

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Secretaría de Investigación y Postgrado. Maestrías en Madera, Celulosa y Papel

Maestranda
Benítez Julieta Beatriz

Componentes de la resistencia a la tracción de pulpas kraft de *Eucalyptus grandis* tratadas con fosfonatos en las etapas de blanqueo TCF

Tesis de Maestría presentada para obtener el título de “Magíster en Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel”
OCyP

Directora
Dra. María Cristina Area

Co-Director
Dr. Fernando Enrique Felissia

Posadas, 2011



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES

**COMPONENTES DE LA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN
DE PULPAS KRAFT DE *Eucalyptus grandis* TRATADAS
CON FOSFONATOS EN LAS ETAPAS DE BLANQUEO
TCF**

JULIETA BENITEZ

**Tesis presentada a la
Universidad Nacional de
Misiones como exigencia parcial
de la Maestría en Ciencias de
Madera, Celulosa y Papel
(Orientación Celulosa y Papel)**

Directora: María Cristina Area

Co-Director: Fernando Felissia

Diciembre 2011

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis, Dra. María Cristina Area y co-director de tesis Dr. Fernando Fellisia por todo el apoyo brindado, su asesoramiento, correcciones y paciencia en estos años de estudio y elaboración de la Tesis, también quiero agradecer en especial a mis padres y a todos los que de alguna u otra manera me han apoyado en la realización de la Maestría que son muchos por eso no los nombro, muchísimas gracias por todo.

RESUMEN

Con este trabajo se busca estudiar la respuesta de los componentes de la resistencia a la tracción en pulpas kraft industriales de *Eucalyptus grandis* a diferentes condiciones de blanqueo. Para ello, se estudiaron los componentes de la resistencia a la tracción en pulpas marrones sometidas a un cambio de base (a Na y Ca), después de un tratamiento con oxígeno y peróxido de hidrógeno (OOpP), en series con y sin incorporación de un agente quelante fosfonado. Se generaron 20 pulpas: 10 de base Na y 10 de base Ca. La etapa de quelación Q (30 minutos) se realizó a pH 9, incorporando 0,1% base ácido activo de DTPMPA. Las pulpas se refinaron en molino PFI según norma TAPPI T248 cm-85 hasta un grado de refinado de aproximadamente 30° SR. Las propiedades físicas se determinaron según las normas TAPPI. La resistencia intrínseca de las fibras se obtuvo mediante el ensayo de resistencia a la tracción a mordazas juntas (*Zero span tensile strength: Z*). En las pulpas marrones y blanqueadas, el área relativa de uniones (RBA) se calculó a partir del coeficiente de dispersión de la luz (S), como $(S_0 - S)/S_0$, donde S_0 es el coeficiente de dispersión de la luz de la hoja cuando las fibras no están unidas. En las pulpas de las etapas O y Op, el RBA se obtuvo a partir de una recta de regresión, que involucró al contenido de magnesio, sodio y la densidad aparente de las hojas ($R^2 = 98,7$). Ancho, perímetro, longitud y densidad de las fibras se consideraron constantes. El valor de la resistencia de uniones por unidad de área unida (b) se calculó a través de la ecuación de Page. Los análisis estadísticos se realizaron con el programa Statgraphics, a una probabilidad del 95%. La fracción de área enlazada determinada para estas hojas de gramaje estándar de pulpas kraft de *Eucalyptus grandis* refinadas a 30 °SR alcanzó valores elevados, variando entre el 44 y el 67%. Los menores valores correspondieron a las pulpas O y Op. De la misma forma, IZ también muestra los mayores valores en las pulpas luego de la etapa P, variando entre 98 y 119 Nm/g. La resistencia de uniones interfibras por unidad de área unida b muestra

un comportamiento inverso, siendo muy superior en pulpas marrones, con una variación entre 1,40 y 19 N/mm². Este trabajo demuestra que existen diferencias en los componentes estudiados de la resistencia a la tracción (IZ, RBA, b) que son debidas al contenido y tipo de cationes en las fibras, de lo cual no existen antecedentes hasta el momento, y no habían sido considerados en la ecuación. Dado que la fracción de área unida RBA y la resistencia individual de fibras (representada por IZ) tienden a aumentar con el blanqueo, la gran disminución de resistencia de uniones por unidad de área unida b sería responsable del descenso de la resistencia a la tracción de las pulpas blanqueadas TCF.

