

En el caso de pulpas liberadas de lignina por medio de un blanqueo adecuado y controlado, se ha demostrado, en repetidas ocasiones, que las hemicelulosas contribuyen, en mucho, a las resistencias a la tensión, explosión y dobles de la hoja. Aparentemente, tanto las cantidades y tipo de hemicelulosas en una pulpa, como también su accesibilidad, tendrá influencia en su efecto sobre las propiedades de las pulpa y sobre el tipo de papel que se puede hacer a partir de dicha pulpa. Si en una pulpa al sulfito, el contenido de hemicelulosas es relativamente alto y la pulpa se hidrata rápidamente por efecto del batido, la pasta será bastante apropiada para la fabricación de papel. Si, por el contrario, el contenido de hemicelulosa es muy bajo (como resultado de un tratamiento auxiliar con álcali, después de obtención de la pulpa), el batido consume entonces tiempo y energía, y el producto fibroso tendrá un alto contenido de α -celulosa. Entre tales extremos hay muchos productos intermedios, y para un tipo específico de papel, a menudo existe contenido óptimo de hemicelulosas [Quick 1957].

Existen ciertas desventajas por la presencia de hemicelulosas, aun cuando las pulpas se vayan a usar en la fabricación de papel. En el caso de ciertas pulpas blanqueadas, parece que las hemicelulosas (al menos en parte) son responsables por cierta pérdida de blancura (llamada reversión) durante el almacenamiento o envejecimiento de la pulpa blanqueada. En la producción de papeles para los capacitores a partir de pulpa kraft de pinabete, parece ser importante eliminación de hemicelulosas para obtener el factor mínimo de potencia requerido, y las hemicelulosas no son deseables en la fabricación de papeles-filtro absorbentes [Thompson 1953].

El G.P. promedio en peso es muy importante para el químico especialista en celulosa, debido al hecho de que las viscosidades intrínsecas son íntimamente proporcionales al G.P. hasta de 1200, que es el rango generalmente encontrado en las celulosas comerciales. Algunas veces es importante conocer la composición de una muestra celulósica polimérica homóloga. Mientras más uniforme es la polimolecularidad de una celulosa, mejores son sus propiedades físicas y químicas. El método más común para determinar el G.P. promedio de muestras de celulosa, implica la medición de viscosidad. La viscosidad de un líquido se define como la fuerza por centímetro cuadrado necesaria para mantener un gradiente de velocidad unitario entre dos capas paralelas del líquido considerado [Wethern 1952].

Oxidación de la celulosa

La oxidación, generada por la reacción con el oxígeno ambiental, provoca en los distintos componentes del papel reacciones que generan grupos cromóforos (con dobles enlaces), que retornan coloración al papel (amarillamiento). En la oxidación influyen en gran medida los agentes inductivos: humedad, temperatura, luz, contaminantes atmosféricos, oxígeno y cationes metálicos. Ante la oxidación, a celulosa puede perder la capacidad de generar puentes de hidrógeno, lo cual provoca la pérdida de algunas propiedades físicas del papel y que se vuelva más frágil. En los soportes de papel se oxidarán primero los contenidos de lignina (si los tiene), después las hemicelulosas y finalmente a la celulosa cristalina o α -celulosa.

Afortunadamente para el fabricante de pulpa, la celulosa es relativamente resistente a la oxidación (parcialmente, con agentes de blanqueo), y las operaciones de blanqueo, cuidadosamente reguladas, pueden servir para la eliminación de pequeñas cantidades de

impurezas (por ejemplo, lignina). No obstante, los muchos grupos hidroxilo de la celulosa hacen suponer que ciertos oxidantes, cuando se usan en exceso, pueden tener efectos de marcado deterioro sobre la celulosa. Varios factores controlan la oxidación de la celulosa y determinan su curso. Estos incluyen la naturaleza del oxidante, el pH al que se lleva a cabo la oxidación, y la temperatura del sistema durante la misma. La velocidad de oxidación también puede estar influida por la presencia de otros productos (no oxidantes) [Jones 1950].

Fotooxidación e irradiación con luz UV

En la fotooxidación no sólo influye el oxígeno, sino que interviene también la luz y ésta puede romper la unión β -acetal directamente, lo cual disminuye la resistencia del papel. La oxidación de la celulosa también se puede dar por la fotooxidación de otros componentes del papel, como grasas, ceras, resinas, gelatinas, colas o resina colofonia.

La degradación de celulosa bajo la influencia de luz UV es determinado por la pérdida de peso, y la reducción del contenido de α -celulosa y el grado de polimerización. La exposición de un papel filtro (Whatman No. 1) resultó una pérdida de peso en comportamiento lineal de 5.6% después de 16 horas de exposición [Desai, Shields 1969]. El grado de polimerización cayó rápidamente durante la primera hora de 2000 a 600, seguido de un decaimiento hasta 300 después de 16 horas de exposición Figura 2.3. No se encontró diferencia significativa al utilizar condiciones de temperatura diferente indicando que no influye a la degradación de celulosa. Los resultados de degradación son aleatorios y tiende a seguir una cinética de primer orden.

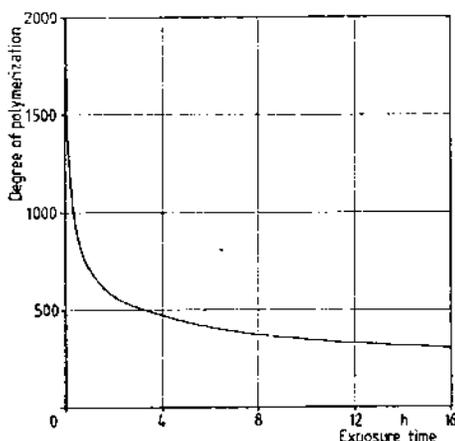


Figura 2.3 Disminución del grado polimérico en la celulosa a la exposición en tiempo de luz UV (lámpara de alta presión de mercurio de 550W, Desai, Shields 1969).

Resultados similares los obtuvieron LeNest, Silvy (1970) quienes irradiaron papel que contenía celulosa pura a una longitud de onda de 300 nm. La pérdida de peso contra el tiempo de irradiación es una función lineal con un pequeño incremento al elevar la temperatura. La energía de activación fue determinada y resultó de 15.5 kJ/mol. Un relativo alto porcentaje de hidrocarburos (CH_4 , CH_6 , C_3H_8) del 9.3% fue encontrada en forma gaseosa producida después de la exposición de 300 h, y una pérdida de peso de 15%.

Hon (1975) irradió pulpa proveniente de madera blanda el contenido de α -celulosa se redujo de estar en un 88% hasta alcanzar 50-40% después de una exposición de 10 horas. La primera muestra se realizó en un ambiente a vacío y la segunda en presencia de oxígeno. En la misma muestra el grado de polimerización se redujo de 850 a 380 y 260 respectivamente.

Por su mínima penetración de rayos ultravioleta en la fotodegradación se considera que es una reacción superficial. En hojas de papel los efectos de la exposición de luz ultravioleta fueron encontrados en la superficie de aproximadamente .15 mm [MacClaren et. al. 1962]. En otro estudio de grado de polimerización una hoja irradiada de un lado obtuvo 350 de grado polimérico mientras que en la otra cara tenía 1400, el grado polimérico inicial fue de 1900 [Desai 1970].

Durante la irradiación de luz UV en celulosa de 185 y 253.7 nm Kujirai (1965, 1966) encontró que la longitud de onda influye en el mecanismo de degradación. Longitudes de onda más corta producen grupos aldehído indicando un hueco en la cadena hidrolítica, mientras que longitudes más grandes producen grupos peróxido, indicando la degradación por partición de oxígeno. La investigación de los productos que se obtienen de la degradación de celulosa son principalmente glucosa, celobiosa, xilosa, xylo-oligómeros, arabinosa y 3- β -Dglucosido-D-arabinosa [Beélik, Hamilton 1959, 1961; Gingras et. al. 1963]. Una probable ruta de reacción se puede ver en la Fig. 2.4.

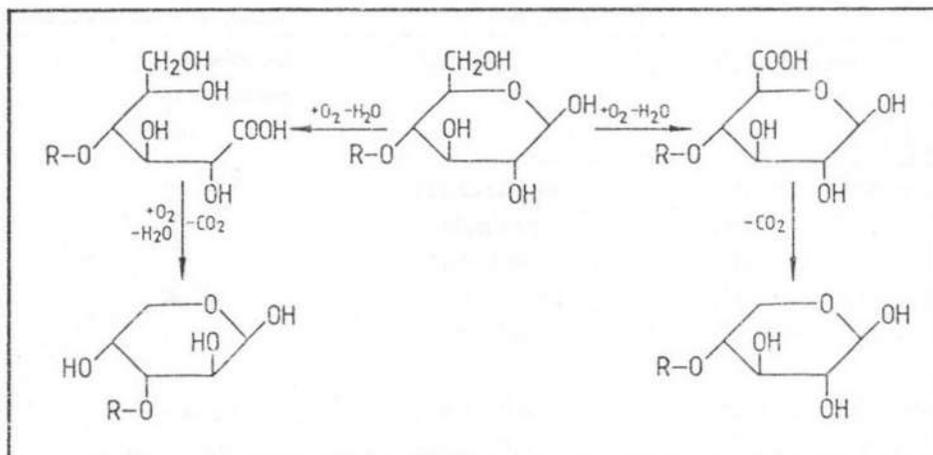


Figura 2.4 Probable ruta de formación de unidades pentosa durante la irradiación con luz UV.

De todas las sustancias volátiles que resultan de la degradación de celulosa son acetaldehído, propionaldehído, metil formiato, acetona, metanol, etanol, metano y etano [Desai, Shields 1969]. Por la degradación de los huecos de carbón-oxígeno y carbono-carbono de la unión de la celulosa requiere de una energía de 340-390 kJ/mol [Desai 1968; Hon 1976^a]. Este nivel energía puede encontrarse e longitudes de onda menores a 340 nm, que corresponden a 350 kJ/mol tabla 2.1.

Tabla 2.1 Energía y energía disociación aproximada de ligando en uniones químicas de la molécula de la celulosa (Hon 1976^a).

Longitud de onda nm	Energía kJ/mol	Disociación de ligando
200	599	
253.7	473	
280	427	O-H
286	419	
288.9	414	C-H
300	398	
307.5	389	C-O
325	368	
340	352	
345	347	C-O
360	331	
400	301	

Una explicación clara de la absorción de los rayos y la degradación a estas longitudes de onda en celulosa y polisacáridos no es fácil de encontrar. Las soluciones de celulosa no muestran diferencia en el rango de 200-400 nm. Soluciones sin color de celulosa en LiBr y H₂SO₄ tienen una aproximación de 260 a 290nm, respectivamente; sólo con cadoxene en solución acuosa tiene un punto distinto de absorción a 235 nm el cual, sin embargo, es atribuido al complejo celulosa-cadoxene [Donetzhuber 1961; Schurz et. al. 1963; Williams 1968].

Durante la irradiación de luz UV se generan radicales que son producidos también por los polisacáridos así como la lignina, pero los radicales formados a partir de los azúcares son fuertemente influenciados por la lignina que contenga. En muchos estudios se ha abordado el estudio de los radicales formados durante la exposición de luz UV en celulosa y lignina.

Numerosos estudios en la formación y el comportamiento de radicales en la fotoirradiación de celulosa han sido publicados por Hon (1975^a, b, c, d; 1976^a, b; 1979). Estos estudios mostraron que durante la irradiación de longitudes de onda no mayor a 330-340nm no se forman radicales en la celulosa o polisacáridos.

En un estudio hecho en una comparación de ESR (electron spin resonance) en varias muestras de celulosa irradiadas con luz UV mostró que dependiendo del grado de cristalinidad de las muestras de eso se encontraba la formación de radicales. La formación de radicales libres eran aproximados desde el rango de amorfo hasta la porción cristalina. [Hon 1976b].

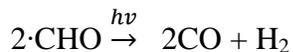
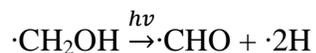
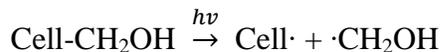
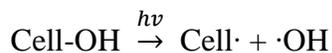
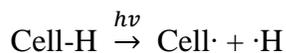
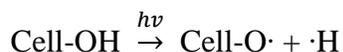
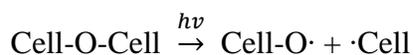
La cristalinidad de la celulosa o α -celulosa como compuesto único, se caracteriza por la baja absorción de la luz y por sus propiedades se ha utilizado como soporte de TiO₂ y usado en fotocatalisis heterogénea para la degradación de contaminantes orgánicos [Jian Zeng 2010].

La presencia de lignina en la celulosa durante la exposición de rayos UV funciona como un protector y los radicales se forman inicialmente sobre ella. Una comparación se hizo entre una celulosa pura y otra que contenía lignina, la primera se detectó radicales a una longitud de onda de 340nm en una atmósfera de aire, mientras que en la segunda sólo en vacío y una atmósfera de nitrógeno se encontró radicales presentes. Se encontraron menos radicales

libres en una pulpa rica en lignina como la anterior que en una muestra de madera irradiada a una longitud de onda mayor a 253.7nm. Con esto se concluye que la lignina en la pulpa afecta en la transferencia de energía. Esto indica que la energía depositada en la celulosa puede ser fácilmente evitada por la presencia de lignina, localizada por un grupo inerte como podría ser el grupo aromático [Hon, Feist 1981].

De la descripción anterior se puede observar que en la transferencia de energía radiante conduce a la localización de energía en las moléculas provocando diferentes reacciones como son, despolimerización, deshidrogenación, deshidroximetilización, etc (Hon 1976a).

Principalmente la reacción de fotodegradación de celulosa puede formularse de la siguiente manera [Hon 1975c]:



El problema del amarillamiento está relacionado con la producción de pulpa y papel. Como se verá más adelante, el color de la pulpa es causada por la lignina y derivados de la misma, y puede ser atribuido por las estructuras de quinonas, quinonas metididicas, etc. [Hon, Glasser 1979]. Independientemente de eso existe amarillamiento a causa de la irradiación con luz. El cambio de color causado por radiación se atribulle por la producción de grupos que contienen oxígeno, por ejemplo carbonilo, carboxilo, hidroperóxido [Kleinert, Marraccini 1966; klenert 1969; Hon 1979]. La cantidad de estos grupos se van elevando respecto al tiempo de irradiación, la concentración de los grupos hidroperóxidos, sin

embargo, son menores respecto a la concentración que se genera de los otros dos grupos estudiados como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Formación de grupos cromóforos en celulosa fotooxidada, irradiada con luz UV ($\lambda > 253.7\text{nm}$) (Hon 1979).

Tiempo de irradiación h	Grupo Carbonilo mmol/100g	Grupos Carboxilo mmol/100g	Grupos Hidroperóxido mmol/100g
0	0.2	0.0	0.0
3	5.6	1.1	0.0
5	10.1	1.9	0.1
10	15.9	4.2	0.3
15	18.5	6.5	0.5
20	22.1	9.7	0.6

Muchos de los compuestos coloreados formados durante la irradiación de lignina con luz solar se pueden atribuir a la reacción entre los radicales intermediarios del grupo fenoxi y oxígeno [Leary 1968, Krigstad, Lin 1970].

Es así que el amarillamiento del papel se inicia por oxidación o fotooxidación, en presencia de oxígeno, los cuales generan grupos cromóforos capaces de absorber la luz, que producirán nuevos grupos funcionales [David y Charles S. Tumosa 2005].

Hidrólisis de la celulosa

Como ya se sabe, la celulosa es un polímero natural, que consta de unidades de glucosas anhidro unidas por enlaces de oxígeno para así unidas conformar la larga cadena de polisacáridos. La unión entre las unidades de glucosa se conoce como el enlace beta-acetal (β -acetal) y se da entre los carbonos 1 y 4 de la estructura del monómero de la glucosa.

La hidrólisis de la celulosa consiste en la ruptura de dichos enlaces, ocasionando que el polímero se seccione y provocando cadenas más cortas, dando como resultado que disminuya la resistencia del polímero y por lo tanto del papel. Hay tres tipos de hidrólisis: ácida, alcalina y enzimática (procesos metabólicos). [Springer 1966; Daruwalla, Shet 1962; Szejtli 1976].

Hidrólisis ácida

Es la más común, pues la presencia de ácidos en el papel ataca las zonas amorfas de la celulosa (hemicelulosas) ya que contienen agua intermolecular que ayuda a la difusión del ácido. Por lo tanto, la alta acidez favorecerá la ruptura del enlace β -acetal (1-4) entre las

moléculas de glucosa que conforman la celulosa, llevando a la pérdida de resistencia mecánica del papel.

El mecanismo es el siguiente:

- Ataque protónico (H^+) del enlace B-acetal (1-4) de la celulosa.
- Ruptura del enlace y formación del catión carbonio.
- Reacción del radical carbonio con agua.
- Producción de grupos terminales hidroxilo o carboxilo.
- Liberación de otro radical H^+ que continúa la reacción (por lo que es cíclica).

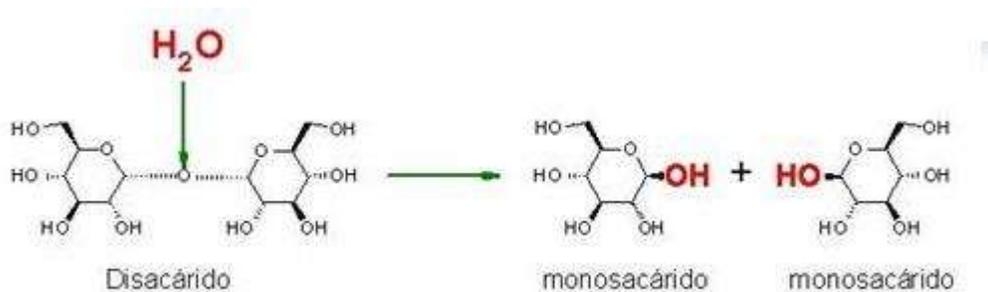


Figura 2.5 Hidrólisis ácida en un disacárido, rompimiento de la cadena.

La acidez que ocasiona este tipo de hidrólisis puede provenir de distintos orígenes.

Las principales fuentes de acidez en el papel son:

- Encolantes de alumbre-colofonia, el alumbre en presencia de agua se disocia y genera H_3O^+ , que es muy inestable y es un ión ácido que puede liberar el protón que inicia el mecanismo de la hidrólisis ácida.
- Residuos de blanqueo de cloro, los cuales pueden generar ácido clorhídrico (HCl), un ácido fuerte, que al disociarse en $H^+ Cl^-$, se genera un protón que puede romper el enlace β-acetal.
- Residuos de ácidos provenientes del proceso al sulfito, que por su proceso utilizan sales de ácido sulfuroso para tener una remoción de lignina, son otros compuestos que también pueden causar hidrólisis ácida.

- d) Acidez de tintas como las ferrogálicas o pigmentos de acetato de cobre también pueden ser fuentes de acidez. Las tintas ferrogálicas están elaboradas a partir de ácido gálico o tánico y durante su producción, al reaccionar con el sulfato ferroso producen ácido sulfúrico, que ataca directamente la unión acetal. Los acetatos de cobre tienden a formar ácido acético que también afecta a la celulosa.
- e) Contaminantes atmosféricos, son principalmente el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. El primero forma ácido nítrico en presencia de agua, éste no ataca directamente la unión β -acetal, pero oxida al grupo hidroxilo del carbono 6 de las unidades de glucosa, en un ácido carboxílico. Lo anterior incrementa la acidez generando eventualmente la ruptura del enlace principal. El dióxido de azufre en presencia de agua formará ácido sulfúrico, que si ataca directamente la unión β -acetal y que además en presencia de iones libres de hierro forma reacciones cíclicas que vuelven a generar ácido sulfúrico. [Henry 1989]

Hidrólisis alcalina

Igual que la ácida, provoca disminución en el grado de polimerización de la celulosa. Ocurre a altas temperaturas y con bases fuertes o si la celulosa presenta grupos oxidados. Por lo que hay que tener cuidado durante las desacidificaciones, pues si el papel se encuentra muy oxidado, se podría presentar este tipo de hidrólisis [Nelson 1992].

Catálisis metálica.

Ésta será causada por metales que pueden provenir de la misma madera, de trazas dentro del digestor o de tintas como la ferrogálica, entre otros. Los más comunes son el hierro y el cobre, pues son muy móviles en presencia de humedad. El cobre no ataca el enlace β -acetal directamente, sino que abre las moléculas de glucosa y cataliza su oxidación. Por otro lado, los iones de hierro (Fe^{2+}) si pueden romper la unión β -acetal formando grupos hidroxilo o carbonilo; pueden catalizar la oxidación de la celulosa y en ocasiones pueden favorecer la formación de ácido sulfúrico [David, Charles 2005].

LIGNINA

Si de la madera se eliminan las celulosas, hemicelulosas, azúcares, almidones, proteínas, aminoácidos, sales inorgánicas, grasas, ceras, resinas, taninos, terpenos, flavanoides, materiales colorantes u otros extractos, del 20% a 30% del material restante se le conoce como lignina (Fig. 2.3). Aparte de los taninos, que están presentes sólo en pequeños

porcentajes, la lignina es el único polímero que se encuentra en la madera, la cual funciona principalmente como relleno o sustancia cementante para impartir rigidez al tejido leñoso [Gleenie, Douglas 1962].

A pesar de la importancia que es el conocer la estructura de la lignina y sus propiedades químicas, más de 150 años de investigación química no han logrado revelar la estructura exacta de la lignina. Esta falta de éxito se puede atribuir a tres factores: primero, la lignina en la madera es un polímero que no puede convertirse en sus partes de monómeros, con buenos rendimientos y sin bastante alteración de las unidades estructurales; segundo las unidades estructurales que comprende el polímero de lignina no son todas de idéntica estructura, ni están ligadas una a otras de la misma manera; tercero, es difícil aislar la lignina tanto de una madera como asociarla en la madera. La complejidad de la lignina rivaliza con la de cualquier polímero conocido que exista en la naturaleza [McCarthy 1957].

En la madera, las ligninas existen probablemente como moléculas de polímeros de cadenas ramificadas que pueden consistir en una red casi infinita, la cual, a su vez, puede estar entretrejida y/o combinada químicamente con las hemicelulosas u otros componentes de madera diferentes de la lignina. A la lignina en este estado, o en cualquier otro estado en que se encuentre en la naturaleza, se le llamará protolignina, es decir, lignina primera o primaria. Actualmente no se conoce método alguno por medio del cual se pueda aislar, sin cambio y en su rendimiento cuantitativo, las protoligninas de la madera [Wardrop 1957].

En general, los científicos estudian y describen las propiedades físicas de las ligninas aisladas, pero usualmente sólo pueden hacer conjeturas sobre las propiedades de la protolignina misma. La mayoría de las ligninas aisladas son polvos amorfos, de color café, con propiedades físicas que algunas veces varían ampliamente, dependiendo del método usado para prepararlas y de la fracción representada de la lignina total. Por ejemplo, las ligninas aisladas por solución preferencial son, por supuesto, solubles; los sulfonatos de lignina son solubles en agua, pero ordinariamente no lo son en solventes orgánicos secos, en tanto que las ligninas alcalinas o kraft son, por lo común, solubles en soluciones acuosas alcalinas, pero no en las mismas soluciones ácidas ni en solventes orgánicos secos, en tanto que las ligninas etanólicas pueden ser solubles en alcoholes. Por lo general, las ligninas de

más bajo peso molecular son más solubles que las de peso molecular mayor. El peso molecular, o peso molecular promedio, es una propiedad característica particularmente importante de la lignina. A partir de mediciones hechas en ultracentrífuga, se encontró que el peso molecular promedio de la MWL (Lignina de madera molida) es de 11,000, tanto para la fácil como para la difícilmente separable. Existe cierta evidencia de que el peso molecular promedio de una unidad estructural en el polímero de la lignina es aproximadamente 184, sobre esta base, el número de promedio de unidades estructurales en el polímero de MWL, esto es, el G.P. promedio es de $11,000/184$, o sea, 60 aproximadamente [Brauns 1961].

La molécula de lignina presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina. La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan su estructura [Taiz Lincoln 2006].

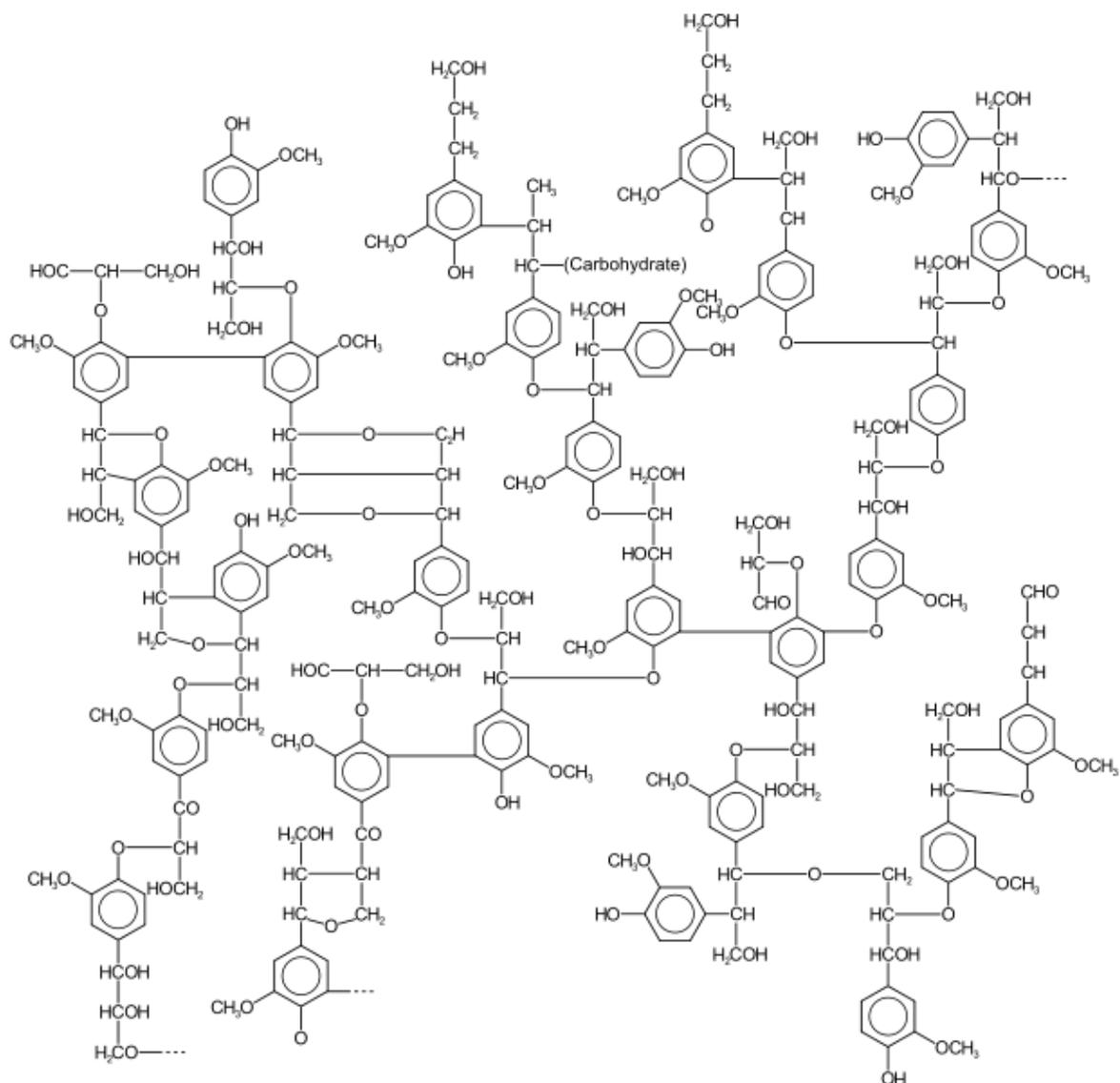


Fig. 2.6 Posible estructura de la lignina [Taiz Lincoln 2006]

Lignina y luz ultravioleta

Otra capacidad importante de la lignina es su capacidad de absorción de luz ultravioleta. La mayoría de las ligninas aisladas exhiben una absorción máxima de luz ultravioleta; para varias ligninas, ésta es de unos 14 L por g-cm a 2,800 Å., aproximadamente, y para los sulfonatos de lignina, de unos 12.5. Al graficar la intensidad de absorción contra una determinada longitud de onda de luz ultravioleta, se obtiene una curva de espectro ultravioleta para la lignina. La forma de esta curva puede variar dependiendo del tipo de lignina, de su solvente, y del pH de la solución, y proporciona cierto conocimiento profundo de la estructura de la lignina. La intensidad de absorción de una solución de

lignina proporciona también un procedimiento sencillo que permite estimar las concentraciones de lignina, mismo que se ha aplicado con éxito para determinar la concentración de los sulfonatos de lignina en licores gastados del proceso al sulfito [Harrys, Hogan 1957].