CONTENIDO

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Contenido.....	v
Lista de tablas	vi
Lista de figuras.....	vii
Lista de abreviaturas y siglas	ix
Capítulo 1.- Introducción	1
Capítulo 2.- Revisión de antecedentes	3
2.1 Obtención de pulpa celulósica.....	4
2.2 Pulpado Kraft	4
2.3 Blanqueo de pulpas	5
2.4 Efecto de los iones metálicos sobre las pulpas Kraft.....	6
2.5 Composición y estructura de las fibras (madera y pulpa)	9
2.6 Preparación de las fibras (Refino)	15
2.7 Estructura de la hoja	20
2.8 Acondicionamiento de muestras	21
2.8.1 Temperatura	21
2.8.2 Contenido de humedad	22
2.9 Propiedades físicas del papel.....	24
2.10 Características de las fibras	27
Capítulo 3.- Materiales y métodos	36
3.1 Pulpas	36
3.2 Ensayos.....	37
3.3 Determinación de hemicelulosas.....	38
3.4 Términos de la ecuación de Page	39
Capítulo 4.- Resultados y discusión.....	43
Capítulo 5.- Conclusiones	54
Anexo	55
Bibliografía.....	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Composición de una latifoliada y una confiera y la pulpa kraft derivada de ellos (25).....	10
Tabla 2.2: Propiedades que describen la resistencia del papel y la resistencia de la fibra en forma individual (47), (48).....	25
Tabla 4.1: Ecuaciones derivadas de las pulpas marrones y coeficientes de correlación.....	43
Tabla 4.2: Propiedades medidas y calculadas en pulpas marrones	44
Tabla 4.3: Ecuaciones derivadas de las pulpas blanqueadas base Ca y coeficientes de correlación.....	45
Tabla 4.4: Ecuaciones derivadas de las pulpas blanqueadas base Na y coeficientes de correlación.....	46
Tabla 4.5: Propiedades medidas y calculadas en pulpas blanqueadas (etapa P).....	46
Tabla 4.6: Propiedades medidas y calculadas en pulpas de las etapas O y Op.....	49
Tabla 4.7: Cantidad de pentosanos en pulpas marrones.....	50
Tabla A1: Condiciones de ambas secuencias de blanqueo.....	56
Tabla A2: Contenido de iones metálicos de las pulpas y la densidad aparente de las hojas.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Distribución de Componentes en la Pared Celular, (10) b) Celobiosa, monómero de la estructura de la celulosa, c) Estructura de una hemicelulosa glucoronoxylano y d) Estructura de una lignina de conífera	10
Figura 2.2: a) Composición simplificada de la pared celular de la madera. Pared primaria (P) y pared secundaria (S ₁ , S ₂ , S ₃), b) Representación esquemática de las microfibrilas celulósicas, c) Esquema de una microfibrila de celulosa, parte amorfa y parte cristalina	12
Figura 2. 3: Presentación Esquemática de la Dislocación	15
Figura 2.4: Componentes de un Refinador PFI	16
Figura 2.5: Microfotografías FE-SEM que muestran la morfología de la superficie de una fibra de conífera después de una refinación en PFI - 8000rev., 5.0 μm	17
Figura 2.6: Imagen Microscópica de la Superficie de Papel (1 mm ²),	20
Figura 2.7: Modulo específico de elasticidad para papel Kraft a diferentes contenido de humedad	22
Figura 2.8: Curva de histéresis “A” curva de desorcion y “B” curva de absorción	23
Figura 2.9: Acondicionamiento de la hoja a partir de una humedad relativa menor	24
Figura 2.10: Cuadro delimitador que rodea la fibra modelo	28
Figura 2.11: Interacción entre la luz y un material transparente	30
Figura 2.12: Tipos de interacción de la luz con la materia: la reflexión especular y la luz difusa	32
Figura 3.1: Detalle de la obtención de muestras de las etapas con la correspondiente identificación.	36
Figura 3.2: a) Sobres perforados, b) Gabinete hermético, y c) Gabinete con las muestras expuestas a la sílica gel.	37

Figura 3.3: Equipo y mordazas para la determinación de <i>Zero-Span Tensile Strength</i> .	40
Figura 4.1: S vs. IT para el cálculo de S_0 en pulpas marrones y ecuaciones derivadas.	43
Figura 4.2: S vs. IT para el cálculo de S_0 en pulpas blanqueadas base Ca.	45
Figura 4.3: S vs. IT para el cálculo de S_0 en pulpas blanqueadas base Na.	46
Figura 4.4: Ajuste de la ecuación de S_0 .	47
Figura 4.5: Ajuste de la ecuación de RBA.	48
Figura 4.6: Variación del IT con el contenido de Mg en pulpas.	52
Figura 4.7: Variación de $b \times RBA$ con el contenido de Mg en pulpas	52

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

- ρ : Densidad de las fibras
- Dens. Verd. ρ : Densidad verde de las fibras
- A: Área promedio de sección transversal de la fibra
- Ac.Hex.: Ácidos hexenurónicos
- AOX: Compuestos organoclorados
- As: Área de superficie total disponible para la dispersión
- b: Resistencia de uniones por unidad de área unida
- c: Coeficiente de proporcionalidad
- Ca⁺⁺: Ion calcio
- ClO₂: Dióxido de cloro
- COO⁻: Ion carboxilato
- D: Etapa dióxido
- DP: Grado de polimerización
- DTPA: Ácido dietilen triamin penta acético
- DTPMPA: Ácido dietilen triamino penta (metilen fosfónico)
- E: Etapa extracción alcalina
- ECF: *Elemental chlorine free* (blanqueo libre de cloro elemental)
- FE-SEM: *Field Emission Scanning Electron Microscopy* (microscopía electrónica de barrido)
- g: Aceleración de la gravedad
- H⁺: Ion hidrógeno
- H₂O₂: Peróxido
- K: Elemento químico potasio
- K : Coeficiente de dispersión de la luz
- L: Ancho de la fibra
- l: Ancho del lumen de la fibra
- Lf: Longitud promedio de la fibra
- M: Lámina media
- Mg⁺⁺: Ion magnesio
- Na: Elemento químico sodio
- Na⁺: Ion sodio

NaOH: Hidróxido de sodio

O: Oxígeno

Op: Oxígeno + etapa de peróxido

O₃: Ozono

P: peróxido

P: Pared primaria y la pared secundaria

Pe: Perímetro promedio de la fibra

PFI: Refinador de laboratorio estandarizado

RBA: Área relativa de unión entre fibras (fracción de la superficie de la fibra unida a otras fibras)

RI: Índice de reflectancia

Rs: Coeficiente de reflexión de la luz polarizada perpendicular al plano de la superficie

Rp: Coeficiente de reflexión de la luz polarizada paralelo al plano de la superficie

S: Elemento químico azufre

S: Pared secundaria

S₁: Pared secundaria (capa exterior),

S₂: Pared secundaria (capa intermedia)

S₃: Pared secundaria (capa interior)

S: Coeficiente de absorción de la luz

SNa₂: Sulfuro de sodio

T: Resistencia a la tracción a span-finito de la hoja (expresada como longitud de rotura)

TAPPI: Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TCF: *Total chlorine free* (blanqueo totalmente libre de cloro)

TEA: Absorción de energía debido a la tracción

Tg: Temperatura de transición vítrea

Z: Resistencia a la tracción con mordazas juntas (*zero span tensile strength*)

CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN

Se ha demostrado que la eliminación temprana de iones metálicos mediante un quelante fosfonado (ácido dietilen triamino penta (metilen fosfónico), DTPMPA) produce mejoras significativas en la obtención de pulpas Kraft blanqueadas libre de cloro total (TCF) de eucaliptos (1). Por otra parte, las diferencias de resistencia a la tracción encontradas entre una pulpa industrial (base calcio) y una pulpa de laboratorio (base sodio) genera incógnitas acerca de los motivos que pueden modificar ese comportamiento. Asimismo, estudios de la resistencia a la tracción identifican como componentes de la misma al área unida y a la resistencia individual de fibras (ecuación de Page, (2)).

Sobre esa base, se planteó la siguiente hipótesis “La acción de un quelante fosfonado produce diferencias en los componentes de la resistencia a la tracción en pulpas blanqueadas TCF, debido a la presencia de iones metálicos en las pulpas”.

El objetivo general de este trabajo fue verificar si existe una relación entre la resistencia a la tracción de pulpas Kraft blanqueadas TCF de *eucaliptus* y el efecto de la aplicación de un quelante fosfonado en las diferentes etapas de blanqueo. Como la ecuación de Page fue elaborada para coníferas, se intentará verificar si la misma puede aplicarse y simplificarse en el caso de las pulpas de eucaliptus.

Como objetivos particulares se plantea:

- Estudiar las respuestas de los componentes de la resistencia a la tracción de las pulpas marrones tratadas con diferentes bases.
- Analizar las respuestas de los componentes de la resistencia a la tracción de las pulpas en las etapas de deslignificación con oxígeno, segunda etapa de oxígeno reforzada con peróxido de hidrógeno y peróxido de hidrógeno.

- Verificar el efecto que tiene el quelante sobre los componentes de la resistencia a la tracción de las pulpas en cada etapa de la secuencia de blanqueo TCF aplicada.

Este estudio aportará al conocimiento de las características y propiedades de las pulpas Kraft blanqueadas con una secuencia corta TCF y al grado de modificación que puede lograrse con el cambio de base y la aplicación de fosfonatos en las distintas etapas.

La verificación de que el cambio de base y la aplicación de fosfonatos producen mejoras significativas en las propiedades físicas de las pulpas TCF podría tener como consecuencia un mayor desarrollo de este tipo de blanqueo.

CAPITULO 2.- REVISIÓN DE ANTECEDENTES

Los fabricantes de papel buscan producir papeles con mayores resistencias y a su vez utilizar nuevas o mejores tecnologías, teniendo en cuenta el cuidado del medio ambiente para satisfacer las crecientes necesidades de la vida moderna (3).