La luz visible conjunto con luz ultravioleta cercana cambia el color de la madera (contenedora de lignina), obscureciendo o blanqueando dependiendo de la especie de madera. Algunas maderas se blanquean o se tornan en color gris, otras amarillas, rojo, anaranjado o café, esto depende de los componentes de la madera, en muchos casos particulares de los extractos de la misma [Schlunbom 1962]. Estos cambios en los colores puede mejorar la superficie de la madera. Adicionalmente el cambio en el color es influido por otros factores, como la temperatura, la atmosfera y la humedad.

Se ha estudiado diferentes tipos de madera exponiéndolos en contacto con luz ultravioleta, obscureciéndose las primeras horas en atmosferas de aire, oxígeno, nitrógeno y argón [Wengert 1966]. En constante exposición de luz UV las muestras expuestas con aire y con oxígeno después de volverse oscuras, se tornaron blancas, mientras que las que reaccionaron con nitrógeno y argón continuaron siendo oscuras.

En muchas maderas suaves los rayos UV no penetraron más de 75 μm . La luz visible penetró 200 μm , la profundidad depende del color de la madera y del cambio en el color durante la reacción. Los rayos infrarrojos han demostrado mayor penetrabilidad en la superficie de la madera (1-1.5mm).

Los experimentos que se han realizado con madera y materiales lignocelulósicos que fueron irradiados con luz ultravioleta confirmaron que los componentes de la madera fueron atacados en presencia de lignina la cual retarda la degradación de la celulosa. Este fenómeno es explicado por la gran facilidad que tiene la lignina para absorber la luz ultravioleta [Klenert 1970b]. Esto es porque la capacidad de absorber luz para una madera es determinada por la cantidad de lignina en su estructura. Según Norrström (1969) la lignina contribuye del 80-95%, los carbohidratos del 2-20% y los extractos del 2% para el coeficiente de absorción.

Como ya se ha dicho, la lignina es un buen componente de absorción de luz UV y por eso la energía transferida desde el rango de 200 a 400 nm inicia con la degradación de la misma. La absorción ocurre con los grupos cromóforos los cuales se encuentran en la estructura de la lignina. Fig 2.7.

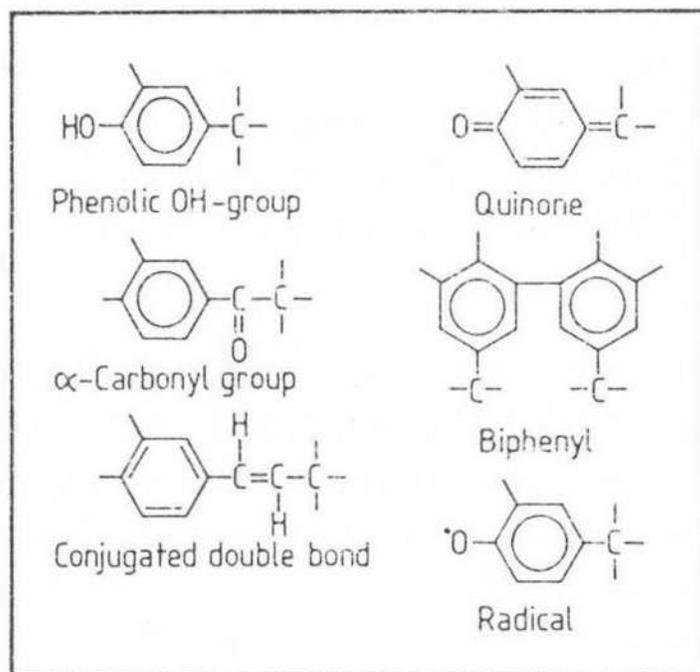


Figura 2.7 Varios grupos cromóforos presentes en la lignina.

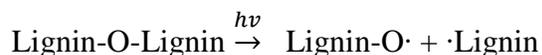
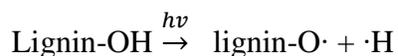
Hon y Grasser (1979) clasificaron los cromóforos que potencialmente existen y los clasificó:

- Grupos funcionales Cromóforos: grupos fenólico hidroxilo, doble enlace, grupos carbonilo, etc.
- Sistemas Cromóforos: quinonas, bifenilos, quinonas metidicas, etc.
- Sistemas Leucocromóforos: Metilenquinonas, fenantrenquinonas, fenilnaftalendionas, bimetilenquinonas, etc.
- Intermediarios: radicales libres.
- Complejos: estructuras quelatos con iones metálicos.

La degradación de lignina por luz UV es notablemente visible después de tiempos cortos de irradiación. La radiación de lignina de madera, lignina sulfonatada y lignina kraft durante

1-3 horas cambió el espectro de absorción, las características decayeron drásticamente [Kleinert 1970c; Lin, Kringstad 1970^a].

Durante la irradiación de luz ultravioleta solo unas pocas reacciones se han supuesto para la producción del radical fenoxi:



En la lignina la energía radiante se ve absorbida predominantemente por el grupo α -carbonil el cual es excitado y el mismo inicia una abstracción de hidrógeno en algún grupo adyacente de estructura fenólica (Fig. 2.8) [Kringstad, Lin 1970]. En la fotodegradación oxidativa de la lignina el grupo α -carboxil parece funcionar como un fotosensibilizador el cual activa al oxígeno convirtiéndolo a un estado de singlete. La probable ruta y mecanismo de reacción para la formación del radical fenoxi en la lignina en participación con oxígeno fue formulado por Brunow y Sivonen [1975] (Fig. 2.9).

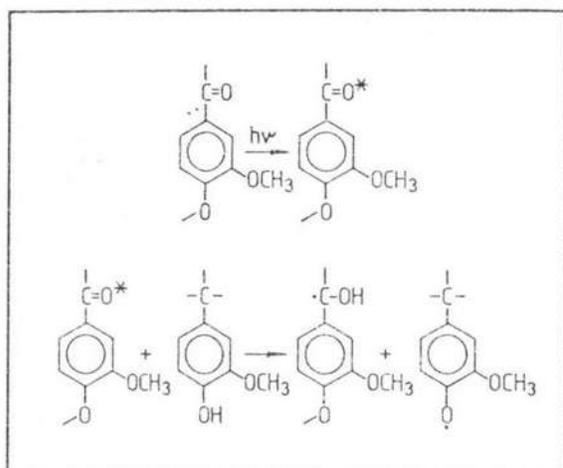


Figura 2.8 Excitación del α -carbonil y la formación de radicales en la lignina por irradiación UV.

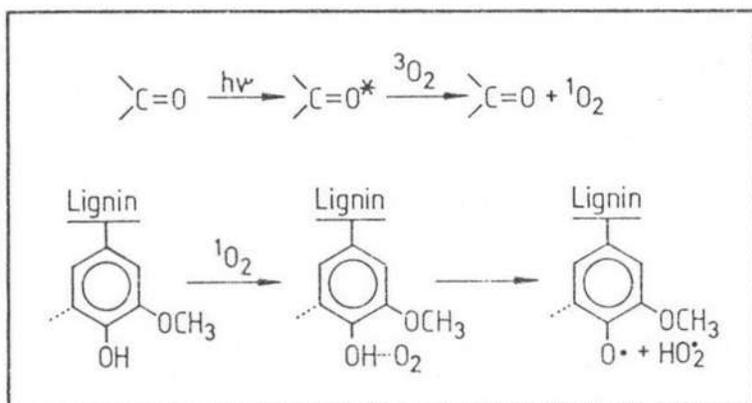


Figura 2.9 Mecanismo de reacción en la formación de radicales fenoxi durante la irradiación con luz UV.

Oxidación de Lignina

Con las ligninas pueden tener lugar muchos tipos de reacciones de oxidación y, dependiendo de los agentes oxidantes usados y de la reacción, pueden presentarse tanto cambios en los grupos funcionales como en el tamaño de la molécula. Una reacción de oxidación particularmente importante se presenta al tratar con álcali y otros agentes a las ligninas aisladas, o ligninas in situ, para rendir una mezcla de compuestos fenólicos monoméricos y de bajo peso molecular [Sobolev 1957].

Halogenación de Lignina

La halogenación de la lignina con cloro se ha investigado extensamente, ya que es la base para la eliminación industrial de dicha sustancia en el blanqueo de la pulpa. El curso de la reacción depende, de manera más bien crítica, del solvente, pH y temperatura. En solución acuosa, el cloro está en equilibrio con el ácido clorhídrico y con el ácido hipocloroso, oxidante: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOCl} + \text{HCl} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{OCl}^- + \text{Cl}$. Mientras menos sea la acidez, mayor será la proporción de la lignina. Puesto que durante la cloración se produce ácido clorhídrico, puede resultar un cierto grado de hidrólisis. En condiciones vigorosas de reacción, las ligaduras de bajo peso molecular se pueden hidrolizar, condensar y oxidar hasta una mezcla excesivamente compleja de sustancias. De los estudios de blanqueo se sabe que éstas, a su vez, son susceptibles a la oxidación (hidróxido de sodio y aire, hipoclorito, bióxido de cloro y peróxido) rindiendo una mezcla de sustancias solubles en agua [Smith 1975].

PROCESO KRAFT

En el proceso de la extracción de celulosa al sulfato, se utiliza madera de pino, eucalipto y de encino como materia prima y licor blanco (sulfato de sodio (Na_2SO_4), hidróxido de sodio (NaOH), sulfuro de sodio (Na_2S) y carbonato de sodio (Na_2CO_3)) como medio de extracción, en el digestor se opera aproximadamente 7 kg/cm^2 y 160° C con una proporción de 1 a 3 de sólidos con respecto a líquidos, a este proceso se le denomina proceso Kraft. Después de llevarse a efecto la extracción de la lignina en el digestor, se generan dos corrientes [Anónimo 1999].

Una primera corriente (licor negro) compuesta principalmente por lignina y sus derivados hemicelulosas, extractables y reactivos de extracción [Fengel, Wegener 1989], la cual es enviada a un tren de evaporación donde se concentra, de 16% de sólidos a 65%, después de concentrada la succión se manda a una caldera de recuperación como combustible. En la caldera se calcinan los compuestos orgánicos presentes (lignina, derivados, hemicelulosa y extractables) y se obtiene energía además de que se recupera del llamado licor verde NaOH más Na_2S en el ciclo de sodio y sulfuro, estos reactivos de tipo inorgánico que se emplean nuevamente para extracción de lignina previo acondicionamiento. A pesar de la importancia del problema que tiene el papel de la lignina, más de 150 años de investigación química no han logrado revelar la estructura exacta de la lignina [Glennie, Mc Carthy 1962].

BLANQUEO DE PULPA

Hasta fines del siglo XVIII, el blanqueo de las fibras vegetales se lograba por medio de la acción de luz solar sobre las fibras humedecidas, con lo cual se liberaba lentamente el oxígeno naciente y los pigmentos naturales o materiales colorantes se volvían incoloros, se solubilizaba en agua, o se destruían. Se utilizaba la exposición repetida a luz solar, con maceraciones intermedias en soluciones de álcali, obtenidas a partir de cenizas de madera, las algas y otros materiales vegetales, y se hacía un tratamiento final con ácido láctico proveniente de la leche agria. La mayor parte del material blanqueado estaba constituido de fibras de lino. El algodón se consideraba suficientemente blanco sin blanqueo; y el cáñamo, yute, y otras fibras, se consideraban demasiado difíciles de blanquear para que se justificara el empeño de hacerlo. En 1779, ocurrió un acontecimiento que hizo la época en las

industrias textil y papelera, así como en la química: el descubrimiento del cloro elemental por el químico sueco Karl Wilhelm Scheele. Él observó que el gas cloro tenía una poderosa acción blanqueadora sobre las fibras vegetales. Después del descubrimiento de Scheele, el químico francés Berthollet encontró que el cloro podía ser absorbido en soluciones de potasa o carbohidratos cáusticos para dar soluciones que tenían una acción blanqueadora satisfactoria. Desde el punto de vista de un blanqueo práctico y económico, también hizo época el descubrimiento de Charles Tennant, de Glasgow, Escocia, respecto a la formación de hipoclorito de calcio por la reacción de gas cloro con la lechada de cal. Tennant no disfrutó el monopolio a que tenía derecho por la publicación de su patente en 1798, y llegó a estar profundamente implicado en litigios de patente [Allem 1938].

No hace mucho tiempo se seguían usando este tipo de procesos en base a cloro pero resultan sumamente contaminantes por sus desechos orgánicos clorados. Parte de este problema se ha resuelto con la incorporación de nuevas secuencias de blanqueo, donde se reemplaza totalmente al cloro molecular por dióxido de cloro (procesos ECF, del inglés elementarychlorine free) o por remplazo total de compuestos de cloro (procesos TCF, del inglés total chlorine free). Estos procesos no eliminan totalmente el impacto ambiental de las descargas líquidas, en el primer caso por la persistencia de algunos compuestos organoclorados, y en el segundo por la necesidad de agregar grandes cantidades de quelantes de hierro, tales como EDTA y DTPA, que generan un nuevo problema de contaminación. En estos casos de aguas con contaminantes altamente tóxicos es conveniente realizar un pre-tratamiento, previo a la etapa biológica, que permita aumentar la biodegradabilidad y disminuir la toxicidad del agua residual [Liebergott 1996].

La blancura de las pulpas generalmente se determina midiendo la reflectancia de una luz casi monocromática (457 nm) por medio de un medidor estándar de reflectancia. Como estándar, se usa una placa de óxido de magnesio de reflectancia conocida. Los valores de blancura se expresan como porcentaje de luz reflejada por la muestra, en comparación con la reflejada por una superficie completamente blanca. Las pulpas sin blanquear, en general exhiben valores de blancura que varían de 25 a 65 unidades de G.E. El proceso al sulfito usualmente da las pulpas crudas más blancas, en tanto que las producciones por el proceso kraft, a la sosa, o semiquímicos, pueden ser completamente oscuras. Las pastas mecánicas,

con valores aproximados de blancura de 40 a 60 unidades, ocupan una posición intermedia. ¿Qué constituyentes originan el color de las pulpas crudas? Obviamente, los compuestos de carbohidratos, celulosa y hemicelulosas, no constituyen al color, porque son intrínsecamente blancos. Por medio de los tratamientos químicos usuales, tampoco se transforman fácilmente en compuestos coloreados. Indudablemente, el único efecto de color que se ha demostrado se debe a los compuestos carbohidratados, es el amarillamiento de las pulpas químicas blanqueadas, por efecto de los álcalis. Aunque se desconoce la naturaleza química exacta de los componentes coloreados, en general se acepta que la porción de lignina de la pulpa representa probablemente un sitio de los llamados grupos “cromofóricos” o de color. Puesto que la lignina contiene un gran número de grupos fenólicos, tanto en forma libre como esterificada, se puede hacer la suposición de que varios procesos oxidativos podrían convertir una parte de dichos grupos a sustancias del tipo de quinona que absorben la luz visible. Estos procesos pueden ocurrir, en parte, quizá, en la madera viviente y también tener lugar durante las operaciones de obtención de pulpa. Cualquiera que sea la naturaleza química de los grupos coloreados asociados con la lignina, ellos, probablemente, representan no sólo una sino varias estructuras y están presentes en pequeñas cantidades en comparación con el total de la lignina, a la cual absorbe la luz solamente fuera de la región visible (más abajo de 350 nm) y, consecuencia, no contribuye al color de la pulpa [Brauns 1961].

Incuestionablemente, los constituyentes extraños de la madera también contribuyen al color de ciertas pulpas, especialmente de las pastas mecánicas. Un menor efecto de color se puede deber a los compuestos resinosos de la madera, como las grasas, ácidos resínicos y esteroides. Los iones de metales pesados, tales como los iones férrico y cúprico, ejercen efecto similar, pueden formar complejos coloreados con los elementos fenólicos de la pulpa y así intensificar su color. Ocasionalmente, la presencia de corteza finalmente dividida, o de ácidos húmicos de agua de la fábrica que se absorben sobre la pulpa, pueden oscurecer el color de la misma. Muchas pulpas parecen más oscuras al suspenderlas en una solución alcalina. Esto se debe, probablemente, a la ionización producida por el álcali de algunos grupos fenólicos o enolizables, asociados con los cromóforos. Se sabe que la ionización de tales grupos cromóforos generalmente cambia la absorción de la luz hacia mayores longitudes de onda, y, por consiguiente, puede incrementar la absorción en el rango visible.

Existen dos procedimientos obvios para blanquear el color de las pulpas. Primero, se pueden usar agentes selectivos que destruyan, al menos, una parte de los grupos cromofóricos sin ser materialmente consumidos por el cuerpo de la lignina. Este método se usa para pulpas con alto contenido de lignina, tales como la pasta mecánica, y las pulpas químico-mecánicas, a la sosa en frío, y semiquímicas. En otro método es una combinación de la eliminación total o casi total de la lignina, y de blanqueo, como se practica en relación con las pulpas al sulfito kraft, y a la sosa, que contiene sólo cantidades relativamente pequeñas de lignina residual. Únicamente mediante este último método se puede efectuar un blanqueo permanente a altos valores de blancura. El blanqueo sin deslignificación a valores de blancura superiores a 70, es difícil de lograr. Sin embargo, la mejoría de color, en comparación con el de la pulpa original, puede ser bastante importante. La eliminación parcial de grupos cromofóricos puede efectuarse usando agentes reductores, tales como el hidrosulfito de sodio o de zinc. Actualmente, por un proceso de oxidación, se puede obtener un blanqueo mejor y más permanente, usando peróxido de sodio y de hidrógeno en solución alcalina “bufferizada”. Ni el método reductor ni el oxidante producen un efecto permanente de blanqueo. Por la acción combinada de la luz y del oxígeno atmosférico, ciertos grupos de la pulpa se transforman gradualmente en compuestos coloreados. Este efecto, llamado reversión de color, es particularmente pronunciado en el blanqueo con reductores [Frederic, O’Neil, Sarkanen 1962].

Para producir pulpas de alta calidad para papel, así como pulpas para disolver, se deben usar métodos de blanqueo que completen la deslignificación usando varios pasos para su mejor rendimiento. Una blancura alta no es, por supuesto, la única característica importante de las pulpas blanqueadas. Una buena pulpa para papel debe tener, también, buena resistencia y buenas propiedades para la fabricación de papel, y es importante que estas propiedades no se pierdan en el proceso de blanqueo. En el caso de pulpas para disolver que son altamente purificadas, las propiedades de una buena reactividad alto contenido de alfa-celulosa, viscosidad apropiada, y buenas características de hinchamiento, son aún más importantes que los valores elevados de blancura [Giertz 1951].

El proceso estándar y convencional de blanqueo consiste de tres pasos principales. El primero es la cloración ácida que degrada la mayor parte de la lignina residual de la pulpa a

una forma soluble; el segundo, la extracción alcalina, por medio de la cual los productos de lignina solubles en álcali se separan de la pulpa; y tercero, el blanqueo con hipoclorito o peróxido que completa la deslignificación destruyendo o modificando los grupos cromofóricos [Hatch 1953].

Antes de discutir lo que se sabe de las reacciones químicas relacionadas con el blanqueo, se debe hacer notar que estas reacciones tienen lugar en un sistema de dos fases, que son el licor de blanqueo y la pulpa, y que en consecuencia, están afectadas por los llamados efectos topoquímicos. Únicamente La parte de lignina e incrustantes que existen sobre la superficie de las fibras puede reaccionar libre y rápidamente con el agente de blanqueo. La lignina existente bastante adentro de la fibra sólo puede reaccionar al grado determinado por la difusión del agente de blanqueo dentro de la fibra [Frederic, O'Neil, KiyostiSarkanen, Schuber 1962].

Bióxido de cloro

Este proceso tiene mucho tiempo de conocerse el bióxido de cloro en el campo de la investigación por su cualidad excepcional para actuar como agente blanqueador de pulpas celulósicas. Sin embargo, su alto costo, naturaleza corrosiva, y tendencia explosiva, habían restringido su uso como reactivo comercial en un principio de su descubrimiento, con el desarrollo de métodos continuos, baratos y seguros, para la generación del gas, junto con un mayor conocimiento de los materiales resistentes a la corrosión, el uso de bióxido de cloro en la industria de pulpa y de papel creció enormemente [Frederic, O'Neil, KiyostiSarkanen, John Schuber 1962].

No se conoce con claridad el mecanismo exacto involucrado en el blanqueo de la pulpa, a una blancura alta, con bióxido de cloro. Este compuesto exhibe una notoria afinidad por la lignina de madera, en tanto que sólo tiene un pequeño efecto sobre la estructura de la celulosa, Por consiguiente, sería posible blanquear una pulpa química a un nivel elevado de blancura G.E. (90+%) utilizando únicamente bióxido de cloro y sosa caustica. Tal procedimiento, aunque produciría una pulpa de alta calidad, no es económico en condiciones actuales [Pomilo 1921].

Peróxido de hidrógeno y de sodio

La investigación en el campo de blanqueo con peróxidos se efectuó desde principios de siglo de 1900, pero no fue sino hasta 1940 cuando se hicieron intentos comerciales en el blanqueo de pulpas. En sus primeras etapas, el blanqueo se confinó casi exclusivamente a las pastas mecánicas. Estas pulpas destacaban por sus excelentes cualidades de impresión, alta opacidad y elevados rendimientos. No obstante, su uso era limitado por su color relativamente bajo (blancura G. E. 50% a 60%). Se demostró que los peróxidos podían subir la calidad de la pulpa aumentando su color a un rango de blancura de 70% G.E., prácticamente sin cambios en sus cualidades de impresión ni en su opacidad, y con una pérdida muy pequeña de rendimiento [Frederic, O'Neil, Sarkanen, Schuber 1962].

El blanqueo con peróxido contrastaba notablemente con el blanqueo de cloro, en que, mientras en éste la pérdida de rendimiento era significativa, en aquel era despreciable. Esto hizo pensar que el blanqueo con peróxido el mecanismo no consistía en la solubilización y eliminación de la lignina y compuestos coloreados, sino, más bien, en la alteración de la estructura química de estos compuestos para formar sustancias relativamente incoloras. En este caso, la complejidad de la estructura de la lignina, celulosa y cuerpos coloreados de la madera, aunada al escaso conocimiento que se tiene, origina un desconocimiento todavía mayor de lo que realmente acontece cuando los peróxidos blanquean la pulpa celulósica de madera [Grietz 1943].

Lo más probable es que el mecanismo del blanqueo con peróxidos involucre el ion HO_2^- (perhidroxilo) resultante de la disociación de la molécula del peróxido del baño de blanqueo, de acuerdo con la fórmula:



Esto indica que la reacción puede ser promovida en una dirección agregando álcali para neutralizar los iones H^+ , o en la otra dirección agregando iones H^+ usando un ácido mineral. Este fenómeno se reconoció, pero no se explicó completamente desde el principio, ya que por la experiencia se sabía que la velocidad del blanqueo se incrementaba a medida que aumentaba el pH del baño del blanqueo. Este hecho se usa comercialmente para regular el tiempo de blanqueo mediante el control del pH [Virkola, Sihtola 1958].

Se ha reportado que el peróxido de hidrógeno abre el anillo de antocianina y forma un doble éter, incoloro. Por tratamiento con álcali, el éster se hidroliza a ácido hidroxifenilacético, incoloro. Así mismo, se ha reportado que las concentraciones bajas de peróxido aparentemente no destruyen las antocianinas, y también se ha hallado cierta evidencia de que el peróxido aclara el color de la lignina de la pasta mecánica sin alterar su composición. Los datos ópticos han indicado que los peróxidos actúan sobre una parte de los grupos carbonilo del complejo de lignina [Thorn 1954].

Mientras que el mayor campo del blanqueo para el uso del peróxido ha sido relacionado con las pulpas de alto contenido de lignina, tales como la pasta mecánica o la pulpa en frío, algunas plantas de blanqueo utilizan peróxido en las pulpas químicas como parte de un proceso en varios pasos. En este caso, el contenido de lignina es sumamente bajo y el mecanismo de blanqueo debe consistir en la oxidación de los cuerpos coloreados a estructuras incoloras [Frederic, O'Neil, KiyostiSarkanen, John Schuber 1962].