La fabricación del papel es uno de los procesos de ingeniería más antigua y de más amplia difusión. En los tiempos modernos, el progreso continuo ha contribuido mucho al progreso de la cultura y el conocimiento. Por ejemplo, la Era de la computadora ha aumentado la demanda del papel diseñado con mayor precisión para ser utilizado en la impresión comercial y en sofisticadas operaciones de conversión. Por otra parte, los árboles, que constituyen la materia prima para la fabricación de papel, forman un recurso muy valioso, y su derroche es intolerable. Por lo tanto, es muy importante mejorar el control para mejorar la eficiencia del proceso de fabricación de papel (4).

A pesar de los avances tecnológicos realizados en la fabricación del papel, la relación entre la estructura de las fibras y su comportamiento en el papel no ha sido totalmente dilucidada. Por ejemplo, la contribución de la superficie de la fibra al desarrollo de la resistencia de los enlaces entre fibras, el tamaño de los poros dentro de la pared celular de la fibra y su distribución en la pared celular, o la influencia de la estructura del papel y de las fibras individuales sobre el cambio en las propiedades mecánicas del papel con el contenido de humedad. Estas son sólo algunas de las muchas cuestiones cuyas respuestas siguen aun sin esclarecer. Debe tenerse en cuenta que el papel es una red heterogénea de fibras celulósicas, de estructura compleja, que, debido a la heterogeneidad en su estructura física y composición química, dificulta encontrar una respuesta sencilla al tema (5).

2.1 Obtención de pulpa celulósica

Por medio de varios procesos de obtención de pulpas celulósicas, la madera y otras plantas fibrosas se convierten en fibras aptas para la fabricación de papel. Estos procedimientos se denominan "pulpados" y su propósito es la liberación de las fibras, en principio podría decirse que hay dos formas de separar las fibras de la madera: en forma química (pulpado químico o kraft) y en forma mecánica (pulpado mecánico), (6).

En el pulpado químico, las astillas de madera se cuecen con productos químicos adecuados en solución acuosa a temperaturas y presiones elevadas. La sustancia que mantiene unidas las fibras (lignina de la lamina media) es disuelta químicamente hasta un punto en que se hace posible el desfibrado sin tratamiento mecánico. La desventaja de estos procedimientos, es el gran consumo de madera, con bajos rendimientos. Estos métodos eliminan la mayor parte de la lignina, pero también degradan parte de la celulosa y las hemicelulosas, por lo que el rendimiento en la pulpa es cercano al 50% (por cada tonelada de madera seca se obtiene media tonelada de pulpa), (6).

Los dos métodos principales son: el proceso kraft (alcalino) y el proceso al sulfito (ácido). El proceso kraft ha llegado a ocupar una posición dominante debido a sus ventajas en la recuperación de los productos químicos y en la resistencia de las fibras (6), (7).

2.2 Pulpado Kraft

El proceso kraft involucra la cocción de las astillas de madera en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (SNa_2). El ataque alcalino produce la ruptura de la molécula de lignina en fragmentos más pequeños, cuyas sales de sodio son solubles en el licor de cocción. Las pulpas kraft producen papeles resistentes, sin embargo la pulpa cruda se caracteriza por tener un color marrón oscuro. El proceso kraft consiste en dos ciclos fundamentales: el proceso de pulpado, y el proceso de recuperación de químicos. El

primero consiste en la cocción de los chips, y el lavado posterior de la pulpa, en la que se separa el licor negro que contiene los químicos inorgánicos residuales, y los materiales disueltos de la madera (7), (8).

El proceso de pulpado kraft es dominante en el mundo (80% de la producción mundial). Esto se debe a la calidad superior de sus pulpas (poseen elevadas resistencias y se aplican a cualquier materia prima) y que cuenta con un sistema de recuperación de reactivos químicos, que además de minimizar su descarga al efluente, genera la energía que necesita la fábrica para funcionar (9).

2.3 Blanqueo de pulpas

El principal objetivo del blanqueo es incrementar la blancura de las pulpas, ya sea por eliminación o por modificación de los constituyentes que le confieren color, como lignina, resinas, iones metálicos y otras impurezas. Estas sustancias deben ser oxidadas, reducidas o hidrolizadas para hacerlas solubles en soluciones acuosas y ser eliminadas de la pulpa o ser químicamente transformadas en estado sólido para disminuir sus características de absorción de luz (10).

Una mayor conciencia del medio ambiente y las nuevas regulaciones son las fuerzas motrices de la industria de la celulosa para desarrollar más tecnologías respetuosas del medio ambiente. La planta de blanqueo es la que genera grandes cantidades efluentes y contaminantes, en particular, ligado a compuestos organoclorados (AOX), por lo tanto secuencias de blanqueo convencionales han sido sustituidos por secuencias libre de cloro elemental (ECF) o totalmente libre de cloro (TCF). El primero se basa en el aumento del uso de dióxido de cloro (ClO_2) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2), enzimas y ozono O_3 , aunque se generan menos AOX que en una etapa convencional, todavía la cantidad presente de cloro provoca efectos en el medio ambiente. La sustitución de ClO_2 por O_3 en la primera etapa de blanqueo ECF puede contribuir a la solución de problemas en este sentido, en la actualidad, una etapa de blanqueo

con ozono es una parte integral de muchas secuencias ECF y TCF comerciales. La etapa de ozono se ha demostrado ser muy eficiente en la decoloración química competitiva en términos de eficiencia en deslignificación, bajos costos, y reducción del impacto ecológico (11), (12).

Los grupos ácidos hexenurónicos (Ac.Hex.) se forman en las cadenas de xilano durante el proceso kraft, su formación puede impedir la reacción del peeling en los grupos terminales de las cadenas de xilano durante el pulpado, que contribuyen a mayor consumo de productos químicos de blanqueo, disminución de blanco, mayor reversión del blanco y pobre eliminación de metales (13).

La deslignificación con oxígeno se ha implementado tanto en etapa simple como doble. En el caso de las pulpas de eucalipto con contenidos considerables de ácidos hexenurónicos, la segunda etapa es poco efectiva. Luego de haber sido tratada en la primera etapa con oxígeno, es muy poca la lignina que queda en la pulpa, y el valor kappa restante está compuesto principalmente por ácidos hexenurónicos. El oxígeno no reacciona con los ácidos hexenurónicos, por lo tanto la segunda etapa con oxígeno no tiene mayor incidencia en el valor kappa, puesto que la cantidad de lignina restante es pequeña y está bien distribuida en la pared de la célula. Sin embargo, la segunda etapa aumenta la blancura, lo que constituye una ventaja en la secuencia de blanqueo (14).

2.4 Efecto de los iones metálicos sobre las pulpas Kraft

La mayor fuente de metales insolubles en el ciclo de pulpado kraft es la madera, excepto el sodio (Na), calcio (Ca) y azufre (S), que ingresan como hidróxido de sodio, sulfato de sodio y carbonato de calcio (*make up* y recuperación). De los metales insolubles en álcalis que ingresan, el 14-18% del calcio y el 30% del manganeso son retenidos por las fibras al abandonar la línea de pulpa, mientras que los otros metales son retenidos en un 50-60%. La cantidad de Na, K y S que van a la planta de blanqueo dependen del pH y de la

eficiencia de los lavados de la pulpa marrón, pero se encuentran entre un 5 a 19% (15).

La industria del papel constantemente controla los metales de transición en el blanqueo con peróxido, sin embargo el control de acumulación de metales en el proceso de recuperación química y el reciente interés en alternativas químicas de blanqueo añadió una nueva dimensión a los problemas de gestión de metales; en las fábricas libre de cloro elemental y circuito cerrado se necesitó una mejor comprensión de la presencia del metal en la pulpa. El bajo pH en una etapa inicial de dióxido de cloro es eficaz para separar los metales de la pulpa, en un proceso TCF, la lixiviación ácida y la quelación con DTPA evaluadas en varias condiciones demostró una quita de 90% de los cationes bivalentes como el manganeso, el calcio y el magnesio (16).

El sodio y el calcio son a menudo los metales predominantes en la línea de fibra, además, cantidades significativas de ácido y base se añaden a la línea de fibra en las diferentes etapas de blanqueo (por ejemplo, las secuencias de tipo D-E-D), las fibras de celulosa blanqueada contienen principalmente ácido carboxílico como grupos funcionales, mientras que las pulpas crudas contienen ácido carboxílico y grupos hidroxilo fenólico. Los ácidos carboxílicos son débilmente disociados, y la mitad de la pulpa está en forma de carboxilato (COO^-) disponible como sitio aniónico para cationes de cambio, proporcionando un equivalente de intercambio catiónico por mol de grupo funcional en la pulpa, en este trabajo se estudió la unión de iones metálicos de la pulpa por tres enfoques, isotermas de adsorción, intercambio de iones y equilibrio Donnan, los modelos intercambio de iones y equilibrio Donnan predicen adecuadamente la absorción en el equilibrio de los multicomponentes de iones de hidrógeno (H^+) e iones metálicos (Na^+ y Ca^{++}) sobre las fibras de celulosa blanqueadas (17).