En todo proceso de blanqueo donde se utilice el peróxido de hidrógeno como agente deslignificante o blanqueante es importante tener que:

- La presencia de iones metálicos (Fierro, Magnesio, etc) catalizan la descomposición de peróxido, transformándolo en agua de oxígeno molecular lo que provoca un blanqueo.
- Un medio alcalino (pH de salida en un rango de 10.5 a 11) asegura la formación del anión perhidróxilo, el cual ha sido reconocido como la especie químicamente activa que blanquea.
- El exceso de soda provoca un oscurecimiento de la pulpa, generando un mayor consumo de peróxido favoreciendo la degradación de carbohidratos.
- La disminución del No. De Kappa con la temperatura, se incrementa considerablemente a temperaturas superiores a 90°C. Sin embargo, esta aceleración de deslignificación va acompañada por un aumento del consumo de peróxido, debido a las reacciones de descomposición del peróxido.

PROCESO DE BLANQUEO

El blanqueo de la pulpa se puede lograr en uno o varios pasos. Un paso se define como la fase del procedimiento de blanqueo que comienza con la adición de reactivo, continua con reacción del producto químico, y concluye con el lavado de la pulpa. El conjunto de pasos que es necesario aplicar para satisfacer los requerimientos de blanqueo, se llama procedimiento de blanqueo. En un sistema de blanqueo, diseñado para un uso final determinado, se pueden usar uno o más pasos de secuencia variable. El desarrollo de los procesos en múltiples pasos, ha proporcionado las mejorías en las técnicas de blanqueo y la capacidad para obtener pulpas de alta blancura (Fig. 2.10).

Dentro de cada paso existen muchas variables que están determinadas por el tipo de reacción deseada en dicho paso y por las condiciones de operación. Tales variables son las siguientes:

Concentración de iones hidrógeno: Es el pH, determinado por las condiciones de la reacción.

Consistencia: libras de fibra en 100 lb de suspensión, determinada por cada paso específico y por el tipo de equipo utilizado en cada paso.

Adición de reactivos: el porcentaje de reactivos agregados, basado sobre la cantidad de pulpa existente en cada paso; o, en el caso de la operación continua, el porcentaje de reactivos agregado, basado en el flujo de pulpa por unidad de tiempo.

Consumo de reactivos: el porcentaje de producto químico activo consumido, basado en la cantidad de producto químico agregado.

Concentración de reactivos: la cantidad de reactivos por un volumen dado de líquido en cada paso; esta concentración se controla por el requerimiento de reactivos de la pulpa y por la consistencia de operación de cada paso en particular.

Temperatura: se determina por el tipo de reacción y condiciones de cada paso.

Tiempo: queda determinado por el tipo de reacción y condiciones de cada paso en particular.

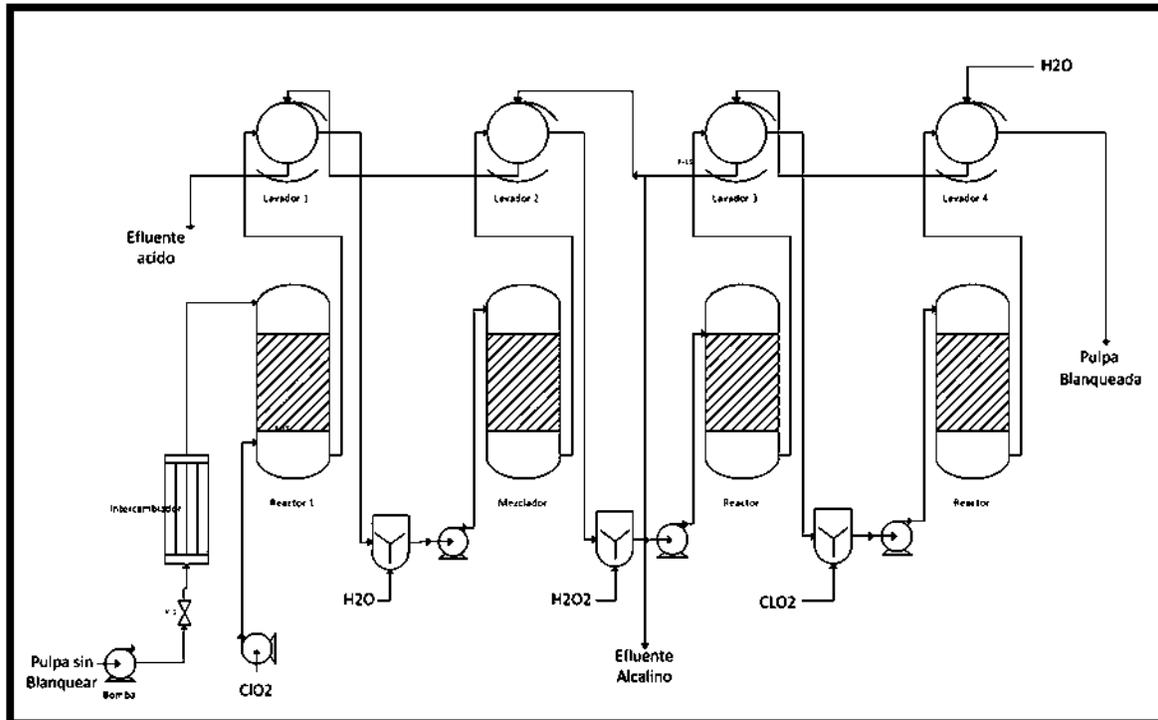


Figura 2.10 Diagrama de proceso de blanqueado de pulpa Kraft

La secuencia actualmente que se realiza es un primer paso con ClO_2 y NaClO , segundo paso de extracción alcalina, un tercer paso de H_2O_2 en medio alcalino y un último paso con ClO_2 .

Las condiciones bajo la cual se realiza la etapa acid de bióxido de cloro son:

Consistencia Cs: 3%-4%

Carga de ClO_2 : 1% pbs

Carga de NaClO : 1% pbs

pH: 4

Tiempo: 45-60 min

Temperatura: 60-80°C

Las condiciones bajo la cual se realiza la etapa de extracción alcalina son:

Consistencia Cs: 4-5%

pH= 8-9

Carga de NaOH: 0.5% bps

Tiempo: 45-60 min

Temperatura: 80°C

Las condiciones bajo la cual se realiza la etapa de peróxido en medio básico son:

Consistencia: 4-5%

pH: 10-11

Carga de NaOH: 1% bps.

Temperatura: 80°C

Tiempo: 3 horas.

Los sistemas convencionales de tratamiento de efluentes de una planta de celulosa son en general bastante eficientes en la remoción de la demanda biológica de oxígeno (DBO) y constan de un proceso primario (flotación con aire, floculación y sedimentación) y otro secundario (lagunas aireadas, lodos activados). Sin embargo, si la carga de compuestos organoclorados generados en la etapa de blanqueo es muy alta, los procesos secundarios de tratamiento pueden colapsar por la baja biodegradabilidad de la materia orgánica disuelta, en especial si el efluente contiene ligninas cloradas de alta masa molecular. Se puede llegar a inactivar, e incluso destruir la flora microbiana, debido a la alta toxicidad del sustrato. Parte de este problema se ha resuelto con la incorporación de nuevas secuencias de blanqueo, donde se reemplaza totalmente al cloro molecular por dióxido de cloro (procesos ECF, del inglés elementary chlorine free) o por reemplazo total de compuestos de cloro (procesos TCF, del inglés total chlorine free). Estos procesos no eliminan totalmente el impacto ambiental de las descargas líquidas, en el primer caso por la persistencia de algunos compuestos organoclorados, y en el segundo por la necesidad de agregar grandes cantidades de quelantes de hierro, tales como EDTA y DTPA, que generan un nuevo problema de contaminación. En estos casos de aguas con contaminantes altamente tóxicos es conveniente realizar un pre-tratamiento, previo a la etapa biológica, que permita aumentar la biodegradabilidad y disminuir la toxicidad del agua residual [Liebergott 1996].

Actualmente existen tecnologías que eliminan el color del agua residual y al respecto existen numerosas investigaciones sobre tecnologías como; el empleo de ozono [Mao, Rodríguez 1995], en algunos casos combinado con luz UV o con semiconductores [Yeber 1999], y el uso de peróxido de hidrógeno combinado con luz ultravioleta [Prat 1990]. Estos tratamientos logran en diferente medida la destrucción del color, la reducción de la demanda biológica de oxígeno (DBO), la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO), del carbono orgánico total (COT) y la remoción de la carga de compuestos organoclorados (AOX), como también la disminución de la toxicidad aguda. Se ha propuesto en esta tesis destruir el contaminante (lignina) desde el proceso de blanqueo y no en las corrientes residuales como se ha venido practicando en las técnicas avanzadas de oxidación para tratamiento de agua.

TAOs (Técnicas Avanzadas de Oxidación)

El amplio rango de ondas electromagnéticas tiene en gran medida influencia en madera y fibras celulósicas y principalmente las ondas de longitud baja y alta energía. En particular los cambios causados del la reacción con luz ionizada es de particular interés, artículos que han sido publicados por Kedaga y Cowling (1959), Desai (1968), Kringtdad (1969), Hon , Grasser (1979).

Las TAOs [US/EPA 1998] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y col., quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras tecnologías avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. El Tabla 2.3 da un listado de las TAOs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Tabla 2.3 Lista de procesos avanzados de oxidación foto-químicos y no foto-químicos.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Radiólisis γ
Oxidación en agua sub-/y supercrítica	

Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, $\bullet OH$. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . La tabla 2.4, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el $\bullet OH$ es el oxidante más energético, además se marcan los radicales que influyen para el blanqueo de celulosa por medio de su potencial oxidativo. De cualquier manera, debemos destacar que, para ser eficientes, las TAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo los cuales se llevan a cabo en el seno de la reacción.

Tabla 2.4 Lista de radicales libres con su respectivo poder oxidativo en electro volts.

Especie	E^0 (V, 25°C)*
Flúor	3.03
<i>Radical hidroxilo</i>	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
<i>Peróxido de hidrógeno</i>	1.78
<i>Radical Perhidroxilo</i>	1.70
Permanganato	1.68
<i>Dióxido de Cloro</i>	1.57
Acido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Conceptos básicos de Foto-química

Las reacciones fotoquímicas son singulares por el hecho de que son guiadas por la absorción de la luz. Dando un ejemplo bien conocido, la fotocatálisis heterogénea es un proceso que es iniciado por la absorción de fotones UV (IUA International Ultraviolet Association):

Primera ley de la fotoquímica

Solamente la luz que es absorbida por una molécula puede ser efectiva en producir un cambio fotoquímico en esa molécula. Si la luz (es decir, una corriente de fotones) no es absorbida al pasar a través de un medio, no puede suceder nada, y no puede inducirse ninguna reacción fotoquímica. Esta ley se conoce algunas veces como la Ley de Grotthus-Draper en honor a los trabajos de Grotthus en 1817 y Draper en 1843. Un ejemplo ilustrativo es la molécula de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Los fotones con longitudes de onda hasta de 560 nm tienen suficiente energía para dissociar el enlace O–O en H_2O_2 ; sin embargo, no ocurre una reacción fotoquímica hasta que se absorbe la luz por debajo de aproximadamente 300 nm. Esto se debe a que el H_2O_2 no absorbe suficiente luz por encima de 300 nm [IUA 2008].

Segunda ley de la fotoquímica

Cada molécula que es parte de una reacción química causada por la luz absorbe un cuanto de radiación (fotón), que causa la reacción. Esta es una consecuencia de la naturaleza de las partículas de la luz. Esto se conoce algunas veces como regla de reciprocidad. Esto significa que el rendimiento fotoquímico depende solamente del número de fotones absorbidos. Esto se conoce algunas veces como Ley de Stark-Einstein en honor a las obras de Stark y Einstein aproximadamente en 1912. Así que la cantidad de producto formado o de reactivo consumido será independiente de la tasa de fluencia siempre y cuando la fluencia (producto de la tasa de fluencia y del tiempo de exposición) sea constante. Nótese que no todas las moléculas que absorben un fotón proceden necesariamente a una reacción fotoquímica. La fracción de partículas estimuladas que reaccionan se conoce como rendimiento cuántico. Hay una excepción a esta ley a niveles muy altos de luz (por ejemplo, un rayo láser potente), donde puede haber una absorción múltiple de fotones (IUA).

Tercera ley de la fotoquímica

La energía de un fotón absorbido debe ser igual o mayor al enlace más débil en la molécula. Esta es una consecuencia de la Ley de Conservación de Energía. Una reacción química requiere por lo general la ruptura de uno o más enlaces, de tal manera que si la energía del fotón absorbido es menor que la energía del enlace más débil, no es posible que haya una reacción fotoquímica. Un ejemplo es NO_2 , un gas color café encontrado en el “smog fotoquímico”. El NO_2 absorbe luz hasta aproximadamente 550 nm; sin embargo, solamente la luz absorbida por debajo de 395 nm tiene suficiente energía para disociar el enlace N–O. Así que la luz absorbida por encima de 395 nm puede ser solamente convertida a calor (IUA).

Las POAs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en cambio constante a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 / O_3 , UV/Fenton y UV/ TiO_2 están total o parcialmente comercializadas.

Para producir cambios fotoquímicos en este tipo de procesos, como ya se ha mencionado el sistema debe irradiarse con luz de energía en el rango UV-visible o menor. El espectro visible cubre longitudes de onda entre 400 y 800 nm. El rango UV se divide usualmente en cuatro regiones, UV- A (llamada también luz UV cercana, larga o negra), UV-B, UV-C (luz UV corta) y luz UVV (luz ultravioleta de vacío). La luz solar puede, por lo tanto usarse, pero debe tenerse en cuenta que en el espectro solar sólo está presente un 3-5% de luz UV [González 1996].

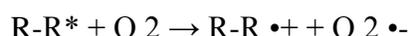
Las POAs mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevado coeficiente de absorción, o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva [González 1996].

Es posible usar un proceso fotolítico directo, sin adición de reactivos químicos, para el tratamiento de aguas y efluentes acuosos. Es importante tener en cuenta que, por ejemplo, un fotón de 254 nm equivale a 4,89 eV, energía suficiente para producir rupturas homolíticas y heterolíticas en moléculas. La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula en el estado fundamental a un estado excitado singlete, que luego puede sufrir

un cruce intersistema para producir tripletes. Tales estados excitados pueden sufrir, entre otros procesos, homólisis, heterólisis o fotoionización. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales [González 1996]:



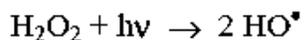
Estos radicales inician reacciones en cadena y producen productos finales de más bajo peso molecular. En presencia de oxígeno, son posibles reacciones adicionales de generación de radical superóxido:



Aunque su poder oxidante no es muy alto, el radical superóxido puede degradar compuestos aromáticos sustituidos con alta absorción en el rango UV. La fotólisis directa es importante para compuestos que no reaccionan o reaccionan muy lentamente con $\cdot\text{OH}$, como los nitrofenoles, NO_2 o compuestos halogenados. Algunos plaguicidas pueden ser degradados por fotólisis UV corta [Burrows 2002]. La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de 254 nm se halla bien documentada en la literatura [Leigrini 1993]. Para la irradiación, las lámparas de baja presión de mercurio (germicidas) son muy simples y económicas. Generalmente, la tecnología se combina con otros métodos convencionales. Las limitaciones del proceso son: i) baja eficiencia, ii) aplicable sólo a compuestos que absorben entre 200 y 300 nm, iii) se puede tratar con resultados razonablemente buenos un único compuesto target. Se han descrito el mecanismo y los productos de la descomposición UV de contaminantes importantes como DDT, lindano, PCP, TNT y atrazina [Faust 1999]. La fotólisis directa a 254 nm es efectiva para decolorar colorantes textiles a bajas concentraciones, como el caso del Solophenyl Green BLE 155% [Behar 1974]. Más allá de las aplicaciones en descontaminación química, el uso de la radiación UV corta para desinfección ha sido usado desde hace mucho tiempo [Leigrini 1993].

UV/ H_2O_2

El clivaje de la molécula de H_2O_2 por fotones con energía superior a la de la unión O-O^1 : tiene un rendimiento cuántico casi unitario ($\phi_{\text{HO}\cdot} = 0,98$ a 254 nm), y produce casi cuantitativamente dos $\text{HO}\cdot$ por cada molécula de H_2O_2 :

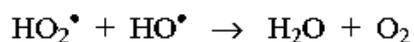
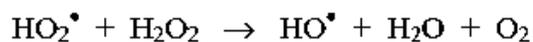
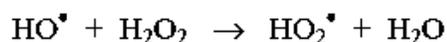


La fotólisis del H_2O_2 se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Generalmente se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H_2O_2 es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm [CYTED 2001].

Además del H_2O_2 ($\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 254 nm), otras especies pueden absorber los fotones. Si los compuestos reactantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso de reacción oxidativa. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO_2^-) tiene una absorptividad mayor ($\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [CYTED 2001].

El uso de UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar (con los recaudos necesarios). Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Ya hemos mencionado que es una fuente efectiva de HO^\bullet , produciendo 2 HO^\bullet por cada H_2O_2 . La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H_2O_2 a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por HO^\bullet [CYTED 2001].

En exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO^\bullet , tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los HO^\bullet son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema [Agustina 2005]:



Las reacciones consumen HO^\bullet y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H_2O_2 , para evitar un exceso que podría retardar la degradación [CYTED 2001].

El método UV/ H_2O_2 es uno de los TAOs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas [CYTED 2001]

En la literatura pueden hallarse numerosos estudios relacionados con la fotólisis y radiólisis de agua oxigenada y el mecanismo de su descomposición. Los estudios fotoquímicos están básicamente referidos a condiciones de trabajo de fotólisis continua. Los estudios de radiólisis comprenden tanto medidas en condiciones estacionarias como experimentos resueltos en el tiempo. El mecanismo aceptado para la fotólisis del H_2O_2 a valores de pH menores que 9 y los valores de las constantes de velocidad de cada etapa que se encuentran en la literatura se muestran en el siguiente esquema (Fig.2.11).

A) Reacciones			Valor ($M^{-1} s^{-1}$)	Ref.	
$H_2O_2 + hv$	\longrightarrow	$2 HO\cdot$	I_{abs}	-	
$HO\cdot + H_2O_2$	\longrightarrow	$HO_2\cdot + H_2O$	k_1	$3.5 \cdot 10^7$	7, 8
$HO\cdot + HO_2\cdot$	\longrightarrow	$O_2 + H_2O$	k_2	$4.85 \cdot 10^{10}$	8
$HO\cdot + O_2\cdot^-$	\longrightarrow	$O_2 + HO^-$	k_3	$1.0 \cdot 10^{10}$	3, 8
$HO\cdot + HO\cdot$	\longrightarrow	H_2O_2	k_4	$5,0 \cdot 10^9$	8
$HO_2\cdot + HO_2\cdot$	\longrightarrow	$O_2 + H_2O_2$	k_5	$7,6 \cdot 10^6 - 8,6 \cdot 10^5$	6
$HO_2\cdot + O_2\cdot^-$	$\longrightarrow O_2 + HO_2^- \longrightarrow O_2 + H_2O_2$		k_6	$9,7 \cdot 10^7$	6
$HO_2\cdot + H_2O_2$	\longrightarrow	$O_2 + HO\cdot + H_2O$	k_7	0,5-530	8, 9, 10
$O_2\cdot^- + H_2O_2$	\longrightarrow	$O_2 + HO\cdot + HO^-$	k_8	0,38-16	9
B) Equilibrios			Valor	Ref.	
$HO_2\cdot$	\rightleftharpoons	$H^+ + O_2\cdot^-$	K_4	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4, 6
H_2O_2	\rightleftharpoons	$H^+ + HO_2^-$	K_5	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11

Figura 2.11 Reacciones formada por radicales libres y sus respectivos valores de velocidad de reacción.

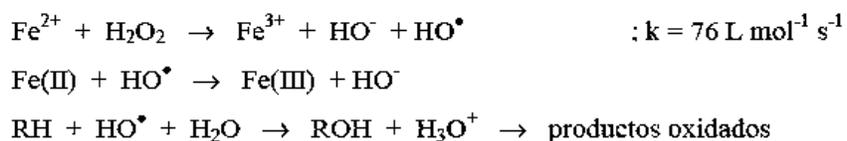
Ozono

El ozono es un gas incoloro, de olor fuerte, con alto poder oxidante ($E_0=2,08V$), es la forma triatómica del oxígeno y en fase acuosa se descompone rápidamente a oxígeno y especies radicales. [Teixeira 2002]. El primer trabajo utilizando ozono como desinfectante fue hecho por De Mertens en 1886; sin embargo, solamente hasta 1973, durante el primer Simposio Internacional en Ozono realizado en Washington, se usó la terminología “Tecnologías de Oxidación Avanzadas”. En este trabajo se utilizó la combinación de ozono y radiación ultravioleta para oxidar complejos de cianeto [Teixeira 2004]. El ozono ha sido estudiado varios años atrás principalmente en tratamiento de agua para abastecimiento; sin embargo, dada su reconocida capacidad de oxidar compuestos de difícil tratabilidad, su utilización en diferentes efluentes industriales está siendo cada vez más citada en la literatura. En varios trabajos [Mounteer 2005] reportan por ejemplo, su aplicación en el tratamiento de los efluentes industriales de la industria de papel y celulosa. Azbar et. al (2004) trabajaron en la degradación de algunos compuestos presentes en efluentes de la industria textil. Además, también se ha utilizado para remoción de algunos pesticidas y compuestos fenólicos presentes en trazas [Peral, López-López 2007]. Los mecanismos que influyen durante la oxidación con ozono dependen en la mayoría de los casos del pH de la solución, así, para condiciones ácidas la oxidación directa se presenta con ozono molecular, mientras que, para condiciones básicas o combinación con UV y/o peróxido de hidrógeno predomina la oxidación debida al radical hidroxilo $OH\cdot$ (mecanismo fundamental cuando el propósito de la utilización del ozono es la oxidación o la conversión de compuestos

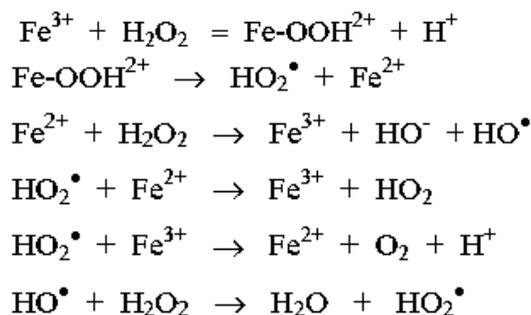
recalcitrantes). Para obtener resultados satisfactorios en el tratamiento, es necesario que el ozono se produzca continuamente en el lugar de la aplicación; sin embargo, esta recomendación representa la mayor desventaja del proceso debido a los altos costos que esto genera [Kargi 2007]. La aplicación de ozono favorece la remoción del color con eficiencias de remoción entre 95% y 97% tratando efluentes de la industria de pulpa y papel; sin embargo, en lo que se refiere a la reducción de demanda química de oxígeno (DQO) o carbono orgánico total (COT), las eficiencias no exceden usualmente 50% a 40%, respectivamente [Agustina 2010]. Por tanto, este comportamiento indica la importancia de aplicar ozono cuando el propósito es aumentar la biodegradabilidad de efluentes que contienen compuestos recalcitrantes, facilitando el tratamiento posterior con procesos biológicos, es decir, el ozono como oxidante parcial.

Foto-Fenton

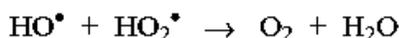
Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos [Zhang y col. 2010]. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO• [Neilson 1990] por la siguiente reacción. Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



A pH < 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena [Adams et. al. 1968]:

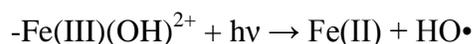


El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO•, pero un exceso de iones Fe²⁺, puede atraparlos, al igual que los halógenos, el mismo H₂O₂ o el radical perhidroxilo [Rabani 1969]:



La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

-La fotólisis de hidroxicomplejos de Fe³⁺ es una fuente adicional de HO• (ver siguiente ecuación). El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores ($\phi_{\text{HO}^\bullet} = 0.017$ a 360 nm y 0.14 a 313 nm).



-El Fe(II) fotogenerado de esta manera genera HO• adicionales a través de la ecuación anterior y continúa el ciclo.

-Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.

-Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.

-Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de HO• por fotólisis del H₂O₂ ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{uv} \rightarrow 2 \text{HO}^\bullet$) [CYTED 2001].

Parámetros de un reactor Foto-químico

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso fotoquímico y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

pH. Normalmente, el proceso de fotólisis de peróxido se realiza en medio básico. Esto se explica por la mayor presencia de compuestos cromóforos de fácil degradación a pH básicos. Se verificó que la constante de decoloración aumento en función del pH [88], contribuyendo favorablemente en el aumento de la velocidad de reacción para la destrucción de lignina en las reacciones competitivas gracias al perhidroxilo, aun así el

método permite utilizar medio ácido para la generación del radical hidroxilo [CYTED 2001].

Carga de reactivos. En los métodos avanzados de oxidación se tiene reportado una carga de 2584 ppm a 8126 ppm, pero para el caso de blanqueo se utiliza la carga en porcentaje base seca de celulosa la cual oscila de 1 a 2% pbs.

Temperatura. La temperatura es un factor que influye para la reacción del peróxido en el medio, ya existen correlaciones tanto en el proceso de blanqueo como en el proceso avanzado de oxidación [CYTED 2001].

Diseño del reactor. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo [CYTED 2001].

Naturaleza y concentración del contaminante. Cada contaminante tiene una diferente degradación incluso utilizando diferente proceso avanzado a las mismas condiciones, por eso no podemos especular la eficiencia de la reacción antes de probar con un compuesto [CYTED 2001].

Eficiencia de Mezcla: esto se define como la proporción de fluencia verdadera (dosis UV) que se produce a un flujo dado a la fluencia teórica máxima (dosis UV) asumiendo una mezcla radial perfecta cuando el aire o el agua pasa a través del reactor. Lo último puede determinarse calculando el volumen promedio de fluencia (usando un modelo matemático apropiado) y multiplicándolo por el tiempo de residencia en segundos (IUA).

Reflexión: La luz UV (200–300 nm) reflejada por las paredes del reactor de vuelta al reactor puede mejorar el rendimiento de manera significativa, ya que toda esta luz UV no queda perdida en las paredes. El aluminio tiene el mejor coeficiente de reflexión (>95 por ciento) mientras que para el acero inoxidable éste es solamente 25 por ciento y para la madera es cero (IUA 2008).

Tasa de Flujo: generalmente, la fluencia (dosis UV) disminuye al mismo tiempo que aumenta el flujo porque el tiempo de residencia en el reactor es inversamente proporcional

al flujo. Sin embargo, esta dependencia a menudo no es lineal porque la eficiencia de mezcla mejora a flujos altos (IUA 2008).

Número y potencia de las lámparas UV: generalmente, la fluencia (dosis UV) que se produce aumenta linealmente con la potencia aplicada a las lámparas UV, aunque esto no es cierto cuando, por ejemplo, una lámpara de baja presión es reemplazada por una lámpara de mediana presión porque la eficiencia UVC de la última es menos de la mitad de la eficiencia de la otra (IUA 2008).

Capítulo III.

METODOLOGÍA

Para una buena reproducibilidad de datos se necesitan escoger y controlar las variables necesarias en un experimento. Para el caso de estudio de celulosa y papel se tiene que escoger un solo tipo de madera como materia prima, la cual es tratada por el método Kraft o al sulfato, la madera que se seleccionó es de la especie “Pino” la cual tiene una fibra larga y la cantidad de lignina es conocida, para su tratamiento en el digestor y en los pasos de blanqueo. La especie “*Pinus pseudostrobus Lindl*” también conocida como “Pino Blanco”, “Pino Ortiguillo”, “Pino Canis” o “Pino Pasingo” se obtuvo del municipio de San Juan Nuevo.

Después de tener bien determinada que madera se va a trabajar, se tiene que seguir los pasos (Fig. 3.1):

3.1-Tamizado de la madera con un espesor de 3 a 7mm.

3.2- Digestión kraft de la madera.

3.3- Primer blanqueamiento con Dióxido de Cloro.

3.4- Segundo paso de blanqueo con una extracción alcalina de hidróxido de sodio.

3.5-Tercer paso de blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio básico.

3.6- Proceso avanzado de oxidación, fotólisis de peróxido en base a un diseño de experimentos.

En este último proceso, es el caso de la presente investigación y los pasos 1-5 son parte de la obtención de la pulpa semiblanqueada, la cual es un método utilizado en la industria actualmente.

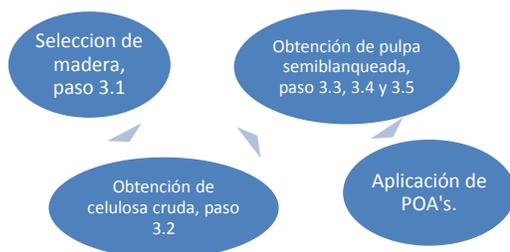


Figura 3.1 Metodología General.

3.1 Selección de madera.

Como ya se mencionó se tuvo que elegir una sola especie de madera, la cual fue recolectada en el aserradero de la comunidad indígena de San Juan Nuevo Parangaricutiro, en el estado de Michoacán.

Se toma la madera en forma de astillas con una cantidad entre 8 y 10 litros para después llevarlos al cernidor donde se clasifica y separan las astillas que se consideran como largos, gruesos, aceptados, finos y cortezas. Esta clasificación en base a (Fig. 3.2):

Largos: astillas las cuales tienen una longitud mayor a 8 cm.

Gruesos: astillas las cuales tienen un grosor mayor a 8 mm.

Aceptados: astillas las cuales tienen un grosor entre 7 y 3mm.

Finos: astillas las cuales tienen un espesor menor de 3mm.

Corteza: es la capa más externa de tallos y de raíces del árbol en donde se obtuvo la madera.



Figura 3.2 Clasificador de Astillas

3.2 Obtención de pulpa cruda.

Ya seleccionada la madera pasa al proceso tipo Kraft también conocido como pulpeo al sulfato, el cual implica la utilización de hidróxido de sodio y sulfuro sódico para extraer la lignina de las fibras de madera, usando recipientes a presión llamados digestores. El líquido resultante llamado licor negro, se separa de la pulpa, obteniéndose una celulosa con un recubrimiento de lignina mínima la cual se le conoce como pulpa cruda color café.

El digestor que se utilizó en este experimento es un tipo batch “modelo Jayme” con movimiento, el cual se utiliza para hacer pruebas piloto para la comprobación de tipos de especies de madera nueva o poco estudiada (Fig. 3.3).

-La madera es pesada, utilizando 0.5 kg de madera seca, se carga el digestor de la madera seleccionada en el paso anterior.

-El licor blanco utilizado es obtenido del proceso en una planta de celulosa y papel el cual es analizado y utilizado en el proceso de digestión. Se adiciona al digestor a una concentración de 19% en álcali activo.

-Se adiciona una cantidad suficiente de agua dependiendo de la humedad de la madera para que se logre una proporción de 3 a 1 (sólidos:líquido).

-Una vez adicionado la madera, el licor y el agua para mantener la relación se sella el digestor y se enciende manteniendo una presión de 7 kg/cm² y una temperatura de 160°C durante 3 horas.

-La muestra se lava (Fig. 3.4) y exprime para su análisis en No. de Kappa y blancura para su posterior tratamiento de blanqueo.

Los cálculos y proporciones de cocimiento se reportan en el Apéndice A.

Nota.- Se utiliza y evalúa una kappa alta y otra kappa baja.

Figura 3.3 Digestor (Jayme)





Figura 3.4 Depurador y lavador de pulpa.

3.3 Primer etapa de blanqueo con Dióxido de Cloro.

Ya obtenida la pulpa cruda el primer paso de blanqueo es una deslignificación con dióxido de cloro (Fig. 3.5).

- Se pesa la pulpa para obtención de masa de celulosa seca deseada.
- Se carga en la bolsa de polietireno la pulpa y se agrega 1.0% de dióxido de cloro, además de agua destilada para mantener una consistencia de 4%.
- Una vez sellada la bolsa se homogeniza el contenido y se procede a mantener en un baño termostático a 60°C durante 45 min.
- Se exprime y se peletiza la pulpa para continuar con la 2ª etapa de extracción alcalina.



Figura 3.5 Pulpa en baño hidrotérmico (proceso de blanqueo)

3.4 Segunda etapa de blanqueo con una extracción alcalina con hidróxido de sodio.

Después de destruir parte de la lignina residual se pasa al paso de extracción alcalina el cual consiste en la disolución de la lignina suelta alrededor de la pulpa y retirarla, el método es:

-Se mezcla la pulpa peletizada con hidróxido de sodio con una concentración de 80 g/l alcanzando una concentración de 0.5% en base seca.

-Se adiciona agua para alcanzar una consistencia de 4% y una vez sellada la bolsa se procede manteniéndolo en un baño termostático a 75° C.

-Se exprime y se peletiza la pulpa para continuar con la 3ª etapa de blanqueo con peróxido.

3.5-Tercer etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio básico.

En esta etapa se trata de conseguir de modificar los grupos cromóforos de la lignina sin destruirla.

-Se mezcla la pulpa peletizada con hidróxido de sodio con una concentración de 80 g/l alcanzando una concentración de 1% en base seca y un pH de 11, adicionalmente peróxido de hidrogeno al 50% alcanzando una concentración de 1.2% base seca.

-Se adiciona agua para alcanzar una consistencia de 4% y una vez sellada la bolsa se procede manteniéndolo en un baño termostático a 75° C.

-Se exprime y se peletiza la pulpa para el análisis inicial de blancura y después almacenarla como muestra y utilizarla en el diseño de experimentos.

3.6 Proceso avanzado de oxidación, diseño de experimentos.

Basados en el diseño de 2k, éste diseño permite estimar los efectos de los factores principales con la misma precisión que se tendría variando un factor a través de todos los experimentos, permitiendo el mínimo posible de confusión y el máximo de exactitud, entregando las variables independientes en orden jerárquico [Fabila, 1979]. Se utilizará un solo tipo de madera y otras consideraciones para eliminar variabilidad en el experimento. Además de utilizar tratamientos previos.

El diseño de experimentos se basó en dos metodologías las cuales son el tratamiento de efluentes del proceso de blanqueamiento de una industria de celulosa y el blanqueo de

pulpa por medio de peróxido de hidrógeno las cuales las variables que son de interés están en el siguiente cuadro:

Tabla 3.1 Variables en su valor alto y bajo para considerar en el Proceso.

Variable	Rango de estudio
H2O2	1% pbs - 2%pbs
pH	2,18 a 11,15
Tiempo UV Lamp. Hg media presión	0 a 120 min
Temperatura	38 a 50°C
Consistencia	1% a 20%

Por el caso de los métodos avanzados de oxidación y en el blanqueo en los cuales la temperatura y el tiempo existe una correlación en la velocidad de reacción, se eligió descartar estas variables para que el diseño de experimentos se enfocara a al estudio de si influye o no el método avanzado de oxidación en el blanqueo de celulosa.

Entonces en el caso de estudio se eligieron las tres primeras variables tomando la temperatura de 40°C y 120 min como constantes. Las variables se utilizaron en su nivel alto y bajo en cada caso para tener un diseño de experimentos [Fabila, 1979].

Tabla 3.2 Diseño de Experimentos

Combinación de Tratamientos	pH	[H ₂ O ₂] porcentaje base seca	Luz UVC
1	3	1%	Sin
a	11	1%	Sin
b	3	2%	Sin
ab	11	2%	Sin
c	3	1%	Con
ac	11	1%	Con
bc	3	2%	Con
abc	11	2%	Con

Las respuestas que se medirán son la blancura principalmente, también opacidad, Viscosidad y Rasgado. El efecto de cada variable sobre las respuestas se calcula a través del

efecto unitario, que consiste en sumar algebraicamente las respuestas de los ocho experimentos, en que los niveles altos tienen signo (+) y los niveles bajos tienen signo (-) [Fabila, 1979].

Después se elegirán las variables que están afectado positivamente las cuales no están influyendo para el diseño 2^k .

Hipótesis

H_0 = no hay efecto en la exposición de luz UV sobre el largo de ruptura.

H_1 =si hay efecto.

H_0 =no hay efecto en la concentración de peróxido sobre el largo de ruptura.

H_1 = si hay efecto.

H_0 = no hay efecto en el pH sobre el largo de ruptura.

H_1 =si hay efecto.

H_0 =no hay efecto de la interacción AB sobre el largo de ruptura.

H_1 =si hay efecto.

H_0 =no hay efecto en la interacción AC sobre el largo de ruptura.

H_1 =si hay efecto.

H_0 =no hay efecto en la interacción BC sobre el largo de ruptura.

H_1 =no hay efecto

H_0 =no hay efecto en la interacción ABC sobre el largo de ruptura.

H_1 =si hay efecto

De esta misma forma se plantean las hipótesis para las demás variables de respuesta.

La experimentación se realizará en un reactor fotoquímico tipo Batch diseñado por M.C. Gabriel Martínez y colaboradores, el cual fue modificado con un sistema de mezclado para la pulpa (Fig. 3.6, Fig 3.7 y Fig 3.8) [Rutiaga 2002].



Figura 3.6 Reactor fotoquímico.

La lámpara se utiliza una lámpara de mercurio de alta presión la cual en el espectro de emisión del mercurio predominan las radiaciones ultravioletas en la banda de 253.7 nm y tiene una potencia de 250 W.



Figura 3.7 Reactor modificado para pulpa celulósica.



Figura 3.8 Lámpara UVC

3.7 Evaluación físico-mecánica de la pulpa Kraft blanqueada

Para la caracterización de la celulosa blanqueada o no blanqueada existen métodos ya bien estudiados, los cuales ayuda a la evaluación en las propiedades físicas y mecánicas antes y después de su proceso como producto celulósico utilizado en la elaboración de papel. Los métodos TAPPI son en los que se va a basar esta investigación y los métodos, que en capítulos posteriores mencionaremos, serán extraídos de esta regularización estándar. Algunas técnicas que se utilizaran serán (Tabla 3.3):

Tabla 3.3 Técnicas para caracterización de pulpa Kraft

Norma	Análisis
T 205 om-88	Formación de hojas estándar
T 221 om-93	Tiempo de drenado
T 230 om-82	Viscosidad
T 233 cm-82	Clasificación de fibra
T 236 cm-85	Número de Kappa
T 402 om-93	Acondicionamiento de las hojas
T 404 cm-92/ISO 1924	Largo de ruptura
T 410 om-93	Gramaje
T 411 om-89	Espesor
T 412 om-94	Por ciento humedad
T 414 om-88/ISO 1974	Índice de rasgado
T 425 om-91	Opacidad
T 460 om-88/ISO 3687	Porosidad Gurley
T 525 om-92	Blancura

Se realizaran hojas estándar de 60 g/m² (hojas de 1.2 g) de acuerdo con el método ISO 5269/1 (Escoto, 1996) y T 205 om-88. Adicionalmente se tiene que ambientar las hojas formadas para su posterior análisis en las pruebas físico mecánicas ya que tanto la humedad como la temperatura afectan a los diferentes análisis, estas deberán estar en una atmosfera a 21°C y 60% de humedad relativa [Rutiaga 2002].

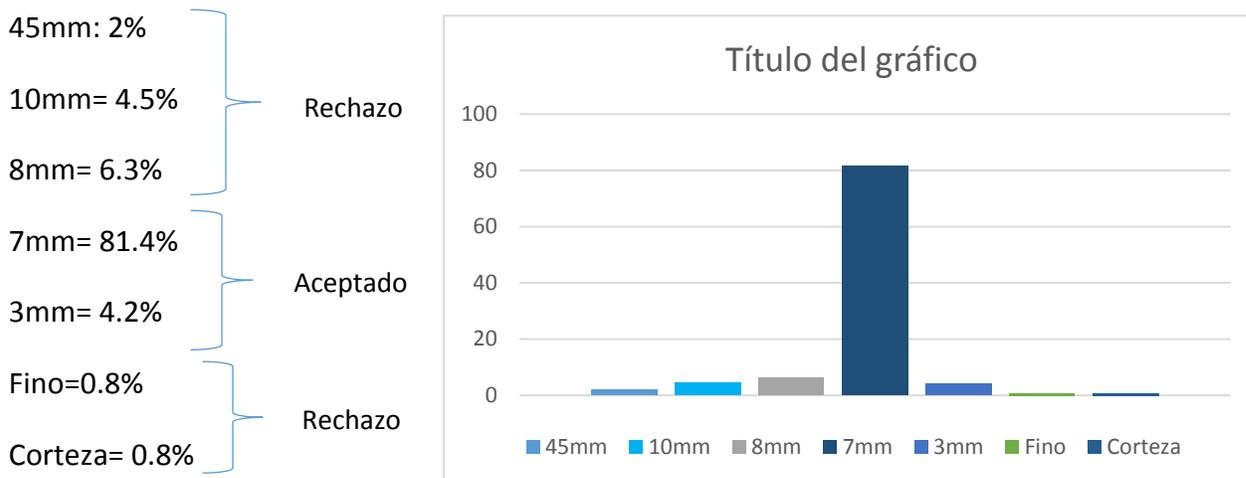
Después de medir la blancura y opacidad de las hojas, se le aplico calor para encontrar la reversibilidad de color, el cual fue 105°C durante 4 horas, simulando el paso del tiempo en las hojas y provocando la activación de los grupos cromóforos.

Capítulo IV.

ANÁLISIS Y RESULTADOS

4.1 Tamizado de madera.

En el análisis de astilla se obtuvieron los siguientes datos en promedio (Fig. 4.1):



Gráfica 4.1 Distribución en tamaño de astilla.

Los valores aquí obtenidos del proceso de tamizado indica alto grado de retención de astilla con grado aceptable, 85.6%, éste valor coincide con lo reportado para la madera de *Pinus douglasiana* [Rutiaga 2002].

4.2 Obtención de pulpa kraft.

Se hicieron 2 pruebas, una con 3 horas de cocción y la segunda con 4.5 horas para aumentar su grado de deslignificación y así tener una comparación de lo que sucede con números de kappa altos y bajos:

Los datos de material y reactivo resultaron de la siguiente manera:

Primer proceso de digestión; Ésta muestra se llamó DI

Madera: 1 kg con 3 a 7mm de aspersor con una consistencia de 84%

Licor Blanco: 94 g/l de álcali activo

Tiempo de digestión: 3 h.

Temperatura 160°C

No. De Kappa: 17.1

Blancura: 17.3 G.E.

Segundo proceso de digestión; Ésta muestra se llamó D2

Madera: 1 kg con 3 a 7mm de aspensor con una consistencia de 81.2%

Licor Blanco: 98 g/l de álcali activo

Tiempo de digestión: 4.5 h.

Temperatura 160°C

No. De Kappa: 40.1

Blancura: 21 G.E.

4.3 Primera etapa de blanqueo con dióxido de cloro.

A continuación se muestran los análisis de los reactivos y los resultados del blanqueamiento de la celulosa.

ClO₂: 5 g/l

NaClO: 36 g/l

Celulosa: 100 g de pulpa seca

Temperatura: 60°C

pH: 4

Tiempo: 1h

Blancura: 38.3 G.E. (promedio)

4.4 Segunda etapa de blanqueo con una extracción alcalina con hidróxido de sodio.

A continuación se muestran los análisis de los reactivos y los resultados del blanqueamiento de celulosa.

NaOH: 80 g/l

Celulosa: 100 g de pulpa seca

Temperatura: 72°C

pH: 8.4

Tiempo: 1h

Blancura: 28.4 G.E. (promedio)

4.5 Tercera etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio básico.

H₂O₂: 50% peso

Celulosa: 100 g pulpa seca

Temperatura: 78°C

pH: 11

Tiempo: 2.5h

Blancura: 60 para D1 y 62 para D2

Nota: Se utilizó el mismo procedimiento para los dos tipos de pulpa, y los resultados de blanqueo con el método convencional son muy semejantes a pesar de que el número de capa varía en más de 20, más adelante se mostrará los resultados por separado.

4.6 Datos de operación para el Proceso Avanzado de Oxidación

A continuación se darán los datos de operación del reactor fotoquímico, el cual tanto la consistencia de la pulpa ya se conocía para cada caso antes de introducirla al reactor y las concentraciones de reactivo se analizaron para su balance de masa y obtener las condiciones que ya se explicaron en el capítulo anterior con base al diseño de experimentos. Se utilizó ácido sulfúrico e hidróxido de sodio para regular el pH y obtener las condiciones que se plantean en el diseño.

Los datos constantes que se tienen en el proceso son:

Consistencia de operación: 1%

Gramos de celulosa Base seca: 25g.

Tiempo de operación: 2hr.

Tabla 4.1 Datos de operación del reactor fotoquímico para las tres repeticiones.

Experimento	Consistencia de Pulpa	g. celulosa húmeda	ml. de H ₂ O ₂ al 29%	ml. H ₂ SO ₄ al 25%	ml. NaOH 35g/l	ml. de H ₂ O	Luz UVC
1	25.4	98.4	0.86	5.8	0	2395	Sin
a	25.4	98.4	0.86	0	9.4	2391.4	Sin
b	25.4	98.4	1.72	5	0	2394.2	Sin
ab	25.4	98.4	1.72	0	10	2389.08	Sin
c	25.4	98.4	0.86	5.8	0	2395	Con
ac	25.4	98.4	0.86	0	10	2390.8	Con
bc	25.4	98.4	1.72	5.4	0	2224.2	Con
abc	24.48	102.14	1.72	0	10	2386.14	Con

4.7 Pruebas Químicas y Físico-mecánicas después del Proceso avanzado de oxidación, con el diseño de experimentos.

A continuación se presentan los diferentes análisis de la pulpa antes y después del tratamiento con procesos avanzados de oxidación, el cual mostrará que variable es representativa y así decidir si influye o no el proceso en el blanqueo y en las demás propiedades de la pulpa. Ya se mostró el diseño que corresponde a cada tratamiento en el capítulo anterior, en este se expondrá los resultados del tratamiento expresados en: No. de Kappa, Viscosidad, Blancura, Opacidad, Tiempo de Drenado, Índice de Tensión, Índice de Explosión, Índice de Rasgado, Porosidad, Resistencia al Dobles.

Primero se mostrarán los resultados correspondientes a la pulpa semiblanqueada con menor cantidad de lignina residual, y después una tabla con la muestra con mayor cantidad de lignina proveniente de la digestión, así se hará una comparación con sus propiedades mecánicas y probar que el tratamiento afecta de igual manera la pulpa con alto contenido de lignina como con bajo contenido de lignina.

4.7.1 No. de Kappa D1

El número de kappa indica indirectamente la cantidad de lignina residual que se encuentra alrededor de la fibra, un dato empírico indica que dividiendo el valor del No. de Kappa entre 7, dará el dato en porcentaje de lignina residual respecto a la celulosa contenida. A continuación se muestra el resultado para cada tratamiento (Tabla 4.1):

Kappa sin TAO's:3.164

Tabla 4.1 Resultados del No. de Kappa.

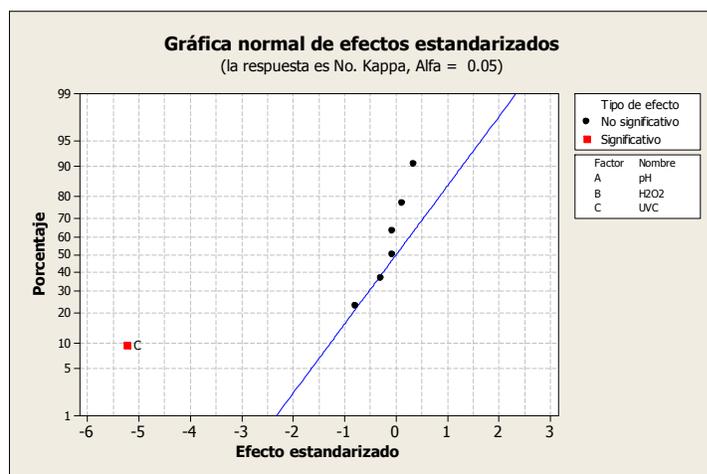
No. de Kappa			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	2.36	2.4123	2.2443
a	2.36	2.1127	2.3625
b	2.983	2.0145	1.9375
ab	2.779	2.0354	1.9468
c	1.5122	1.6722	1.8846
ac	1.5472	1.4029	1.7782
bc	1.9749	1.5279	1.7875
abc	1.7	1.624	1.5404

Con ayuda de Minitab os resultados del Análisis de Varianza son los siguientes:

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1.9792	0.06055	32.69	0.000
pH		-0.0935	0.06055	-0.77	0.451
H2O2		0.0168	0.06055	0.14	0.891
UVC		-0.6330	0.06055	-5.23	0.000
pH*H2O2		-0.0065	0.06055	-0.05	0.958
pH*UVC		-0.0343	0.06055	-0.28	0.781
H2O2*UVC		0.0427	0.06055	0.35	0.729
pH*H2O2*UVC		-0.0077	0.06055	-0.06	0.950

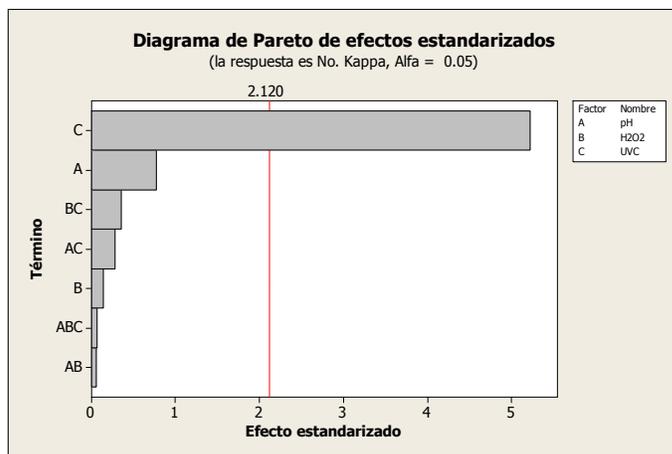
S = 0.296621 PRESS = 3.16743
 R-cuad. = 63.76% R-cuad. (pred.) = 18.46% R-cuad. (ajustado) = 47.91%

La Tabla 4.1 indica en los valores donde la luz ultravioleta está presente son menores a los que no tienen acción de la luz, esto se puede atribuir a la acción deslignificante que tiene la luz en ayuda con el peróxido, por otro lado se nota en el análisis estadístico se observa el factor UVC con un efecto significativo($p=0.000$), aceptando la hipótesis nula para éste efecto la cual nos indica que afecta la luz respecto a los valores de No. de Kappa y aceptando la hipótesis alternativa para los demás efectos y combinaciones.



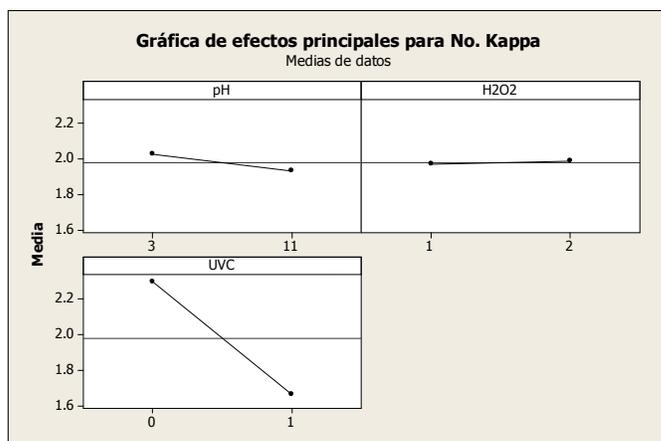
Gráfica 4.2 Valores significativos para el No. de Kappa.

En la gráfica 4.2 se puede apreciar con más facilidad cual es el efecto significativo en la prueba, en este caso para el No. de Kappa el único factor que fue significativo es la luz ultravioleta, esto se atribuye al poder oxidante y de degradación de la luz hacia la lignina, la cual tiene el mayor coeficiente de absorción de luz respecto a la celulosa y demás compuestos presentes.



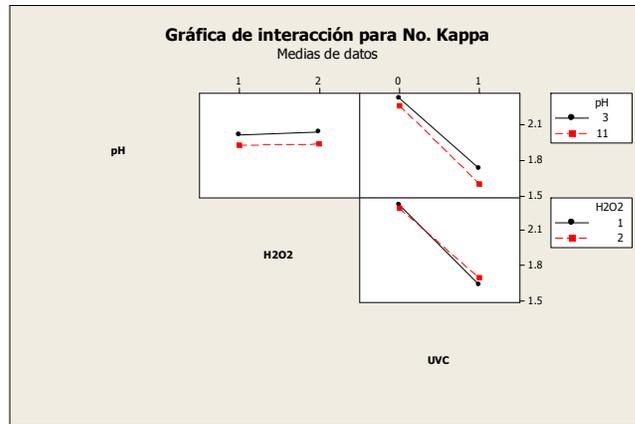
Gráfica 4.3 Diagrama Pareto de efectos para el No. de Kappa.

En la gráfica 4.3 se puede apreciar que el diagrama Pareto indica que es muy fuerte el efecto de la luz ultravioleta por su significancia ante los demás factores.



Gráfica 4.4 Comportamiento de efectos para el No. de Kappa.