La teoría de intercambio iónico de Donnan es un modelo mediante el cual se explica el comportamiento de las fibras cuando se colocan

en una solución de electrolitos, los grupos ácidos aniónicos dentro de la pared de la fibra producen una distribución desigual de cada especie iónica entre la solución dentro de la pared de la fibra, y la solución externa a las fibras (18). Esta se basa en la existencia de dos tipos de soluciones asociadas a una suspensión de pulpa: un volumen pequeño de la solución contenido dentro de las paredes hinchadas de la fibra, y un volumen grande de solución externa a las fibras. A bajos pH, la concentración de metales es similar dentro y fuera de la pared de la fibra. A medida que aumenta el pH, la cantidad de iones metálicos dentro de la pared aumenta notablemente, a expensas de los existentes en la solución circundante, debido a la mayor disociación de grupos ácidos (18).

El modelo de Donnan puede reemplazar al modelo de la triple capa electrostática si se asume que la superficie es totalmente porosa tal que no exista diferencia en la movilidad de las diferentes especies iónicas libres. En el gel tridimensional, todas las especies iónicas libres están sujetas al mismo potencial creado por los grupos iónicos unidos a la superficie (19).

La eliminación de metales de las pulpas es un paso esencial en el proceso de blanqueo basados en blanqueos con productos de oxígeno. Los metales de transición, en particular, el manganeso y el cobre, causa deterioro en las fibras debido a las reacciones de los radicales con el peróxido de hidrógeno y en las etapas de ozono, los metales alcalinotérreos tales como el magnesio puede ser beneficioso, ya que actúan como inhibidores de las reacciones de radicales, pero puede reaccionar con la lignina disuelta y provocar precipitados sólidos en equipos de proceso (por ejemplo, filtros lavadoras y tuberías) y por lo tanto causa problemas de funcionamiento. Sin embargo la eliminación eficiente y selectiva de los metales en el pulpado kraft por la quelación mejora el funcionamiento de la secuencia de blanqueo y también la calidad de la pulpa blanqueada (20).

Entonces la eliminación temprana (etapas de digestión y lavado) de iones metálicos produce mejoras significativas en las pulpas kraft de *Eucalyptus grandis* blanqueadas con una secuencia TCF (1). En esta referencia la mejor secuencia de empleo del quelante fosfonado DTPMPA (ácido dietilen triamino penta (metilen fosfónico)) en la obtención de pulpas blanqueadas, involucró su aplicación en las etapas de digestión, lavado y blanqueo de pulpas de laboratorio (21) e industriales (1). Para verificar si los efectos encontrados con la aplicación de fosfonatos sobre las propiedades físicas de las pulpas podía explicarse a través del equilibrio iónico en las fibras, se estudiaron los efectos del contra ión (Na^+ y Ca^{++}) en las etapas de lavado de la pulpa marrón, encontrando que el cambio de base disminuyó las resistencias y aumentó la blancura, siendo los efectos del Ca^{++} mayores que los del Na^+ (22). Al analizar las diferentes etapas de blanqueo, se encontró que la longitud media de fibras, el volumen específico y la permeabilidad al aire de las hojas son mayores en las pulpas base sodio, mientras que el índice de tracción, la blancura, el índice de dislocaciones (*kinks*), la densidad aparente y la porosidad total son mayores con base calcio. Los efectos del quelante son siempre más notorios en las pulpas en base calcio (23).

2.5 Composición y estructura de las fibras (madera y pulpa)

La unidad básica del papel es la fibra individual, por lo que sirve como punto de partida apropiado para discutir el comportamiento mecánico del papel. Las fibras celulósicas son muy heterogéneas por naturaleza y difieren entre especies de árboles (latifoliadas y coníferas) y en las pulpas Kraft derivadas de ellas (Tabla 2.1), (5), (24).

Las fibras se componen de celulosa, hemicelulosas, lignina, y pequeñas cantidades de extractivos e inorgánicos (Figura 2.1, Tabla 2.1) (25).

Tabla 2.1: Composición de una latifoliada y una conifera y la pulpa kraft derivada de ellos (25)

Componentes	Componentes en la madera		Componentes en la pulpa Kraft	
	Conifera	Latifoliada	Conifera	Latifoliada
Celulosa	42 ± 2%	45 ± 2%	73%	64%
Hemicelulosa	27 ± 2%	30 ± 5%	19%	32%
Lignina	28 ± 3%	20 ± 4%	6%	4%
Extractivos	3 ± 2%	5 ± 3%	1%	1%

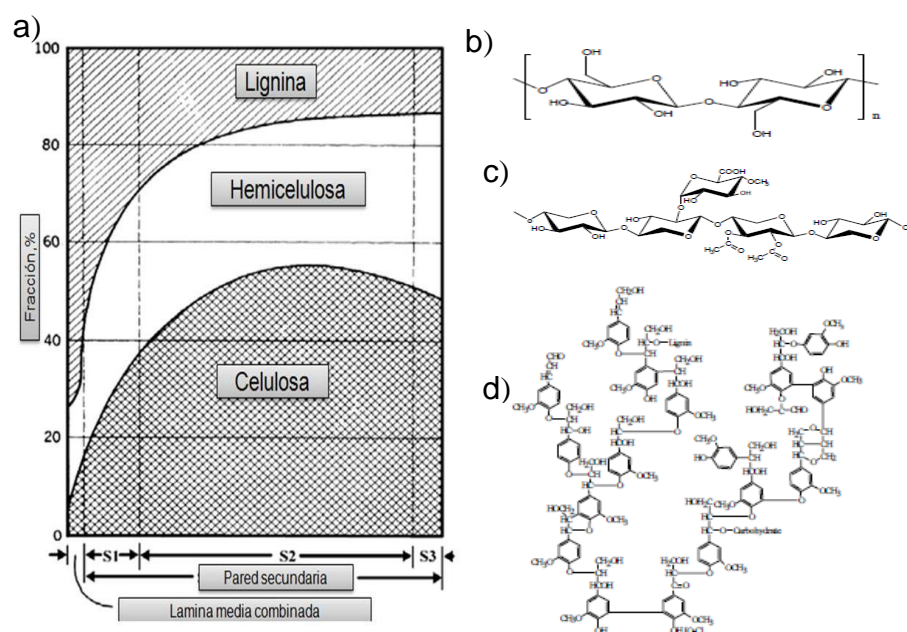


Figura 2.1: a) Distribución de Componentes en la Pared Celular, (10) b) Celobiosa, monómero de la estructura de la celulosa, c) Estructura de una hemicelulosa glucuronoxilano y d) Estructura de una lignina de conífera (24), (25)

Aunque el proceso de cocción destruye parte de la estructura original de la madera, las fibras resultantes tienen una excelente resistencia a la tracción y compresión en la dirección longitudinal y transversal. Estas propiedades mecánicas pueden atribuirse a su estructura fibrilar reforzada (24), (26).

La celulosa constituye aproximadamente del 40 al 45 % de la madera. Es un polímero lineal (homopolisacárido) compuesto de unidades D-glucosa unidas por enlaces β 1,4 glicosídicos, con un grado de polimerización (DP) por encima de 10.000. El

agrupamiento de microfibrillas forma las fibrillas, que a su vez forman bloques (macrofibrillas) integrando una matriz (Figura 2.2b), (3), (4). La celulosa puede existir en forma amorfa o cristalina dentro de las fibrillas, (Figura 2.2c), (26).

Las hemicelulosas y la lignina (ambas amorfas) se encuentran en los espacios entre las microfibrillas (27).

Las hemicelulosas constituyen del 25% al 40% del material de madera y son un grupo de polímeros de polisacáridos ramificados (heteropolisacáridos) de hexosas y pentosas con bajo peso molecular (DP 50 - 500). El principal grupo constituyente de las hemicelulosas en las coníferas son las hexosas (galactoglucomanosa) y el principal grupo de las hemicelulosas en las latifoliadas son las pentosas (glucuronoxilano). Debido a que las hemicelulosas son amorfas, estos polímeros no son químicamente estables como la celulosa, y por lo tanto, una parte se disuelve en condiciones de pulpado ácido o alcalino (24).

Se conoce ampliamente que las hemicelulosas promueven el hinchamiento de las fibras como la unión entre ellas, por lo tanto son beneficiosas para las propiedades de la pulpa y el papel, sin embargo, las hemicelulosas también funcionan como una barrera para la extracción de la lignina residual de las fibras (26).

La lignina conforma entre 15% y 30% de las fibras de madera. Es el pegamento que une a las células de la madera y junto con las hemicelulosas, controla el contenido de agua dentro de la pared celular. La concentración de lignina es mayor en la lámina media, aunque la mayor cantidad de lignina se encuentra en la pared celular en sí. Dado que la lignina es responsable del color de las fibras, es beneficioso eliminar la mayor cantidad de lignina, por ejemplo durante el pulpado químico. Se ha demostrado que la deslignificación no afecta la rigidez en la resistencia de las fibras, mientras que sí afecta a la resistencia a la tracción (26).

La pared celular de una fibra esta formada por tres capas principales: la lámina media (M), la pared primaria (P) y la pared secundaria (S). La pared secundaria a su vez se subdivide en tres subcapas, que se denominan S_1 , (capa exterior), S_2 (capa intermedia) y S_3 (capa interior). En la figura 2.2a se ilustra la estructura en forma detallada (5), (24), (26).