En la gráfica 4.4 se puede apreciar la respuesta ante cada efecto y se corrobora al diagrama Pareto, en esta grafica se puede notar que no existe respuesta significativa con respecto al cambio del pH y concentración de peróxido en el tratamiento, notándose así una línea con una pendiente cercana a cero, y la respuesta de UVC tiene una pendiente donde disminuye el No. de Kappa mientras aumentamos el nivel con la lámpara UVC.



Gráfica 4.5 Interacción de efectos en el No. de Kappa.

En la gráfica 4.5 se puede notar la diferencia entre la combinación de dos factores, indicando que para cada tratamiento la luz ultravioleta es la que afecta en cada respuesta por las líneas que se nota en pendiente cercana a cero en la comparación de pH vs H₂O₂. La pendiente de los dos diagramas corresponde al cambio de luz UV por ser casi perpendiculares al no mostrar interacción con los demás factores.

4.7.2 Viscosidad D1

La viscosidad da una medida indirecta del grado de polimerización en la que se encuentra la cadena de celulosa, la cual indica que tan degradada se encuentra después del tratamiento oxidativo de la digestión y del blanqueo. A continuación se muestra la tabla de resultados con los cuales se midió la viscosidad, la primera columna se muestra los datos medidos con un viscosímetro de 200 ml y la segunda con uno de 100 ml, los cuales de acuerdo a la norma tienen un desvío del tiempo de menos de 1 minuto y más de 5 min:

Viscosidad sin TAO's: 5.6

Tabla 4.2 Resultados de Viscosidad.

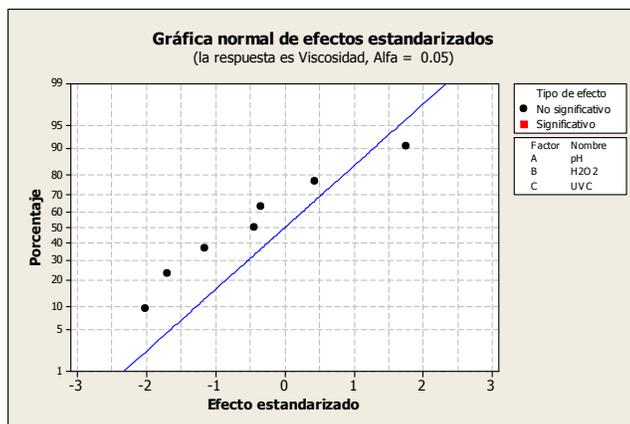
Viscosidad Cp		
	200 ml	100 ml
1	5.57	5.25
a	5.13	4.97
b	5.3	5.02
ab	5.47	5.3
c	5.43	5.22
ac	5.48	5.21
bc	5.15	5.1
abc	5.19	5.02

Nota: el valor del viscosímetro de 100 ml es más exacto ya que da un valor con menor rango de error gracias a su capilar más angosto y tiempos de flujo más altos y fáciles de medir.

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		5.23813	0.03871	135.30	0.000
pH	-0.03375	-0.01687	0.03871	-0.44	0.674
H2O2	-0.08875	-0.04438	0.03871	-1.15	0.285
UVC	-0.02625	-0.01312	0.03871	-0.34	0.743
pH*H2O2	0.13625	0.06812	0.03871	1.76	0.117
pH*UVC	0.03375	0.01688	0.03871	0.44	0.674
H2O2*UVC	-0.13125	-0.06562	0.03871	-1.70	0.129
pH*H2O2*UVC	-0.15625	-0.07813	0.03871	-2.02	0.078

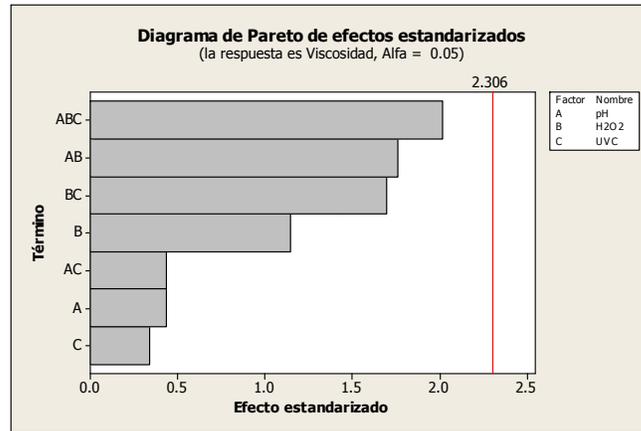
S = 0.154859 PRESS = 0.7674
 R-cuad. = 59.70% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 24.44%

En la tabla 4.2 se puede notar que no existe diferencia de viscosidades entre muestra y muestra, lo cual corrobora el análisis de varianza indica que no existe significancia en ningún efecto ni en ninguna de sus combinaciones posibles ($p > 0.000$).



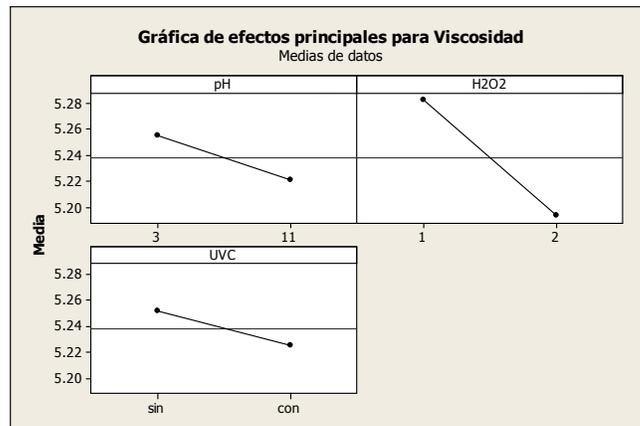
Gráfica 4.6 Valores significativos en la Viscosidad.

En la gráfica 4.6 se puede corroborar el resultado del análisis de varianza en el cual indica que el tratamiento no influye para el cambio de la viscosidad de la muestra, nos está diciendo que el grado de polimerización no se está viendo afectado por el ataque oxidativo del proceso avanzado de oxidación.



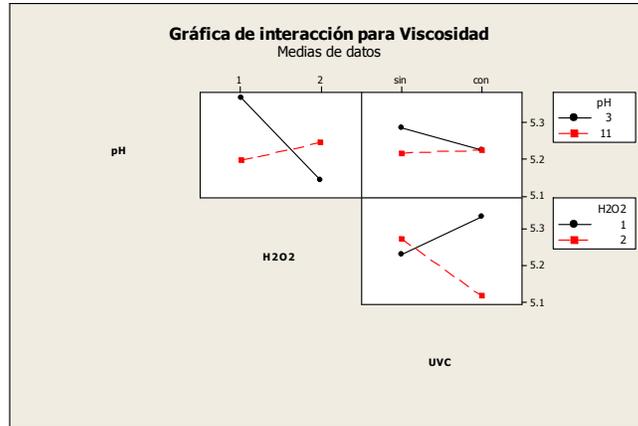
Gráfica 4.7 Diagrama Pareto de efectos en la Viscosidad.

La gráfica 4.7 indica que la combinación de pH, concentración de peróxido y la luz ultravioleta tiende a ser un factor de importancia hacia la respuesta de viscosidad, sin embargo para un nivel de confianza de 0.05 no se logró comprobar el efecto ante la viscosidad, es probable que para un nivel de confianza menor, estos valores estarían más lejos de demostrar algún efecto.



Gráfica 4.8 Comportamiento de efectos en la Viscosidad.

En la gráfica 4.8 se encuentra el efecto que tiene cada efecto, demostrándonos que la concentración de peróxido es el factor que más afecta en la viscosidad aun cuando no es significativo estadísticamente para afirmar que afecta en la respuesta de viscosidad.



Gráfica 4.9 Interacción de efectos en la Viscosidad.

En la gráfica 4.9 se puede apreciar la diferencia de respuestas para cada combinación de factores, demostrando que en los efectos existe un contraste entre cada uno de ellos, mientras un factor tiende a tener una viscosidad mayor en un nivel alto, el otro factor reduce la viscosidad con el factor alto-alto de los dos factores.

4.7.3 Blancura D1

La blancura indica el grado de reflexión de luz sobre la superficie de celulosa. En términos prácticos es expresada por un porcentaje de luz reflejada entre la muestra de papel y la luz reflejada por el elemento patrón de comparación (una pastilla de óxido de magnesio puro), la luz reflejada se mide en longitud de onda de 457 nm [Escoto 2004]. A continuación se muestra la tabla con los resultados de reluctancia de luz la cual indica el grado de blancura:

Blancura sin TAO's: 61.43

Tabla 4.3 Tabla de resultados de Blancura.

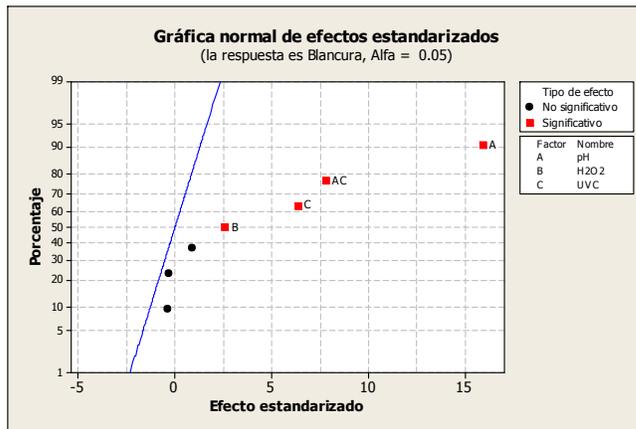
Brightness			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	62.01	62.84	62.22
a	63.64	64.12	63.9
b	62.88	62.81	62.37
ab	64.16	64.52	63.89
c	61.52	61.9	62.18
ac	66.98	66.36	65.9
bc	62.52	62.42	62.99
abc	67.89	66.2	66.72

Los resultados del Análisis de Varianza son los siguientes:

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		63.8725	0.09314	685.76	0.000
pH	2.9683	1.4842	0.09314	15.93	0.000
H2O2	0.4833	0.2417	0.09314	2.59	0.020
UVC	1.1850	0.5925	0.09314	6.36	0.000
pH*H2O2	-0.0700	-0.0350	0.09314	-0.38	0.712
pH*UVC	1.4517	0.7258	0.09314	7.79	0.000
H2O2*UVC	0.1667	0.0833	0.09314	0.89	0.384
pH*H2O2*UVC	-0.0567	-0.0283	0.09314	-0.30	0.765

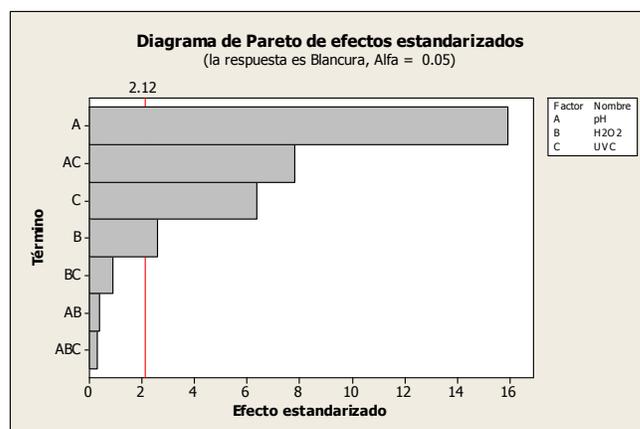
S = 0.456294 PRESS = 7.49535
 R-cuad. = 95.78% R-cuad. (pred.) = 90.50% R-cuad. (ajustado) = 93.93%

En la Tabla 4.3 se puede notar la diferencia entre los tratamientos en especial en la respuesta que se tiene para el pH en donde los tratamientos en medio ácido se puede observar un decaimiento en la blancura pudiendo concluir que es por el ataque del radical hidroxilo causando deslignificación, y por parte del radical perhidroxilo el ataque al grupo cromóforo que es formado en un medio básico.



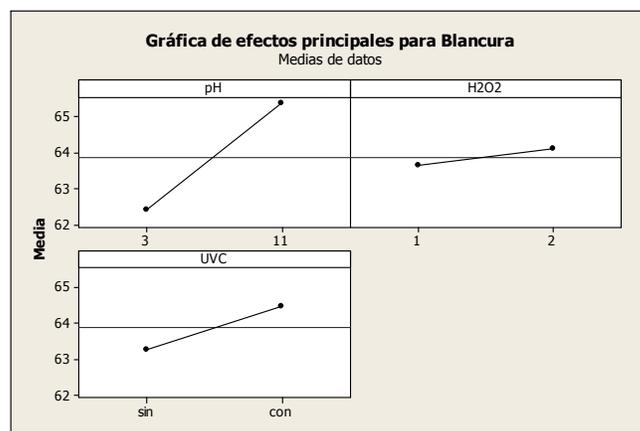
Gráfica 4.10 Valores significativos para la Blancura.

En la gráfica 4.10 se puede ver los efectos significativos de cada factor y de la combinación de los mismos, demostrando que existe para un nivel de confianza de 0.05 tiene un ataque en la blancura del papel. El factor A es el que se nota más alejado de la normal.



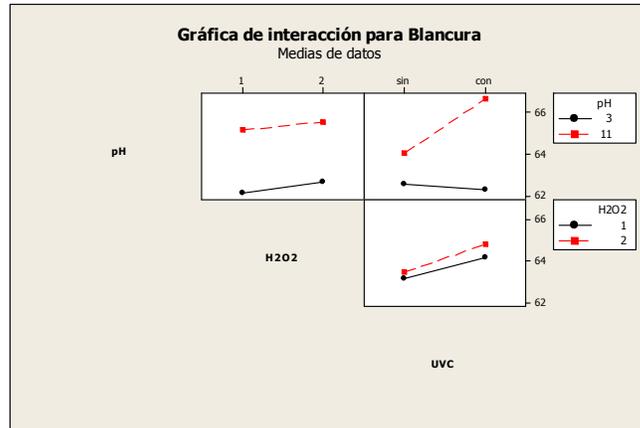
Gráfica 4.11 Diagrama Pareto de efectos en la Blancura.

En la gráfica 4.11 se puede apreciar que factor de pH en el tratamiento, es el que logra mayor significancia seguido de la combinación de la luz ultravioleta con el pH, encontramos de nuevo que la luz ultravioleta es un factor que afecta en la respuesta, en este caso la blancura es un indicador que el proceso avanzado de oxidación con luz ultravioleta es efectivo para alcanzar una blancura mayor a los tratamientos convencionales. Por último la concentración de peróxido también se encuentra dentro del parámetro que puede influir para adquirir una mayor blancura.



Gráfica 4.12 Comportamiento de efectos en la Blancura.

En la gráfica 4.12 se puede apreciar que los factores que más cambio provocan en la respuesta de blancura es en primer lugar el pH seguido de la luz ultravioleta, a mayor pH y exposición a la luz UV, mayor la blancura obtenida, además se demuestra en el análisis de varianza que la combinación de ambos es un factor que se potencializa para conseguir una mayor blancura.



Gráfica 4.13 Interacción de efectos en la Blancura.

En la gráfica 4.13 se puede apreciar la relación entre los diferentes factores y su interacción demostrando que entre ellos el que más se potencializa es el factor de luz ultravioleta con un pH de 11, esto se puede atribuir a los radicales perhidroxilo que se forman al fotolizar el peróxido.

4.7.4 Opacidad D1

La opacidad de un papel se expresa como la diferencia entre la luz que atraviesa el papel y la luz reflejada, es decir, el papel es más transparente o menos opaco, mientras más luz lo atraviesa, por lo tanto, el concepto de opacidad se especifica como la propiedad que tiene un papel en no dejar ver a través de él (transparencia). A continuación se muestra la tabla con los resultados de opacidad de la hoja [Escoto 2004].

Opacidad antes de TAO's: 89.2723425%

Tabla 4.4 Resultado de opacidad para la pulpa de 17.1 en No. de Kappa

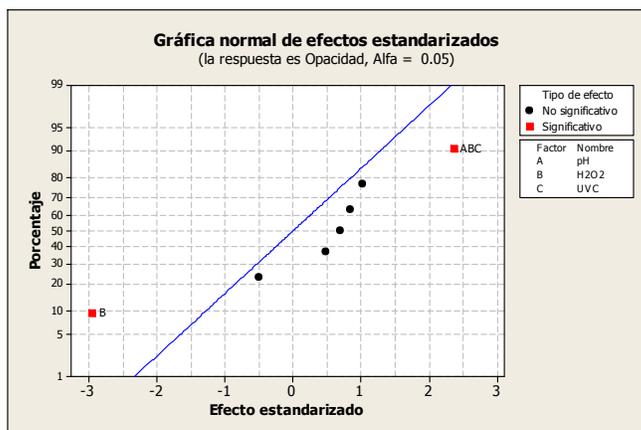
% Opacidad			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	89.8242219	89.2584341	88.3960141
a	88.5920805	88.7710543	86.7292645
b	90.0445293	91.9758	88.985089
ab	87.484414	90.5610663	86.4924088
c	88.0526658	89.5476575	92.4895465
ac	89.6237683	89.933695	88.4977238
bc	90.0831734	84.7324575	90.1730433
abc	85.6827221	86.7975831	87.514988

Análisis de Varianza

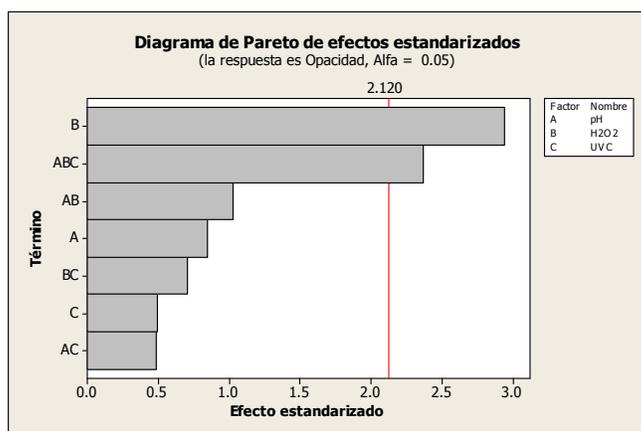
Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		88.7601	0.3175	279.54	0.000
pH	0.5355	0.2678	0.3175	0.84	0.412
H2O2	-1.8680	-0.9340	0.3175	-2.94	0.010
UVC	0.3131	0.1565	0.3175	0.49	0.629
pH*H2O2	0.6518	0.3259	0.3175	1.03	0.320
pH*UVC	-0.3094	-0.1547	0.3175	-0.49	0.633
H2O2*UVC	0.4458	0.2229	0.3175	0.70	0.493
pH*H2O2*UVC	1.5004	0.7502	0.3175	2.36	0.031

S = 1.55551 PRESS = 87.1062
 R-cuad. = 51.48% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 30.25%

El análisis de varianza muestra un valor P alto para todos los efectos y combinaciones de ellos, excepto la concentración de peróxido y la combinación de los dos factores con un valor de 0.10 y 0.31 respectivamente, En la gráfica 4.14 se puede apreciar más fácilmente que solo los factores de concentración de peróxido y la combinación de los tres tiene valores donde se pueda notar que afectan significativamente a la respuesta de opacidad saliéndose de la normal.

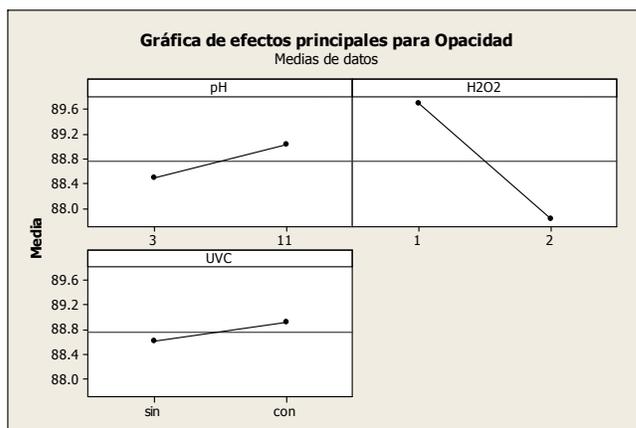


Gráfica 4.14 Valores significativos para la Opacidad.



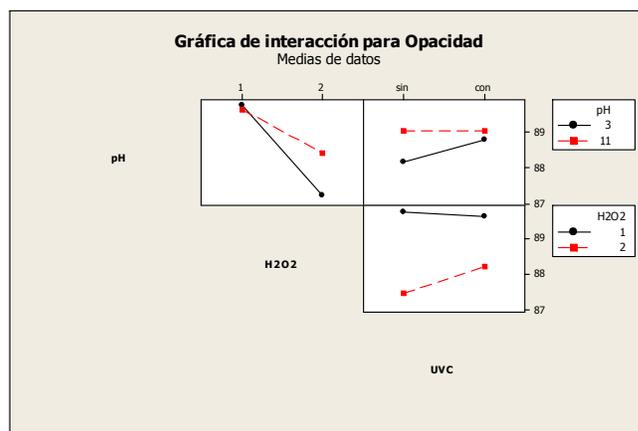
Gráfica 4.15 Diagrama Pareto en los resultados de Opacidad.

En la gráfica 4.15 es el diagrama Pareto que indica cuales son las variables que se acercan a tener valores con una significancia e influir dentro del proceso, se puede ver que tanto la concentración de peróxido la combinación de los tres factores tienen efecto y los demás factores no tienden a tener un efecto, todo esto para un nivel de confianza de 0.05.



Gráfica 4.16 Comportamiento de efectos en la Opacidad.

En la gráfica 4.16 se puede observar el efecto de cada factor en el cual está actuando para cambiar la opacidad de la muestra, para la UVC y pH se obtiene una pendiente positiva la cual nos indica que para los niveles altos de estos la opacidad aumenta con respecto al nivel bajo aun así no son muy grandes por lo que se concluye que no son significativas. Para la concentración de peróxido se puede observar que existe gran cambio en las unidades teniendo una pendiente negativa.



Gráfica 4.17 Combinación de efectos en la Opacidad.

En la gráfica 4.17 se puede observar que la única interacción significativa corresponde a la combinación de pH y concentración de peróxido.

4.7.5 Tiempo de Drenado D1

El tiempo de drenado indica que tan refinada se encuentra la pulpa, esto se refiere a que tamaño tiene la fibra después del tratamiento mecánico de refinación, éste se expresa en cuanto tiempo tarda en pasar un fluido (en éste caso agua) entre el colchón de fibras amontonadas y apelmazadas, entre más corta sea la fibra, más difícil será pasar el agua entre las fibras. A continuación se dan los datos en Shopper-Riegler.

Tiempo de Drenado sin tratamiento: 48.5 s

Tabla 4.5 Resultados del tiempo de drenado.

Tiempo de Drenado s			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	45	43.5	46
a	42	45.5	47
b	50	45.5	47
ab	52	49.5	47.5
c	52	44.5	33.5
ac	53.5	46	33
bc	49	47.5	29
abc	42.5	48	31

Grado de refinación sin TAO's: 54 °SR

Tabla 4.6 Resultados de grados de refinación.

Grado de Refinación °SR			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	60	63.5	63
a	62	64	63
b	72	60	63
ab	76	62	61
c	59	63	72
ac	52	66	74
bc	60	66	77
abc	66	64	75

4.7.6 Largo de ruptura D1

El índice de tensión indica la fuerza de unión que tienen las fibras en la hoja de papel. En este ensayo una tira de ancho 15 mm y una longitud de 10 a 20 cm (dependiendo si el papel es formado en hojas estándar de laboratorio o en máquina de papel industrial) es sometida a un esfuerzo de tensión por uno de sus extremos hasta la ruptura. A continuación se muestra los resultados de la prueba de tensión:

Largo de ruptura sin TAO's: 3930.32143 m

Tabla 4.7 Resultados de Largo de ruptura.

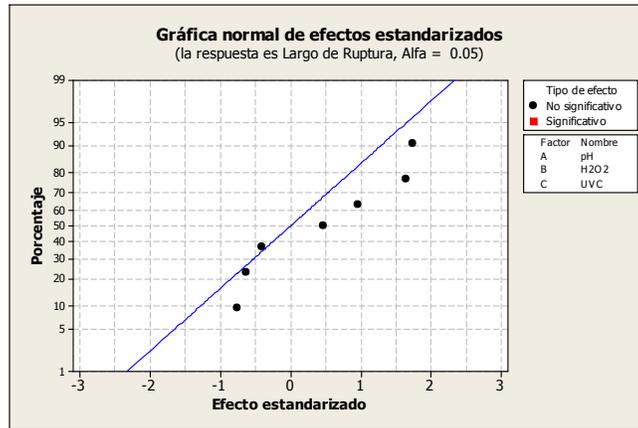
Largo de Ruptura m			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	3519.64286	3269.01818	3614.44444
a	3343.63636	3532071.43	3738.88889
b	3485.45455	3786.66667	3091.34483
ab	2846.22222	3607.61538	3294.64286
c	2818.57627	3098.11111	3824
ac	3218.44444	1990.66667	3585.11111
bc	3279.92727	3803.56364	3808.55172
abc	3324	3481.44444	3475.86207

Análisis de varianza

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1526662	36943	41.32	0.000
pH	34909	17455	36943	0.47	0.643
H2O2	128201	64100	36943	1.74	0.102
UVC	121610	60805	36943	1.65	0.119
pH*H2O2	-30165	-15083	36943	-0.41	0.688
pH*UVC	-46372	-23186	36943	-0.63	0.539
H2O2*UVC	-56168	-28084	36943	-0.76	0.458
pH*H2O2*UVC	70787	35394	36943	0.96	0.352

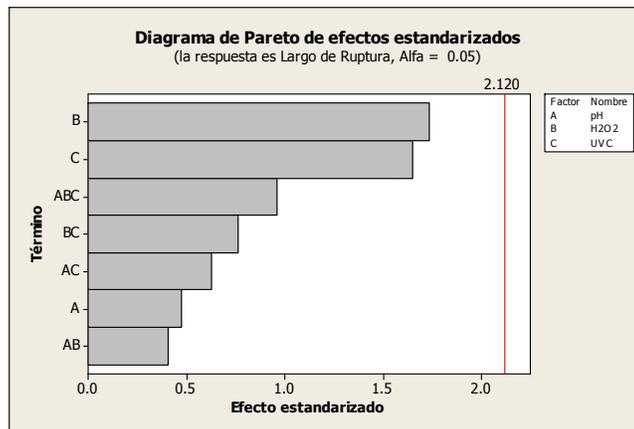
S = 180983 PRESS = 1.179180E+12
 R-cuad. = 33.33% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 4.16%

En esta prueba se puede observar que no existe un cambio claro entre las variables de respuesta y efectos que conllevan cada uno de ellos.



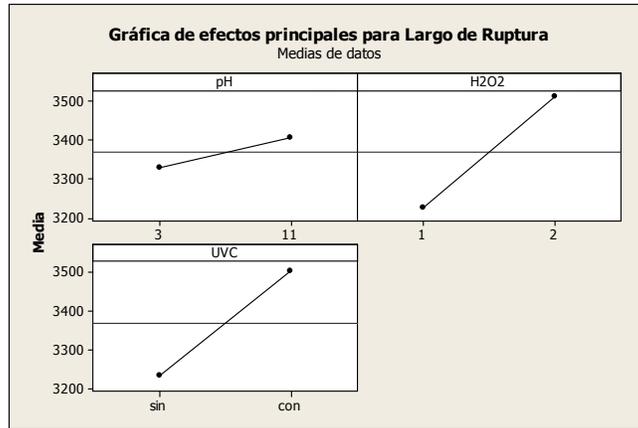
Gráfica 4.18 Valores significativos para el largo de Ruptura.

En la gráfica 4.18 se puede ver el efecto significativo sobre el índice de tensión, el cual no afecta a la respuesta de largo de ruptura, y no existe significancia para un nivel de confianza de 0.05.



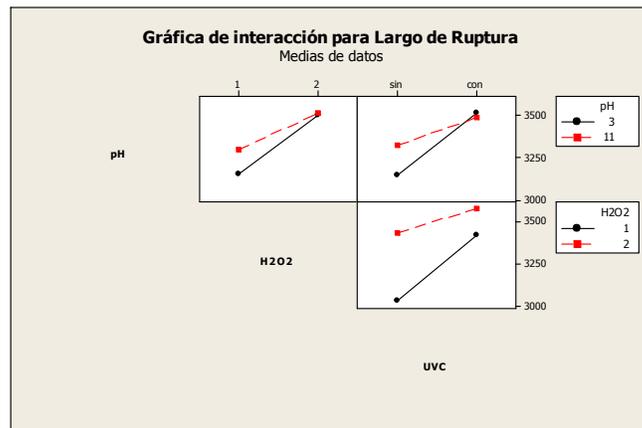
Gráfica 4.19 Diagrama Pareto de efectos para el largo de Ruptura.

En el diagrama Pareto de la gráfica 4.19 se puede apreciar que la luz ultravioleta y concentración de peróxido son factores casi llegan a ser significativos para un nivel de confianza de 0.05.



Gráfica 4.20 Comportamiento de efectos en el largo de Ruptura.

En la gráfica 4.20 se puede observar los diferentes comportamientos para cada efecto tomando la menor influencia es el pH, y tanto la concentración como la luz UV tienen una pendiente positiva, sin embargo no son significativos en el análisis de varianza como para tomarse en cuenta como un factor que tenga variación en la respuesta de índice de Tensión.



Gráfica 4.21 Interacción de efectos en el largo de Ruptura.

En la gráfica 4.21 se puede observar la interacción entre los factores, mostrándonos la interacción entre la luz UVC y el pH, a pesar de que existe interacción entre estos factores en el análisis de varianza dice que no existe significancia para tomar en cuenta para un nivel de confianza de 0.05.

4.7.7 Índice de Explosión D1

Usualmente llamado Müllen el índice de explosión indica la fuerza entre las fibras. La función principal de este ensayo, fue y es actualmente con la intención de estimar el comportamiento del papel en cuanto a su resistencia al estallido durante (ruptura) su uso

[Escoto 2004]. A continuación se presenta la tabla con los resultados de la prueba para cada tratamiento:

Índice de explosión inicial: 1.90600736

Tabla 4.8 Resultados de índice de explosión.

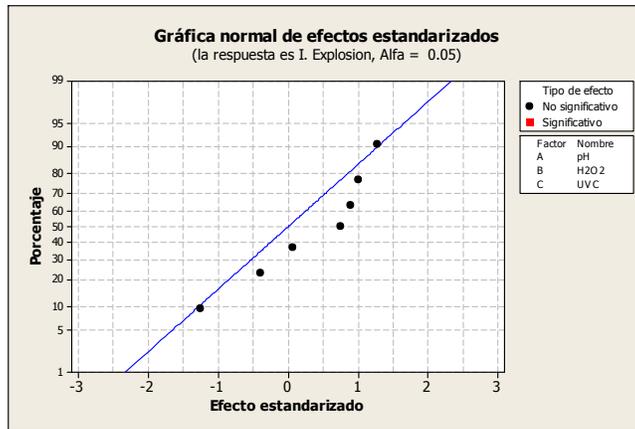
Índice de Expolsión Kpa*m2/g			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	1.70582579	1.97427337	2.04977771
a	1.92000379	2.20109475	2.05910475
b	1.33810479	1.35989673	2.24159864
ab	1.49457746	2.15421429	2.26560293
c	1.87347862	1.94656815	2.15891278
ac	1.87878341	1.90894045	1.81311647
bc	1.92762286	1.9128625	2.11852191
abc	2.06411407	2.11894812	2.00605798

Análisis de Varianza

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1.93717	0.05266	36.78	0.000
pH	0.10643	0.05321	0.05266	1.01	0.327
H2O2	-0.04065	-0.02032	0.05266	-0.39	0.705
UVC	0.08032	0.04016	0.05266	0.76	0.457
pH*H2O2	0.09439	0.04720	0.05266	0.90	0.383
pH*UVC	-0.13109	-0.06555	0.05266	-1.24	0.231
H2O2*UVC	0.13537	0.06768	0.05266	1.29	0.217
pH*H2O2*UVC	0.00698	0.00349	0.05266	0.07	0.948

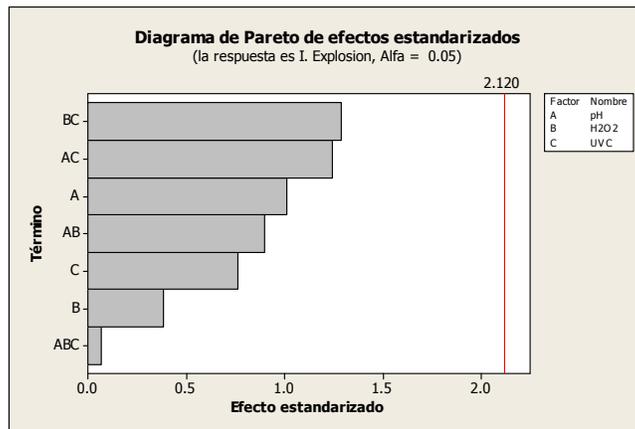
S = 0.258004 PRESS = 2.39637
 R-cuad. = 26.47% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 0.00%

En ésta prueba tanto en la tabla como en el análisis de varianza no existe cambio significativo, lo cual nos da la pauta para saber que la TAO no afecta a estas propiedades.



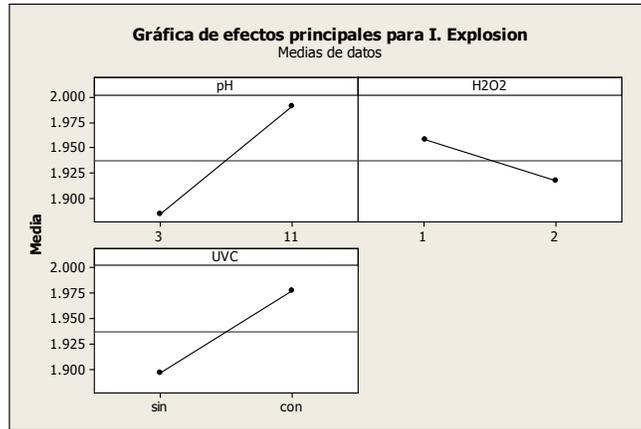
Gráfica 4.22 Valores significativos para el Índice de Explosión.

En la gráfica 4.22 se muestra la significancia de cada factor, el cual no existe para ningún factor en la prueba de índice de explosión, como ya se ha visto en las anteriores pruebas mecánicas, los factores no influyen y sigue diciendo que el tratamiento con procesos avanzados de oxidación no afecta a las propiedades físico mecánicas y en este caso al índice de explosión.



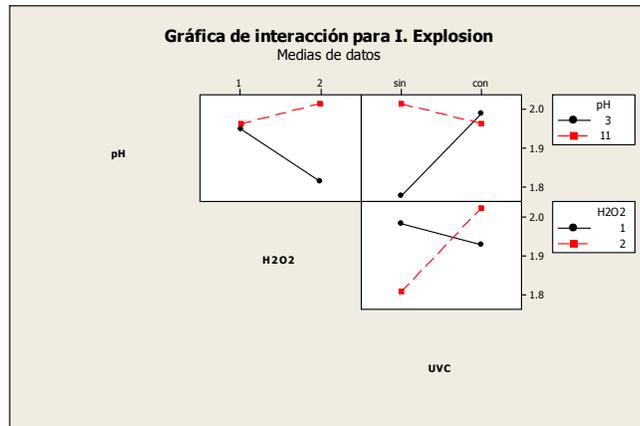
Gráfica 4.23 Diagrama Pareto de efectos.

En la gráfica 4.23 se puede apreciar los diferentes factores con sus diferentes combinaciones en las cuales está participando en la respuesta de índice de explosión, indicando que ningún factor y ninguna de sus combinaciones son significativas a la respuesta de esta variable.



Gráfica 4.24 Comportamiento de efectos en el Índice de Explosión.

En la gráfica 4.24 se muestra el comportamiento de cada uno de los tres efectos para la respuesta del índice de explosión, se puede notar que el pH es el que tiene mayor respuesta teniendo entre mayor pH mayor índice de explosión, igualmente que la luz ultravioleta. En su contraparte el índice de explosión decae cuando la concentración de peróxido se encuentra en su nivel alto.



Gráfica 4.25 Interacción de efectos en el Índice de Explosión.

En la gráfica 4.25 se muestra la interacción entre los diferentes factores, teniendo que existe respuesta entre la luz UVC y el pH, y teniendo aun mayor interacción la luz UVC y la concentración de peróxido. Esto sin considerarse como efectos significativos para un nivel de confianza de 0.05 en la respuesta de índice de explosión.

4.7.8 Índice de Rasgado D1

La resistencia al rasgado o ensayo Elmendorf es una de las pruebas clásicas desarrollada para conocer específicamente una propiedad determinada en el papel, el método consiste en

la aplicación de una carga (péndulo) perpendicular a las caras del papel hasta su completa ruptura [Escoto 2004]. La energía o trabajo necesario en Newtons o gramos fuerza para rasgar el papel en el ensayo. A continuación se muestra la tabla con los resultados de cada tratamiento:

Índice de rasgado inicial: 8.55251328

Tabla 4.9 Resultado de Índice de Rasgado de la pulpa con No. Kappa 17.3.

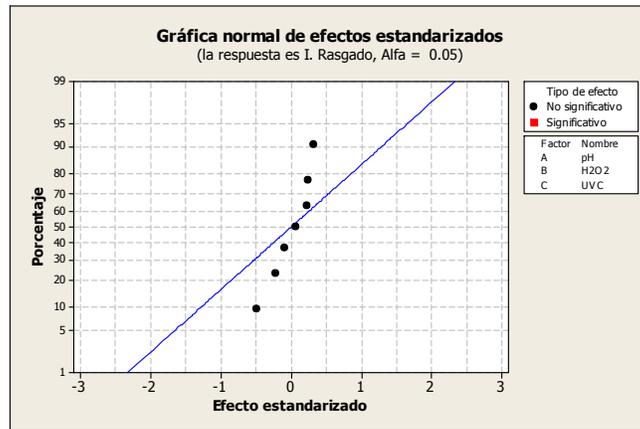
Índice de Rasgado N*m ² /kg			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	8.17122396	8.26351862	8.05972595
a	8.31577802	8.37536561	7.36771461
b	10.399374	6.13953891	7.68087497
ab	8.23118873	7.72261886	8.40701495
c	8.30271492	8.24973512	7.30518
ac	8.30920948	7.59832526	7.18382249
bc	9.04172565	7.30518	7.60340323
abc	7.99958875	8.26351862	7.78661777

Análisis de Varianza

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		0.500216	0.01165	42.95	0.000
pH	-0.005007	-0.002504	0.01165	-0.21	0.832
H2O2	0.005616	0.002808	0.01165	0.24	0.813
UVC	-0.011380	-0.005690	0.01165	-0.49	0.632
pH*H2O2	0.007512	0.003756	0.01165	0.32	0.751
pH*UVC	-0.001939	-0.000969	0.01165	-0.08	0.935
H2O2*UVC	0.005332	0.002666	0.01165	0.23	0.822
pH*H2O2*UVC	0.001505	0.000753	0.01165	0.06	0.949

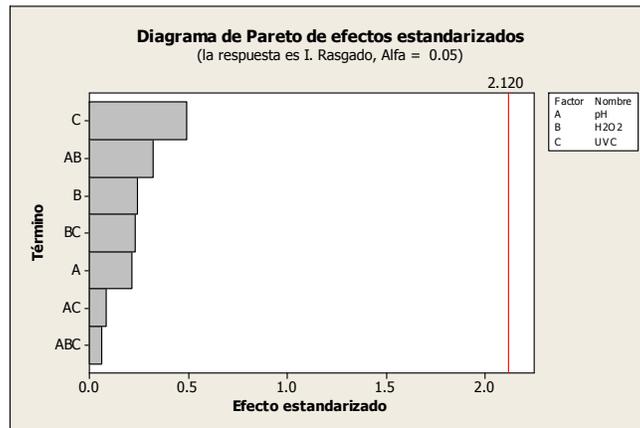
S = 0.0570543 PRESS = 0.117187
R-cuad. = 3.09% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 0.00%

Al igual que el índice de explosión, ésta prueba tanto en la tabla como en el análisis de varianza no existe cambio significativo, lo cual nos da la pauta para saber que la TAO no afecta a estas propiedades.



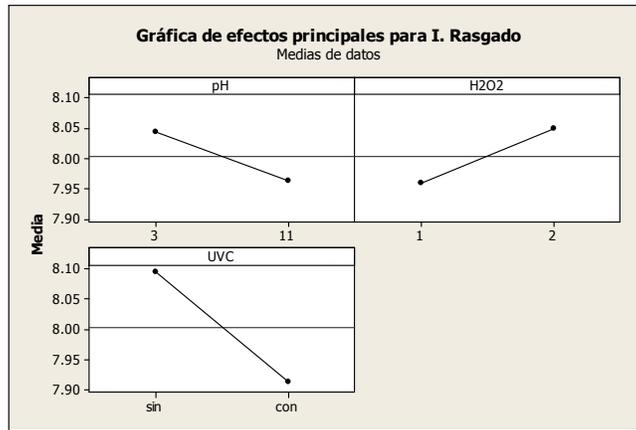
Gráfica 4.26 Valores significativos en el Índice de Rasgado.

En la gráfica 4.26 se muestra que ninguno de los tres factores está influyendo a la respuesta de índice de rasgado, teniendo en cuenta que es para un nivel de confianza de 0.5.



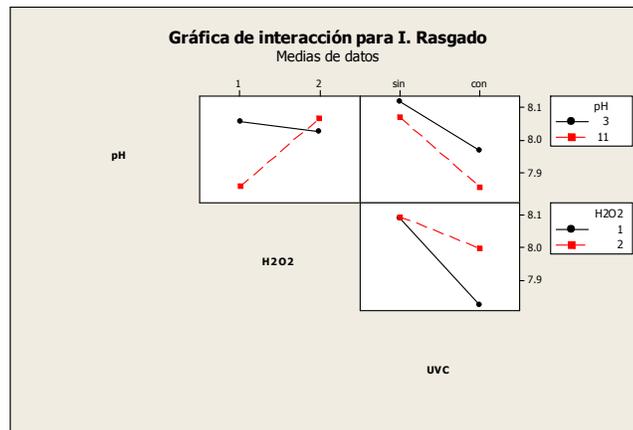
Gráfica 4.27 Diagrama Pareto de efectos.

En la gráfica 4.27 se puede apreciar que en ninguno de los factores y combinaciones de ellos están cerca de ser significativo, si no por el contrario están muy alejados de serlo, esto para un nivel de confianza de 0.05, si lo comparáramos con un nivel de confianza menor se alejarían más de ser significativos.



Gráfica 4.28 Comportamiento de efectos en el Índice de Rasgado.

En la gráfica 4.28 se puede ver el efecto que tiene cada uno de los factores teniendo que para niveles bajos la respuesta del índice de rasgado baja al llegar al nivel alto para pH y la luz UVC, por el contrario al subir la concentración de peróxido el índice de rasgado aumenta.



Gráfica 4.29 Interacción de efectos en el Índice de Rasgado.

En la gráfica 4.29 se puede apreciar los efectos de la interacción con los diferentes factores, en este caso tenemos que el pH y la concentración actúan levemente mientras que las otras dos combinaciones no interactúan teniendo en cuenta que las líneas no chocan entre sí.

4.7.9 Porosidad

La porosidad muestra al igual que el tiempo del drenado la forma en la que se encuentran acomodadas las fibras y estas hacen poros entre ellas al acomodarse en una hoja de papel, esto se mide pasando 100 cc de aire y midiendo el tiempo que tarda en pasar dicha cantidad de aire. A continuación se muestra la tabla con los resultados de porosidad para cada tratamiento:

Porosidad inicial: 61 s

Tabla 4.10 Resultados de Porosidad.

Porosidad s/100cc			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	114.3	90	99.66
a	17.6	115.3	101
b	327	109	154
ab	217	97	87.6
c	75	77	291.3
ac	67.33	221	253.3
bc	100	159.3	436
abc	121	117	711

4.7.10 Resistencia al Doblez

La resistencia al dobles indica que tan unida y fuerte se encuentra la celulosa en una hoja de papel, esta se mida dando dobles hasta que se rompa, los dobleces se cuentan y es el logaritmo base 10 del valor unitario en número de dobleces antes de ruptura. A continuación se muestran los resultados de la prueba de dobles:

Resistencia al dobles inicial: 0.86332286

Tabla 4.11 Resultados de Resistencia al Doblez.

Resistencia al Doblez			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	0.86332286	0.78958071	0.86033801
a	0.76342799	0.7201593	0.86332286
b	0.77815125	0.83947805	0.924796
ab	0.79588002	0.94200805	0.81954394
c	0.74818803	0.84509804	0.76566855
ac	0.73479983	0.80685803	0.90741136
bc	0.78958071	0.85003326	1.06370856
abc	0.64443859	0.80140371	0.78958071

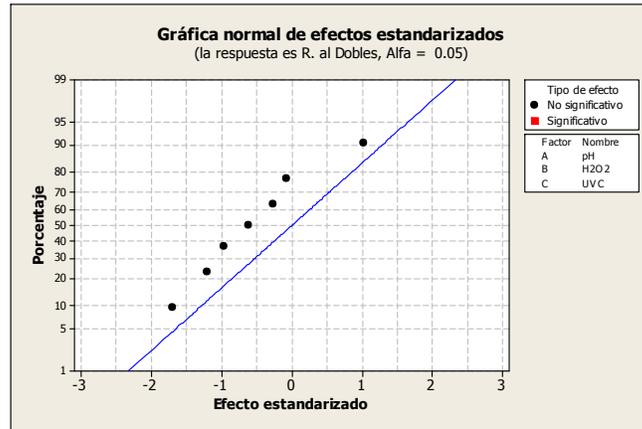
Análisis de Varianza

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		6.7521	0.2954	22.86	0.000
pH	-0.7092	-0.3546	0.2954	-1.20	0.247
H2O2	0.6025	0.3012	0.2954	1.02	0.323
UVC	-0.1592	-0.0796	0.2954	-0.27	0.791
pH*H2O2	-0.5642	-0.2821	0.2954	-0.95	0.354
pH*UVC	-0.3625	-0.1812	0.2954	-0.61	0.548
H2O2*UVC	-0.0408	-0.0204	0.2954	-0.07	0.946

pH*H2O2*UVC -1.0042 -0.5021 0.2954 -1.70 0.109

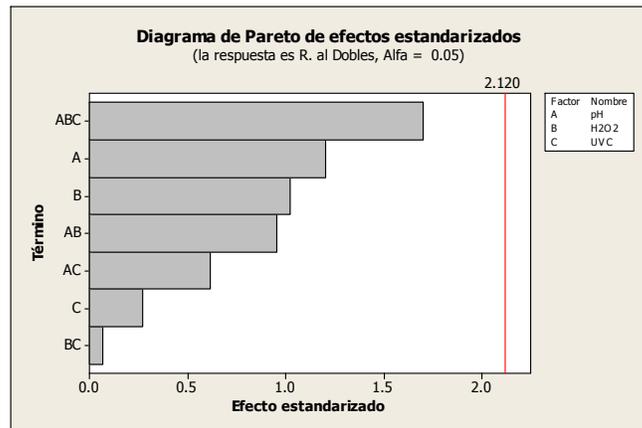
S = 1.44720 PRESS = 75.3979
 R-cuad. = 29.62% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 0.00%

Al igual que el índice de rasgado y el índice de explosión, ésta prueba tanto en la tabla como en el análisis de varianza no existe cambio significativo, lo cual nos da más pruebas para saber que la TAO no afecta a estas propiedades.



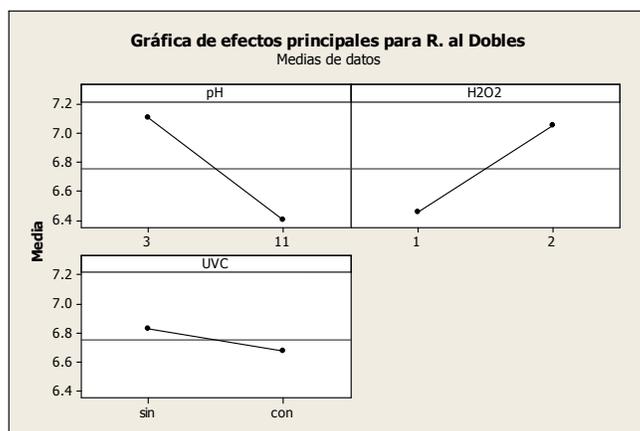
Gráfica 4.30 Valores significativos para Resistencia al Doblez.

En la gráfica 4.30 se puede encontrar que no existe ningún dato significativo para un nivel de confianza de 0.05 corroborando los anteriores resultados en los que indica que no existe influencia en los factores ni combinación de ellos.



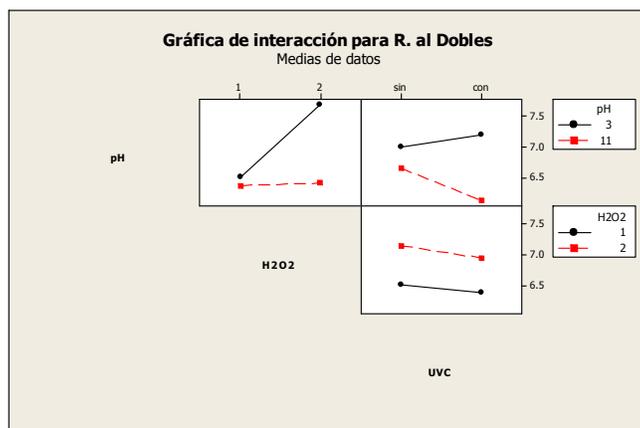
Gráfica 4.31 Diagrama Pareto de efectos para la Resistencia al Doblez.

En la gráfica 4.31 se puede observar que la combinación de los tres factores tiende a mostrar efecto seguido del pH y la concentración de peróxido, en la respuesta de resistencia al doblez pero aun así, para un nivel de confianza de 0.05 no alcanza a ser significativo.



Gráfica 4.32 Comportamiento de efectos en la Resistencia al Doblez.

En la gráfica 4.32 se puede observar el efecto que tienen los factores respecto a la resistencia al dobles, la luz UVC no presenta gran cambio en la respuesta mientras que la resistencia disminuya con forme se aumenta el pH, y la resistencia al dobles aumenta mientras se aumenta la concentración de peróxido.



Gráfica 4.33 Interacción de efectos.

En la gráfica 4.33 se muestra la interacción entre los efectos, en ninguna de las tres interacciones tenemos una respuesta significativa.

4.7.11 Tiempo de Drenado D2

A partir de este experimento se comparará los resultados obtenidos después del proceso avanzado de oxidación con valores tomados de literatura, ya que para éste caso el No. de Kappa influye en las propiedades físico-mecánicas de la pulpa. En la parte anterior se obtuvieron valores por debajo de los estándares de calidad en una pulpa de fibra larga, pero esto se explica a su bajo número de Kappa el cual en estándares de calidad tendría que ser como mínimo de 23.

Tiempo de drenado sin TAO's: 14 s

Tabla 4.12 Resultados de tiempo de drenado D2.

Drenado s	
1	14
a	14
b	14
ab	15
c	45
ac	13
bc	16
abc	15

Grado de refinación antes de TAO's: 13.5° SR

Tabla 4.13 Resultados de Grado de Refinación en °SR de la pulpa D2.

Grados de refinación	
1	15.5
a	13.5
b	13.4
ab	13.5
c	14
ac	12.4
bc	14.8
abc	13.3

En las tablas 4.12 y 4.13 se puede encontrar que exhiben valores comparables a los tomados en la literatura [Rutiaga et. al. 2002] en los cuales los valores en tiempo de drenado son entre 7.74 s y 4.52 s. En el grado de refinación en °SR en la literatura se encuentra un rango de 11 a 12.5 para un tiempo de refinación de 20 min correspondiente al tomado como estándar para fibras largas de pino [Escoto 2005].

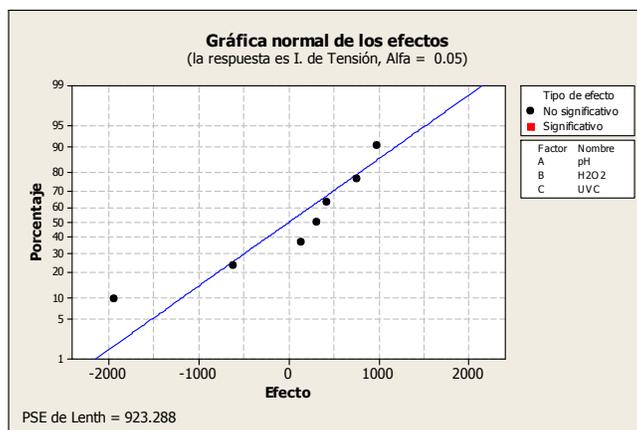
4.7.12 Largo de Ruptura D2

Índice de Tensión sin TAO's: 8125 m

Tabla 4.14 Resultados de índice de tensión D2.

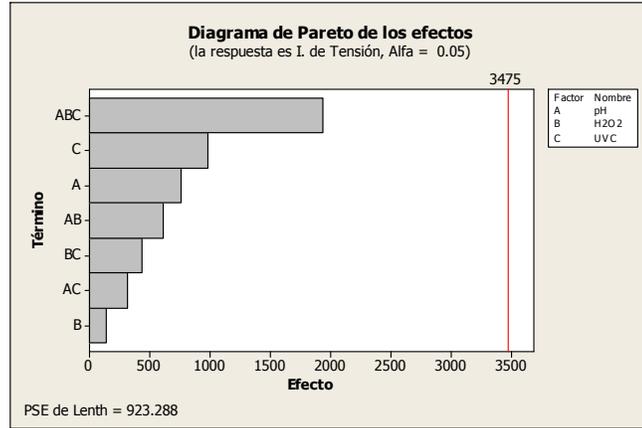
Largo de ruptura m	
1	6601.69492
a	6509.25926
b	6089.65517
ab	6707.40741
c	6210.41667
ac	7140.35088
bc	7407.40741
abc	6878.94737

En la tabla 4.14 se muestran los resultados del largo de ruptura expresados en metros, los cuales comparándolos con la literatura se observa que está por encima teniendo un valor de 5041.32 [Rutiaga et al. 2002]. Éste dato va incrementándose con respecto a su grado de refinación llegando a valores por encima de los mostrados, se tiene que recordar que en éste experimento se tomó un tiempo de 20 min de refinación.



Gráfica 4.34 Valores significativos en el Índice de Tensión D2.

En la gráfica 4.34 se puede observar el resultado del análisis de varianza con respecto a los tres factores tomados en el diseño de experimentos, los cuales no se logra obtener una significancia y nos comprueba que la TAO no afecta en el largo de ruptura como ya se ha comprobado anteriormente con las muestras con No. de Kappa de 17.3.



Gráfica 4.35 Diagrama Pareto de efectos para Índice de Tensión D2.

En la gráfica 4.35 se muestra que ningún factor así como la combinación de factores afecta o están cerca de ser significativos, lo cual nos reafirma que no existe cambio en el largo de ruptura con el tratamiento con TAO's y luz ultravioleta.

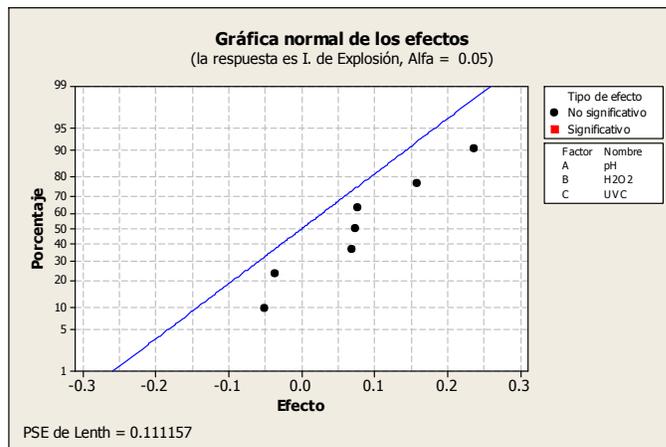
4.7.13 Índice de Explosión D2

Índice de Explosión sin TAO's: 5.585 Kpa

Tabla 4.15 Resultados de Índice de Explosión D2.

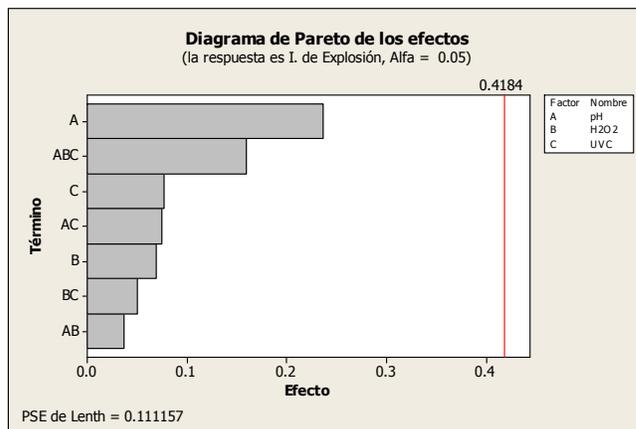
Índice de Explosión Kpa	
1	5.873806084
a	6.231764305
b	6.188504624
ab	6.155741096
c	6.085123245
ac	6.273383721
bc	5.982380336
abc	6.415733668

Se pueden comparar los resultados de estas pruebas con la bibliografía según Müller se encontró para una pulpa Kraft cruda de *Pinus radiata* D. Don, con número Kappa en el rango de 27 a 34 con un índice de explosión de 6.3 kPa a 20 min de refinación y para la misma madera pero con un tiempo de almacenamiento de 10 meses se encontró un índice de explosión de 8.1 kPa.



Gráfica 4.36 Valores significativo

En la gráfica 4.36 se puede apreciar que no existe efecto significativo en el índice de explosión respecto al diseño de experimentos donde se está encontrando que el efecto de la Luz Ultravioleta tampoco afecta a éste parámetro en una pulpa con mayor cantidad de lignina.



Gráfica 4.37 Diagrama Pareto de efectos.

En la gráfica 4.37 corrobora la gráfica anterior tomando al pH como factor que afecta más al índice de explosión, sin embargo, sigue siendo no significativo para un análisis estadístico con un nivel de confianza de 0.05.

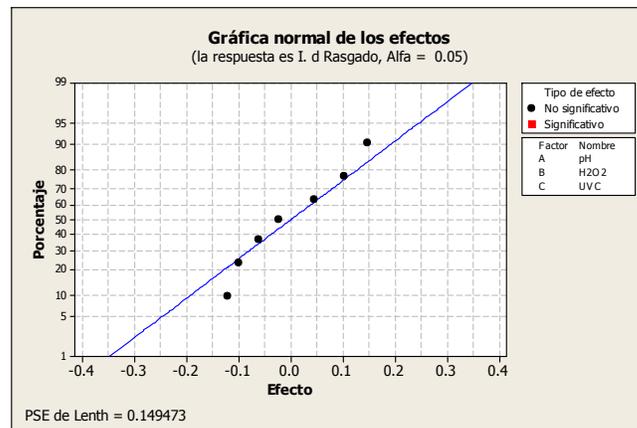
4.7.14 Índice de Rasgado D2

Índice de Rasgado antes TAO's: 11.9733682 N*m²/kg

Tabla 4.16 Resultados de Índice de Rasgado.

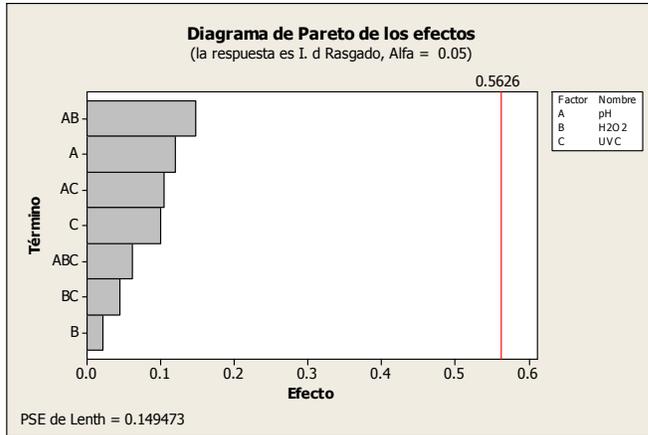
Índice de Rasgado N*m ² /kg	
1	13.4659744
a	13.471787
b	13.6183223
ab	13.2574006
c	14.113471
ac	13.8628532
bc	12.7920979
abc	12.951093

En la tabla 4.16 se puede observar los resultados del índice rasgado para la pulpa con No. de Kappa de 40, el cual comparando con la literatura se encuentra dentro del estándar de fibra larga en la especie pino, para 20 min se obtiene un índice de rasgado de 13.71 [Rutiaga et. al 2002].



Gráfica 4.38 Valores significativos para I. de Rasgado en D2.

En la gráfica 4.38 se muestran los valores significativos de los factores, los cuales no se observa significancia para un nivel de confianza de 0.05, esto corrobora que la luz UV de la técnica avanzada de oxidación no afecta en el índice de rasgado como ya se ha mostrado en las anteriores pruebas.



Gráfica 4.39 Diagrama Pareto de efectos.

En la gráfica 4.39 se encuentra que la luz ultravioleta no afecta en lo absoluto a la fibra celulósica y por lo tanto como ya se ha visto no afecta en las pruebas físico-mecánicas.

4.7.15 Porosidad D2

Porosidad antes de TAO's: 14.1566667 s.

Tabla 4.17 Resultados de Porosidad D2.

Porocidad seg	
1	9.2725
a	5.4975
b	6.61
ab	7.91666667
c	3.19333333
ac	6.62
bc	11.29333333
abc	12.47666667

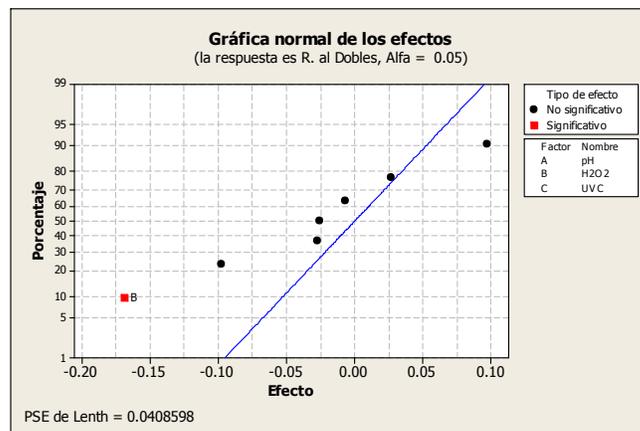
Los resultados obtenidos en la porosidad en la pulpa D2 comparando con la pulpa D1 se puede encontrar la diferencia de refinación que existe entre una y otra, explicado de otra manera la pulpa D1 tenía mayor grado de refinación en consecuencia tenía fibras más cortas que al formar una hoja se acomodan de tal manera que existe poca porosidad, provocando menor paso de aire por la misma.

4.7.16 Resistencia al Doblez D2

Resistencia al dobléz antes de TAO's: 2.660549283

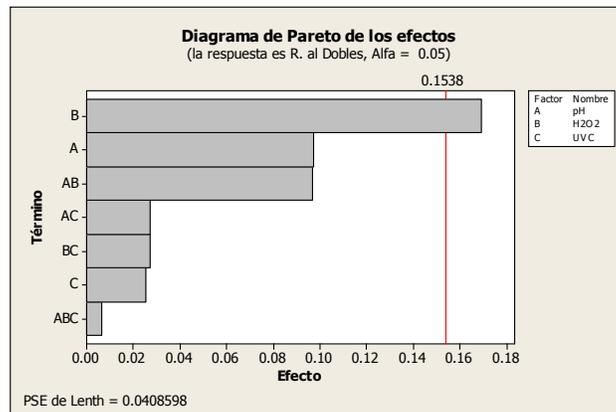
Tabla 4.18 Resultados de Resistencia al Doble D2.

Resistencia Doble	
1	2.932896353
a	2.705007959
b	2.68797462
ab	2.666517981
c	2.901003991
ac	2.740362689
bc	2.61436984
abc	2.634880141



Gráfica 4.40 Valores significativos.

En esta prueba se puede encontrar que existe un cambio significativo en la respuesta de resistencia al doblez con el factor de pH, esto se puede ver en la gráfica 4.40 el cual nos indica que el factor B el cual corresponde al pH tiene significancia para un nivel de confianza de 0.05.

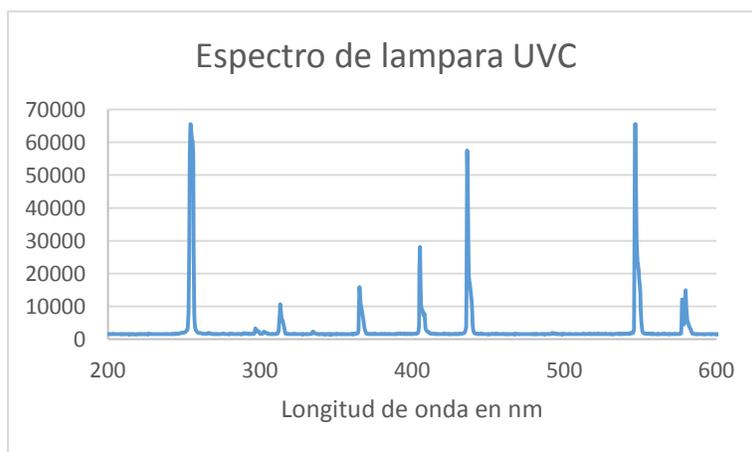


Gráfica 4.41 Diagrama Pareto de efectos en la Resistencia al Doblez.

Se puede corroborar en la gráfica 4.42 que el factor B que corresponde al pH afecta a la resistencia al doblez. Siendo así el único resultado en el cual se encontró un efecto significativo sobre las propiedades físico-mecánicas de la pulpa D1 y D2.

4.8 Espectro de luz en lámpara UVC.

El espectro de luz se midió en un espectrómetro en el cual nos dio los siguientes valores de irradiación este espectro se tomó de la lámpara de media presión y medida con un espectrómetro Jaz Spectral Sensing Suite de la marca Ocean Optics:



Gráfica 4.43 Espectro de lámpara UVC

El espectro nos muestra los picos en donde se encuentra la mayor intensidad de luz a la longitud de onda marcada, el espectrómetro no cuenta con unidades y se evalúa en “cuantos” o “cuentas”, así arrojándonos que los valores donde se encuentra la mayor cantidad de ondas es 254 nm la cual corresponde a una radiación de luz ultravioleta tipo C, también se encuentra un pequeño pico a 313nm el cual corresponde a una radiación de luz ultra violeta tipo B y también correspondiente a la luz ultravioleta tipo A se tiene un pico a 366 nm. La luz correspondiente a visible se encuentran los picos a 405 nm, 436 nm, 546 nm y 579 nm.

4.9 Reversión de color

En la siguiente tabla se muestra el grado de blancura con la cual se revirtió el color de las hojas, las cuales se sometieron a 105°C durante 4 horas, el valor inicial antes del tratamiento se le restó al valor después de las 4 horas y son los grados de blancura que se revirtió el color.

La reversión de color en la prueba antes de la TAO: 1.28

Tabla 4.19 Resultados de reversión de color

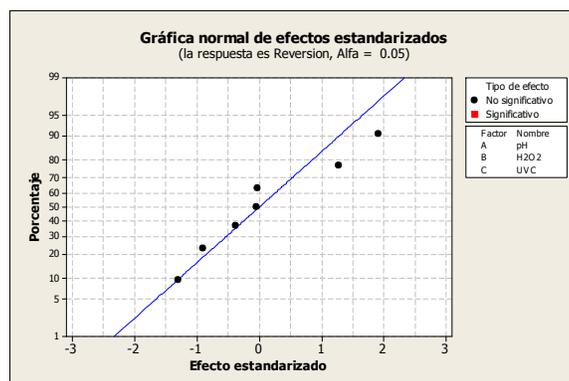
Reversión de Color			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	1.37	1.65	1.4
a	1.67	1.72	1.6
b	2.09	0.85	1.45
ab	3.11	1.91	1.45
c	1.81	1.75	1.28
ac	1.54	1.79	1.69
bc	0.29	1.64	1.42
abc	1.76	1.7	1.51

A esta tabla se le realizó el análisis de varianza para encontrar si existe cambio significativo en alguno de los tratamientos.

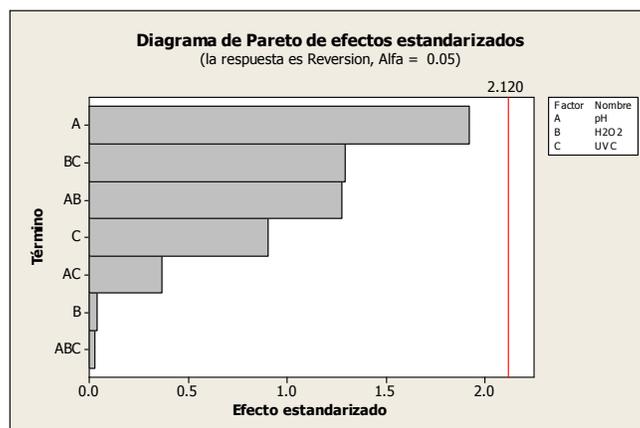
Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1.6021	0.09650	16.60	0.000
pH	0.3708	0.1854	0.09650	1.92	0.073
H2O2	-0.0075	-0.0038	0.09650	-0.04	0.969
UVC	-0.1742	-0.0871	0.09650	-0.90	0.380
pH*H2O2	0.2458	0.1229	0.09650	1.27	0.221
pH*UVC	-0.0708	-0.0354	0.09650	-0.37	0.718
H2O2*UVC	-0.2492	-0.1246	0.09650	-1.29	0.215
pH*H2O2*UVC	-0.0058	-0.0029	0.09650	-0.03	0.976

S = 0.472767 PRESS = 8.0463
 R-cuad. = 33.14% R-cuad. (pred.) = 0.00% R-cuad. (ajustado) = 3.89%

El análisis nos indica que ninguno es significativo esto nos dice que las TAOs no tienen efecto en la reversibilidad del color.



Gráfica 4.44 Valores significativos para reversión de color.



Gráfica 4.45 Diagrama Pareto de efectos para la reversión de color.

En las gráficas 4.44 y 4.45 se muestra los datos obtenidos del análisis de varianza el cual indica que no existe cambio significativo en la reversión de color respecto al tratamiento con técnicas avanzadas de oxidación. Esto nos muestra y nos comprueba que el recubrimiento de lignina sigue existiendo y que al aplicar calor, provocando el envejecimiento de la pulpa, los grupos cromóforos se tornan a su color donde existe absorción de luz. En la gráfica 4.40 se puede observar que el factor A correspondiente al pH casi logra caer dentro de una varianza donde se puede decir que afecta al amarillamiento por envejecimiento, esto puede explicar el poder deslignificante que tiene el radical hidroxilo en el medio ácido el cual destruye la cadena de lignina y no solo cambia 1 grupo cromóforo a incoloro.

4.10 Análisis Económico

Actualmente se utiliza dióxido de cloro en los procesos ECF en los cuales se buscó retirar el cloro elemental causante del daño el medio ambiente, provocado por las reacciones donde los productos son dioxinas, los cuales se desechan en las cuencas de desecho de agua residual. A pesar de la eficiencia que tiene el dióxido de cloro para el blanqueo de celulosa los costos del reactivo son elevados comparados con los diferentes utilizados en otras

formas de blanqueo. A continuación se muestra los precios unitarios por kilogramo puro del reactivo utilizado para el blanqueo:

Tabla 4.20 Precios de reactivos e insumos utilizados para el blanqueo.

Reactivo	Precio
Peróxido de Hidrógeno	\$5.24/kg
Dióxido de Cloro	\$29.58/kg
Hipoclorito de Sodio	\$15.48/kg
Ácido sulfúrico	\$1.72/kg
Hidróxido de Sodio	\$8.83/kg
Energía Eléctrica	\$1.47kW

Teniendo estos valores se puede hacer una comparación del costo unitario por tonelada de celulosa blanqueada con el proceso convencional y el utilizado con los Procesos Avanzados de Oxidación. Para la comparación se utilizó el experimento abc en el cual son los niveles altos de los tres factores ya que fue donde se encontró mejores resultados a la respuesta de blanqueo.

Tabla 4.21 Costo por tonelada de celulosa blanqueada en proceso convencional

Reactivo	Porcentaje de químico añadido				Kg gastados/ ton de celulosa				Costo	
	1er	2o	3o	4o	1er	2o	3o	4o		
Etapa										
Peróxido de Hidrógeno	0	0	1.20%	0	0	0	12	0	\$62.88	
Dióxido de Cloro	1%	0	0	0.30%	10	0	0	3	\$384.54	
Hipoclorito de Sodio	1%	0	0	0	10	0	0	0	\$154.80	
Ácido Sulfúrico	0	0	0	0	0	0	0	0		
Hidróxido de Sodio	0	0.50%	1%	0	0	5	10	0	\$132.45	
Energía Eléctrica del proceso	19.08 kW								\$26.72	
									Total	\$734.67

En la tabla 4.21 se encuentra la cantidad de reactivo utilizada en una secuencia convencional de blanqueo y el costo de cada reactivo utilizada en el proceso, se puede observar que el reactivo más costoso es el Dióxido de Cloro.

Tabla 4.22 Costo por tonelada blanqueada adicionando la última etapa el PAO.

Reactivo	Porcentaje de químico añadido				Kg gastados/ ton de celulosa				Costo
	1er	2o	3o	4o	1er	2o	3o	4o	
Peróxido de Hidrógeno	0	0	1.20%	1%	0	0	12	20	\$167.73
Dióxido de Cloro	1%	0	0	0	10	0	0	0	\$295.80
Hipoclorito de Sodio	1%	0	0	0	10	0	0	0	\$154.80
Ácido Sulfúrico	0	0	0	0	0	0	0	0	
Hidróxido de Sodio	0	0.50%	1%	0.32%	0	5	10	3.2	\$160.71
Energía Eléctrica del proceso	19.08 kW								\$26.72
Energía Eléctrica de la Luz	10 kW								\$14.00
								Total	\$819.75

En la tabla 4.22 se puede observar la diferencia en el costo de Dióxido de Cloro y el Peróxido de Hidrógeno adicionando el costo gastado por la electricidad ocupada para la lámpara de luz ultravioleta tipo C. Los costos fueron calculados con el precio unitario de cada uno de los reactivos e insumos encontrados en el mercado de Enero del 2014.

Haciendo la comparación se puede observar la diferencia de costos en el cual los obtenidos utilizando los Procesos Avanzados de Oxidación son superiores a los obtenidos con el método convencional, gracias al aumento en consumo de peróxido de hidrógeno e Hidróxido de Sodio aumentando el consumo de la luz ultravioleta.

Capítulo V

CONCLUSIONES

En el análisis del diseño de experimentos se ven claros los resultados en base a la estadística para sacar los siguientes resultados:

La hipótesis se cumple al resultar en el análisis de varianza para los resultados de No. de Kappa, el cual demuestra deslignificación debido al factor de luz Ultra violeta el cual, en el análisis estadístico demuestran significancia (gráfica 4.3), se tiene que enfatizar la luz ya que es la que origina radicales libres y es base de los métodos avanzados de oxidación.

Con respecto a los otros factores se puede tomar en cuenta que el pH ayuda a la formación de radicales perhidroxilo e hidroxilo los cuales en el análisis de grado de blancura se puede observar que a un pH básico se originan una mayor formación de radicales perhidroxilo los cuales aportan una mayor blancura a la celulosa con respecto al radical hidroxilo formándose en medio ácido (gráfica 4.11 y 4.12). Adicionalmente se encuentra la luz ultra violeta influyendo a la blancura, encontrándose que aplicando la luz se obtienen 2 grados de blancura adicional.

En el caso de las propiedades físico-mecánicas de la pulpa blanqueada se puede concluir que no existe cambio alguno en su Viscosidad, Tiempo de Drenado, Largo de Ruptura, Índice de Explosión. Índice de rasgado, Porosidad, Resistencia al Dobles y Reversión de color. A pesar de eso existe mucho por investigar, ya que en la difusión de la luz en el reactor no se llevó a cabo de manera uniforme y se puede suponer que la luz no llegó a todas las fibras, encontrándose así una protección a la degradación y despolimerización de la celulosa.

A pesar de eso, se puede encontrar que sí no existe cambio en las propiedades principalmente en la viscosidad, el método puede ser utilizado para fines prácticos y con ayuda de una mejor difusión de la luz se podría encontrar mejores resultados con lo que respecta a la blancura, ya que la celulosa que se encontraba en exposición directa a la luz ultravioleta tipo C, resulto en una blancura mayor a 90 G.E.

Con respecto al análisis económico se encontró que no existe mejora económica para el blanqueo usando Procesos Avanzados de Oxidación, sin embargo se puede optimizar el proceso cambiando la secuencia en las etapas de blanqueo, utilizando diferentes pH o cambiando el porcentaje de peróxido gastado encontrando el óptimo para el proceso auxiliado con luz ultravioleta.

Bibliografía

- Adams G., J. Boag, B. Michael, Proc. Roy. Soc. A, 289, 321, (1965).
- Agustina T. E., H. M. Ang, V. K. Vareek. "A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment". Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Vol. 6. 2005. pp. 264-273.
- Agustina T. E., H. M. Ang, V. K. Vareek. "A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment". Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Vol. 6. 2005. pp. 264-273.
- Allen, J. H. "History of pulp and paper in the South" Southern Pulp Paper J. (December, 1938).
- Anónimo, Ranking de los mayores productores de celulosa y papel en Latinoamérica, Celulosa y Papel(Chile), 15, 30 (1999).
- Azbar N., T. Yonar, K. Kestioglu. "Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal form a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent". Chemosphere. Vol. 55. 2004. pp. 35-43.
- Bahnemann and P. Boule (Eds.) en prensa (2005).
- Beélik, A. and Hamilton J. K. 1959 Papier 13.
- Beélik, A. and Hamilton J. K. 1961 Organ. Chem 26.
- Behar D., G. Czapski, J. Rabani, L. Dorfman, H. Schwartz, J. Phys. Chem., 74,
- Behar D., G. Czapski, J. Rabani, L. Dorfman, H. Schwartz, J. Phys. Chem., 74,
Bielski B., H. Schwarz, J. Phys. Chem., 72, 3836, (1968).
- Bielski B., Photochem. Photobiol., 28, 645, (1978).
- Bolton J.R. y S.R. Cater, Aquatic and Surface Photochemistry, G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby
- Braun, J. Photochem. Photobiol A: Chem., 137, 177, (2000).
- Brauns, F.E and Brauns, D.A. "The chemistry of lignin" Suppl. Vol. New York, Academic Press, Inc (1961).
- Brunow, G. and Sivonen, M. 1975, Pap. Puu 57.

Burrows H.D., M. Canle, J.A. Santaballa y S. Steenken, J. Photochem. Photobiol. B: Biol, 67, 71, (2002).

Burrows H.D., M. Canle, J.A. Santaballa y S. Steenken, J. Photochem. Photobiol. B: Biol, 67, 71, (2002).

Cottrall L. G. "Influence of hemicellulose in Wood-pulp fibres on their paper-making properties". Tappi (1950).

CYTED VIII-G "Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea" Texto colectivo elaborado por la Red, Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED Editado por Miguel A. Blesa Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química, Avenida del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina y Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín. Correo electrónico: miblesa@cnea.gov.ar; Teléfono: (54) 11-6772-7161; FAX: (54) 11- 67724-7886.

Czapski G., L. Dorfman, J. Phys. Chem., 68, 1169, (1964).

Da Silva C.G. y J.L. Faria, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 155, 133, (2003).

David y Charles S. Tumosa, "Chemical degradation of cellulose in paper over 500 years", en Restaurator, International Journal for the preservation of library and Archival Material, Alemania, vol. 26, núm.3, 2005, pp.151-215.

De Laat J., H. Gallard, Environ. Sci. Technol., 33, 2726, (1999).

Desai, R. L. 1968, Pulp Pap. Mag Can 69, T322-T330.

Desai, R. L. 1970, Pulp Pap. Mag. Can. 71, 51-52.

Desai, R. L. and Shields, J. A. 1969, Hidroliz. Lesokhim. Promst. 12 No 4, 4-7.

Donetzhuber, A. 1961, Svensk Papperstid 64.

Escuela de Ingenierías Industriales Universidad de Valladolid.<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso08-09/pls/celulosa.htm>.

Esplugas S., J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez. " Comparison of different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation". Water Research. Vol. 36. 2002. pp. 1034-1042.

Fabila, G., "Principios de diseño y análisis de experimentos industriales", Universidad de Guadalajara, Mexico (1979).

-
- Fabila, G., "Principios de diseño y análisis de experimentos industriales", Universidad de Guadalajara, Mexico (1979).
- Faust D., K-H. Funken, G. Horneck, B. Milow, J. Ortner, M. Sattlegger, M. Schäfer y C. Schmitz, *Solar Energy*, 65, 71, (1999).
- Field R., R. Noyes, D. Postlewhaite, *J. Phys. Chem.*, 80, 223, (1976).
- Frederic W. O'Neil, KiyostiSarkanen, John Schuber "Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel Cap. 13 Blanqueo" ed. CECSA.
- Giertz, H.W. "Developments in bleaching processes." *TAPPI No. 5*:209-215 (May, 1951).
- Glaze W.H., *Environ. Sci. Technol.*, 21,224, (1987).
- Glaze W.H., J.W. Kang y D.H. Chapin. *Ozone Sci. & Technol.*, 9, 335, (1987).
- Glazer, A. W., and Nikaido, H. (1995). *Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology*. San Francisco: W. H. Freeman, p. 340.
- Gleenie, Douglas W., Acting Head, Chemical Research and Develoment, Oregon State Forest Productos Laboratory.McCarthy J. L..DeanGraduateSchool, University of Washington."Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel Cap. 5 Química de la Lignina" ed. CECSA.
- Glennie D. W., J. L. Mc Carthy "Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel" Cap 5 Química de la lignina Ed. C.E.C.S.A.
- Golimowski J. y K. Golimowska, *Anal Chim. Acta*, 325, 111, (1996).
- González M.C. y A.M. Braun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 95, 67, (1996).
- González M.C. y A.M. Braun, *Res. Chem. Intermed.*, 21, 837, (1995).
- Grietz, H.W. "New angles on the bleaching problem". *SvenskPapperstidn* (1943).
- Harrys, E. E., Hogan, "Lignosulfonates in sulfite spent liquors-isolation and fractionation" *Ind. Eng. Chem.* (1957).
- Hatch, R. S. "In the bleaching of pulp". *TAPPI monograph series No. 10* (1953).
- HAWLEY, *Diccionario de química y de productos químicos*, revisado por: Irving Sax, et.al., Ediciones Omega, Barcelona, 1993, 1170 pp.

- Henry, "Chemistry in the Comics: Part 2. The Yellowing of Paper and Conservation Bleaching", en *Journal of Chemical Education*, vol. 73, núm. 11, Noviembre 1996, pp. 1068 – 1073.
- Henry, "Chemistry in the Comics: Part 3. The Acidity of Paper", en *Journal of Chemical Education*, vol. 66, núm. 11, Noviembre 1989, pp. 883 – 886.
- Hon D. N. S. and Ifju, G. 1978, *Wood Sci.* 11.
- Hon D. N. S., Ifju, G. and Feist, W. C. 1980, *wood fiber* 12.
- Huang C.P., Ch Dong y Z Tang, *Waste Manag.*, 13, 361, (1993).
- James R. Bolton "Fundamentos de tratamiento con luz ultravioleta". International Ultraviolet Association. Contacto: 628 Cheriton Cres., NW, Edmonton, AB, Canada T6R 2M5. Correo Electrónico: jbolton@iuva.org
- Jian Zeng, Shilin Liu, Jie Cai, and Lina Zhang "TiO₂ Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation" Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China 2010.
- Jones, G.W. "The effect of sodium peroxide bleaching on the components of eastern spruce ground wood" *Tappi* (1950).
- Kargi F., E. C. Catalkaya. "Color, TOC and AOX removals from Pulp Mill Effluent by Advanced Oxidation Process: A comparative study". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 139. 2007. pp.244-253.
- Klenert, T. N. and Marraccini, L. M. 1966 *Svensk Papperstid* 69.
- Klenert, T.N. 1970, *Holzforsh, Holzverwert*, 22, 21-24
- Kujirai, C. 1965 *Sen-I Gakkaishi* 21 y 22.
- Le Nest. J. F. and Silvy, J. 1970 *C. R. Acad. Sci.*, Ser C 271, 102-105.
- Legrini O.R., E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93,671, (1993).
- Lewis, Boca Raton, FL, EEUU, 467-490, (1994).
- Liebergott N., Proc. Internat. Non-Chlorine Bleaching Conference, 12-1. Orlando, Marzo, 1996.
- Liebergott N., Proc. Internat. "Non-Chlorine Bleaching Conference", 12-1. Orlando, Marzo, (1996).

- Lin S., M Gurol, Environ. Sci. Technol., 32, 1417, (1998).
- Lin, S. N. and Kringstad, K. P. 1970 "Photosensitive groups in lignin model Compounds" *TAPPI* 53(4) 658-663.
- Litter M. I., Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment, The
- López J.L., F.S. García Einschlag, M.C. González, A.L. Capparelli, E. Oliveros, T.M. Hashem y A.M.
- Lopez-Lopez A., J. S. Pic, H. Debellefontaine. "Ozonation of Azo Dye in a Semi-batch reactor: A Determination of the Molecular and Radical Contributions". *Chemosphere*. Vol. 66. 2007. pp. 2120-2126.
- MacClaren, R. H., Wells, F. L., Rosequist, J. V. and Ingerick, D. F. 1962 *Tappi* 45.
- Mao H. y D.W. Smith, *Ozone Sci. Eng.*, 17, 419 (1995).
- Matinés Herrera Gabriel "Reducción de color en efluentes líquidos de la industria de celulosa y papel, usando la arcilla excitada de la mina de agua".
- McCarthy, J. L. "The lignin problem"; *Ind. Eng. Chem.* (1957).
- Mohseni M., L. Bijan. "Integrated Ozone and Biotreatment of Pulp Mill effluent and Changes in Biodegradability and Molecular Weight Distribution of Organic Compounds". *Water Research*. Vol. 39. 2005. pp. 3763-3772
- Mounteer A., T. Mokfienski, F. Amorim. "Remoção de Matéria Orgânica Recalcitrante de Efluentes de Celulose Kraft de Branqueamento por Ozonólise". *O Papel*. Vol. 66. 2005. pp. 64-70.
- Müller Espinoza Paula Yolanda (2009) "Efecto del tiempo de almacenamiento de trozas de *Pinus radiata* D. Don, sobre la refinación de las fibras y sus propiedades papeleras" Facultad de Ciencias Forestales Universidad Austral de Chile.

- Neilson A.H., AS. Allard, PA. Hynning, M. Remberger y T. Viktor, Tappi. J., 73, 239 (1990).
- Nelson, Chemistry for the graphic arts, Graphic Arts Technical Foundation, Londres, 1992, 224 pp.
- Norrström, H. 1969, "Light absorbing properties of pulp and pulp components," *Svensk Papperstid.* 72.
- Ott, E., Spurlin, M., and Grafflin, W. "Cellulose and cellulose derivatives" 2d ed. New York, Interscience Publishers, Inc., (1957).
- Peral J., M. I. Maldonado, S. Malato, L. A. Perez- Estrada, W. Gernjcik, I. Oeller, X. Domenech. "Partial Degradation of Five Pesticides and an Industrial Pollutant by Ozonation in a Pilot-Plant Scale Reactor". *Journal of Hazardous Materials.* Vol. B138. 2006. pp. 363-369.
- Pomilio, V. "The manufacture of pulp by means of chlorine" *Pulp Paper Mag. Can.* (1921).
- Prat C., M. Vicente y S. Esplugas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 349 (1990).
- Prat C., M. Vicente y S. Esplugas, *Wat. Res.*, 22, 663 (1988).
- Prat C., M. Vicente, S. Esplugas. "Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation". *Water Research.* Vol. 22. 1988. pp. 663-668.
- Quick, R. L. "A study of the hemicellulose removed during a neutral sulfite semichemical cook of aspenwood" *Tappi* (1957).
- Rabani D., S. Nielsen, *J. Phys. Chem.*, 73, 3736, (1969).
- Rodríguez J., S. Fuentes, J. Freer, H.D. Mansilla, A. Ferráz y J. Baeza, *Environ. Technol.*, 19, 75 (1998).
- Rutiaga-Quiñones JG, Anzaldo-Hernández J, Vargas-Radillo JJ, Sanjuán-Dueñas R (2002) Propiedades de resistencia de una pulpa Kraft de pino mezclada con médula de bagazo de caña. *Madera y Bosques* 8(2): 17-26
- Scott J.P. y D.F. Ollis, *Environ. Progress*, 14, 88, (1995).
- Shurz, J., Kaempgen, D., Schlor, M. and Windish, K. 1963, *Papier* 17.
- Smith, D. M. and Pulves, C. B. "Reaction of chlorine dioxide and a lignosulfonic acid" *Ind. Eng. Chem.* (1957).

- Sobolev, H. G. Jr., and Schuerch, C., "Alkaline hydrogenation pulping" *Ind. Eng. Chem.* (1957).
- Springer-Verlag, D., *Handbook of Environmental Chemistry*, 2, L: Environmental Photochemistry Part II.
- Taiz, Lincoln; Zeiger, Eduardo (2006). *Fisiología vegetal*. 1. Universitat Jaume I. p. 549.
- Teixeira C. P., "Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados". Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, Campinas, SP. 2002. pp. 7 -33.
- Teixeira C. P., W. F. Jardim. *Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos*. Caderno Temático. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. SP. 2004. pp.1-83.
- Teófilo Escoto García "Evaluacion de la calidad en pulpa, papel y cartón (el concepto de calidad total)" Departamento de Madera Celulosa y Papel centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería Universidad de Guadalajara. 2004
- The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario, (1996).
- Thompson, L. O. Swason, J. W., and Wise L. E. "Hemicellulose as beater additives" *Tappi* (1953).
- Thorn, G.D. and Purvers, C.B. Poyhidroxphenol series. *Can. J. Chem.* (1954).
- Timell T. E. "Molecular weigh of native celluloses". *Svensk Papperstidn.* (1953).
- Treetachat T., M. Damrongsri, V. Punsuwon, P.Vaithanomsat, C. Chiemchaisri, C. Chomsurin. "Effects of Ozonation Process on Lignin-derived Compounds in Pulp and Paper Mill Effluents". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 142. 2007. pp.250-257.
- US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004, (1998).
- Virkola, N.E. and Sihtola, H. "The influence of pH on the yellowing oxidation peroxide" (1958).
- Wardrop, A. B. "The phase of lignification in the differentiation of wood fibers" *Tappi* (1957).
- Weinstein J., B. Bielski, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 58, (1979).
- Wengert, E. M. 1966, *Paint. Techn* 38.

Wethern J. D. "Some molecular properties of hemicelluloses of black spruce". Tappi (1952).

Wilkinson F., W.P. Helman y A.B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. Data 22, 113, (1993).

Williams, P. 1968, Arkiv Kemi 29.

Wise Louis E. -Institute of Paper Chemisty Appleton Wis, Lauer Karl H -School of Chemistry University of Alabama. "Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel Cap. 3 Celulosas y hemicelulosas" ed. CECSA.

Yeber M.C., J. Rodríguez, J. Freer, J. Baeza, N. Durán y H.D. Mansilla, Chemosphere, 39, 1679 (1999).

Apéndice A

T- 236 cm-85 Número de Kappa en pulpa

El número de kappa es el volumen (en mililitros) de una solución de permanganato 0.1N consumido por un gramo de pulpa libre de humedad bajo condiciones especificadas en el método. El resultado es corregido al consumo del 50% de permanganato adicionado.

En el siguiente método se describirá el método de micro-Kappa que se utiliza cuando se quiere un rápido análisis, se tiene poca cantidad de muestra y el consumo de reactivos es limitado.

Material y reactivos:

- Agitador magnético.
- Baso de precipitados 250 ml dependiendo del tipo de análisis que se vaya a realizar.
- Probeta de 25ml dependiendo del método a realizar.
- Pipeta de 10ml.
- Permanganato de potasio $0.1 \pm 0.0005N$ o $0.01N \pm 0.0005N$ $KMnO_4$
- Tiosulfato de Sodio, aproximadamente $0.2 \pm 0.0005N$ $Na_2S_2O_3$.
- Yoduro de Potasio 1.0N KI.
- Ácido Sulfúrico 4.0N H_2SO_4 .
- Almidón 0.1%.

Procedimiento:

- Antes de pesar las muestras, de deja acondicionar las muestras durante 20 min.
- Pese las muestras con un error aproximado 0.001g de la muestra de pulpa que consumirá entre el 30 a 70% de la solución de permanganato, tomando en cuenta la humedad de la pulpa (TAPPI 550).

- Desintegra la muestra en 80ml o menos de agua destilada hasta que los pequeños coágulos o acumulaciones de fibra desaparezcan.
- Tome 10ml de permanganato de potasio y 10ml de ácido sulfúrico mézclelo, y adiciónelo inmediatamente a al vaso de precipitados con la muestra el volumen total en el vaso deberá ser de 100 ± 5 ml.
- Exactamente 10min después de que adicione los reactivos detenga la reacción adicionando 2ml de yoduro de potasio.
- Se adiciona un par de gotas de almidón como indicador y se titula con la solución de tiosulfato.
- El blanco de muestra que se usa para la corrección de la prueba es el mismo método sin la muestra de pulpa.

Cálculos:

$$K = \frac{p \times f}{w}$$

$$p = \frac{(b - a)N}{0.1}$$

K= número de kappa

F= factor de correccion a 50% de permanganato consumido, depende del valor de p.

W= Peso de la muestra de pulpa en g.

p= Cantidad de permanganato 0.1N consumido por la prueba en mL.

b= cantidad de tiosulfato consumido en la prueba de blanco en mL.

N= normalidad del tiosulfato.

T-230 om-99 Viscosidad

La viscosidad de una solución de una pulpa nos da el grado de polimerización de la celulosa. Esta prueba da un índice de la relativa polimerización (decaimiento en la estructura y peso molecular de la celulosa) causado por el pulpeo y/o el blanqueo de la misma.

Material y reactivos:

- Baño hidrotérmico, capas de mantener una temperatura de $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ equipado para sostener el viscosímetro en el fluido termostático.
- Viscosímetro, el tipo de capilar se escoje tomando en cuenta el rango de viscosidad de la muestra para esto tenemos los siguientes:

Numero de tamaño mL	Rango de viscosidad cP
---------------------	------------------------

50	0.8-3.2
100	3-11
150	7-27
200	19-76
300	48-190

Nota: Para evitar un error en la medición causado por la energía cética es recomendable que el tiempo de retención del viscosímetro no sea menos de 100s y más de 800s.

- Cronometro
- Bureta de 25 ml.
- Cajas Petri, botes vacíos.
- Shaker.
- Tubos de ensayo de fondo plano de 19mm de diámetro interno y 150 mm de largo.
- Solución de Cuprietilendiamina $1.0 \pm 0.02M$
- Acetona, para limpiar el viscosímetro.

Procedimiento:

- Permita que la muestra obtenga un equilibrio de humedad y temperatura constante TAPPI 402. Utiliza la cantidad de humedad para calcular la cantidad en base seca, la cual es equivalente a 0.1250 o $0.2500 \pm 0.0005g$ base seca.
- En un tubo pesa una muestra de $.2500g$ de pulpa libre de humedad y adiciona exactamente 25.00 ml de agua destilada, tapa el tubo y después mézclalo vigorosamente.
- Adiciona exactamente 25.00 ml de la solución de cuprietilendiamina. Purga con nitrógeno y agita hasta que la fibra se encuentre completamente disuelta. Usualmente 15 son suficientes.
- Después de preparar las mezclas con el cupri, se llena el viscosímetro, limpiando y sumergiéndolo en el baño termostático para acondicionar la solución, 5 min serán suficientes.
- Succiona la solución hasta alcanzar el segundo aforo del viscosímetro, dejándolo caer hasta el segundo, se toma el tiempo desde que empieza la primera marca hasta la segunda, repita el procedimiento hasta que los resultados no varíen en más de 2%.

Cálculos:

$$V = Ctd$$

Donde:

V= viscosidad de la solución de cuprietilendiamina a $25^{\circ}C$.

C= constante de calibración del viscosímetro.

t= tiempo de flujo.

d = densidad de la solución con la pulpa en g/cm^2 .

T-205 Formador de hojas estándar

Para pulpas refinadas, dependiendo de la cantidad de pulpa y disponibilidad del material, generalmente es entre 10-16 gbs de pulpa, la cual se diluye en 1500 ml y se desintegra por 7500 revoluciones a 3000 rpm.

Teniendo ajustadas las condiciones de operación, y la suspensión fibrosa a 0.15% de consistencia, se procede a la formación de las hojas estándar tomando 800 ml para cada hoja.

Cierre el cilindro del formador y oprima el botón INLET o alimentación de agua, para llenar el recipiente y una altura de 10 cm sobre la superficie de la malla agregue la muestra (800ml).

A un nivel de agua de 35 cm sobre la superficie de la malla oprima el botón DRAIN o drenado para detener el llenado del recipiente.

Oprima el botón CYCLE STAR o inicio de ciclo para accionar el burbujeo con aire y posteriormente también realizará el drenado a vacío.

Una vez drenado el material, levante el cilindro formador y coloque dos hojas de papel filtro sobre la hoja formada, luego coloque la prensa de membrana del formador sobre los materiales secantes y oprima nuevamente el botón CICLE STAR para presionar y adherir la hoja húmeda a los materiales secantes.

Se levanta la prensa de membrana y se retiran los materiales secantes con la hoja, pasándolos a la prensa en donde se les coloca una lámina sobre la hoja formada y posteriormente un fieltro, acumulando 5 hojas antes de atornillar e iniciar el prensado. Después de esto se puede iniciar con la formación de otra hoja repitiendo el procedimiento anterior (Escoto 2004).



Método ISO 5270 Cortador de hojas

Un mínimo de 4 hojas deberán seleccionarse, sin defectos visibles y con un peso base o gramaje de $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$ en base seca, de acuerdo al sistema de formación empleado. En conjunto las hojas formadas deben proporcionar una área total de no menos de 10 dm^2 posteriormente cuando las hojas ya se fueron ambientadas a la humedad especificada, estas deberan tener un peso de 65 g/m^2 .

Las hojas de papel estándar son cortadas de acuerdo a su tamaño, es decir, las hojas hechas en el formador convencional son de 16 cm de diámetro.

T-423 om-07 Resistencia al Doblez

El equipo de dobléz Shopper es para papeles de menos de 0.25mm de espesor, y consiste de dos pinzas horizontales colocadas lateralmente, una laminilla de metal ranurada en medio de las dos pinzas, unos rodillos que evitan el rozamiento del papel al doblarse, el contador de dobleces y el motor que acciona la polea que trasmite el movimiento vaivén a la laminilla (Escoto 2004).

Antes de cortar las probetas acondicionar el material de acuerdo a la norma T-402 sp03 (En la cual consiste en ambientar las hojas la humedad y temperatura especificada).

Corte las muestras en cada una de las direcciones (15mm x 100mm). Se conecta el equipo a la electricidad verificando que el contador se encuentra en ceros (para ponerlo en ceros suba la palanca). Coloque el equipo en posición inicial (Verifique que el seguro este liberado y que se alinee con el punto rojo del rotor).

Sujete la probeta con las pinzas de sujeción aplicando tención jalando los extremos con el número 1. Encienda el equipo con el botón negro, después de un tiempo el aparato se detendrá automáticamente cuando se halla roto la muestra, cuando el aparato se apague se habrá ensayado la probeta.

-Tome la medición que aparece en el contador.

-Libere la tensión jalando los extremos del botón número 2.

-Libere las pinzas de sujeción.

-Ponga en ceros el contado.



T- 460 om-06 Porosidad y Lisura Gurley

- 1.- Fije la probeta entre la mordaza y la parte inferior del cilindro.
- 2.- Baje la palanca de sujeción donde se encuentra la pesa.
- 3.-Eleve suavemente el cilindro interior separándolo del elemento sujetado.
- 4.- Deje caer suavemente el cilindro de manera que se deslice. Mientras el cilindro interior descende, mida la cantidad de segundos que tarda en pasar el borde del cilindro exterior por 10 cm^3 , no es indispensable medir a partir de cero.
- 5.-Detenga el cilindro con una mano y suba la palanca de sujeción de la pesa con la otra mano e inmediatamente afloje la mordaza (sostenga todo el tiempo el cilindro).
- 6.- Retire la Probeta.
- 7.- Suba el cilindro interior hasta que pueda detenerse con el elemento sujetador (no suba el cilindro antes de aflojar la mordaza).



T-414 om-04 Resistencia al Rasgado

- Antes de cortar las probetas, el material se acondiciona de acuerdo a la norma TAPPI T 402 m.
 - Corte las muestras, en cada una de las direcciones del papel, con longitud de 63mm, de acuerdo a la técnica TAPPI T 414 m49.
 - Es necesario que se realice la prueba sentado, de manera que la altura de su vista corresponda a la del indicador.
- 1.- Gire el péndulo hacia la posición de inicio de la prueba (está marcada con rojo).
 - 2.- Sujete la muestra horizontalmente con los bordes de las pinzas. La muestra debe estar formada por 4 hojas rectangulares de papel sujetadas en la misma dirección.
 - 3.- Libere la navaja (levantándola), corte la muestra (la ranura debe realizarse a la mitad de la muestra y debe tener una longitud de 17mm aproximadamente), y regrese la navaja asegurándola nuevamente.
 - 4.-Libere el péndulo rápidamente manteniéndolo de esta forma hasta que el péndulo ha completado la curva a la derecha y hacia la izquierda. Posteriormente permita que el péndulo friccione hasta que se frene lentamente por completo (el frenado debe realizarse suavemente para no cambiar la posición del indicador).
 - 5.-Lea y registre la escala.



T-403 om-10 Resistencia a la Explosión

- 1.- Verifique que el equipo se encuentra conectado.
- 2.- Verifique que la palanca superior o de sujeción del sistema esté en posición Derecha.
- 3.- Coloque en la posición de encendido (I) la palanca de encendido. La cual se encuentra en la parte posterior del equipo, en el motor.
- 4.- Coloque la muestra a probar sobre el plato del diafragma.
- 5.- Levante fuertemente la Palanca de Sujeción del sistema hacia la izquierda hasta que quede sujeta la muestra.
- 6.- Desplace la Palanca Central o explosión hacia la posición BELASTAN (izquierda) hasta que explote la muestra, posteriormente en forma rápida mueva la palanca hacia la posición ENTLASTEN (derecha) hasta que, la manecilla negra del manómetro correspondiente se encuentre en Cero. Registre la lectura de la resistencia a la explosión que marca la manecilla roja.
- 7.- Regrese la manecilla roja del manómetro a la posición Cero manualmente.
- 8.- Baje la Palanca de Sujeción del sistema hacia la posición Derecha, retire la muestra y examine la superficie sometida a la prueba. Si se presentan arrugas radicales a partir del centro, esto indica que la presión de sujeción es insuficiente y se produjo un corrimiento de muestra. Las muestras que presenten arrugas deben ser eliminadas y debe incrementarse la presión de sujeción.

9.- Realice varias determinaciones ambos lados del papel (cara y reverso) para obtener promedio de la Resistencia a la Explosión (kPa). Elimine los valores extremos.

10.- Al finalizar la prueba coloque palanca de encendido motor en la posición de apagado (O) y posteriormente desconecte el equipo.

T-404 om-92 Resistencia a la Tensión.

En este ensayo una tira de papel de ancho 15 mm y una longitud de entre 15 y 25 cm (dependiendo si el papel es formado en hojas estándar de laboratorio o en maquinas de papel industrial) es sometida a un esfuerzo de tensión por uno de sus extremos hasta su ruptura, la fuerza necesaria para romper esa tira de papel se conoce como carga de ruptura en Kg., y se define como la fuerza por unidad de amplitud (ancho de tira) requerida para romper una tira de papel en condiciones establecidas.

El método en forma general consiste en la utilización de un equipo del tipo manual (péndulo) o del tipo automático (eléctrico), en donde se coloca una tira de papel de las dimensiones ya mencionadas entre las pinzas de sujeción y tracción, luego se acciona el dispositivo para aplicar la carga o esfuerzo de tensión hasta que la tira se rompa.

Posteriormente a la ruptura se procede a tomar la elongación en mm o en % y la carga de ruptura en kilogramos directamente de la escala del péndulo calculando después el índice de tensión.



Método ISO 5267/1 Determinación de grado de Refinación

Desintegre de acuerdo al método correspondiente y diluya la suspensión hasta obtener 2.2 g/litro evitando la formación de burbujas y ajuste la temperatura a $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Utilice agua destilada o desionizada cuando se requiera comprobar resultados entre laboratorios, pero si no es así, entonces puede o no considerar el uso de agua destilada.

- Limpie con agua a 20°C la cámara de drenado y el embudo sellador
- Se tapa la cámara de llenado mediante el embudo sellador con la manivela de ajuste y elevación, agregue 1000 ml de la suspensión fibrosa con las condiciones anotadas anteriormente.
- Accione el dispositivo disparador para elevar el embudo sellador y permitir que la suspensión drene a través de la malla hacia el embudo separador, colectando el agua en la probeta granulada.
- La medición del volumen de agua se hace en la graduación de 0 a 100, quedando este volumen como el Shopper Riegler ($^\circ\text{SR}$).

Los detalles de ajuste y verificación del equipo se pueden consultar en el método ISO 5267/1 también es importante mencionar que en este equipo además del grado de refinación Shopper Riegler, se determina lateralmente el tiempo de drenado.

El reporte del tiempo de drenado, consiste en medir el tiempo en segundos que tarda en drenar el agua de la pulpa a través de la cámara de llenado, desde que inicia la prueba hasta que el flujo de agua deja de salir por la salida lateral del embudo, o empieza a gotear, tomando hasta este momento los segundos transcurridos.