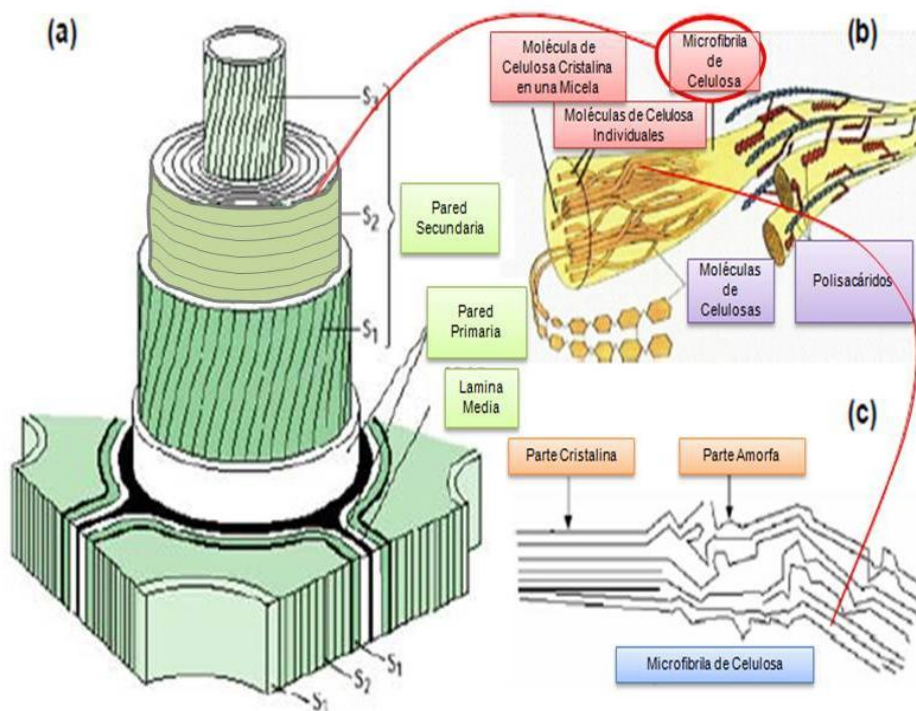


Figura 2.2:a) Composición simplificada de la pared celular de la madera. Pared primaria (P) y pared secundaria (S_1 , S_2 , S_3), b) Representación esquemática de las microfibrilas celulósicas, c) Esquema de una microfibrila de celulosa, parte amorfa y parte cristalina (5), (24), (26).

Las microfibrillas son los componentes más pequeños de la pared celular visualizados por microscopía electrónica de transmisión. Tienen, a lo sumo, 3-4 nm de diámetro fibrilar y consisten en un grupo de moléculas de celulosa (protofibrilas) rodeadas por una funda de hemicelulosas (figura 2.2b). El ángulo fibrilar se define como el ángulo que forman las microfibrillas con el eje de la fibra al agregarse (en forma helicoidal) en la estructura de la fibra. En

general, la orientación de la microfibrillas en la capa S_2 de las angiospermas (incluyendo el género *Eucalyptus*) varía de 5° a 20° , (28).

Las fibrillas de cada capa se construyen de microfibrillas de celulosa dispuestas en paralelo al eje de las fibrillas, lo que genera un efecto de refuerzo en la dirección de la longitud. La capa externa (S_1), contiene microfibrillas que se disponen en torno al eje en diferentes direcciones: hacia la derecha (Z hélix) o a la izquierda (S hélix). El ángulo de microfibrillas varía entre 55° y 70° en relación con el eje de la fibra (24).

La capa intermedia (S_2) es el principal componente de la pared celular y, a menudo contiene más de 30 láminas. El ángulo microfibrilar y el grosor dependen en parte de la temporada de crecimiento. La capa de fibras de madera tardía S_2 es más gruesa (1 a 5μ) y tiene un ángulo microfibrilar de $5 - 10^\circ$, mientras que las fibras de madera temprana tienen una capa S_2 más delgada (1μ) y poseen un ángulo microfibrilar de $20-50^\circ$. La fina capa S_3 , tiene una estructura helicoidal, con varias láminas y un ángulo fibrilar entre 50 y 90° (5), (24), (27).

En las fibras, las fibrillas de celulosa, el ángulo microfibrilar y los daños o defectos de las fibras son los principales factores que definen la resistencia individual de las fibras. Esta es importante para la resistencia del papel, la cual, entre otras cosas, depende también de las deformaciones de las fibras y su capacidad de hinchamiento y formación de uniones (29).

El ángulo de microfibrillas de la capa S_2 de fibras de madera es una característica ultra-microscópica que influye en importantes propiedades que afectan a la utilización de la madera. Sin embargo, esta característica es aún poco estudiada, especialmente en el género *Eucalyptus*. En un trabajo se midió el ángulo de microfibrillas de la Capa S_2 de la pared secundaria de árboles de 11 clones de eucaliptos y el valor medio global del ángulo de microfibrillas medido

fue $8,88^\circ$. Diversas teorías tratan de explicar la orientación de la microfibrilla, pero se llegó a la conclusión que el medio ambiente desempeña un papel importante en la definición del ángulo en la madera de eucalipto (28).

Los esfuerzos de compresión axial pueden provocar esta distorsión en la alineación de las fibrillas en la pared celular de la madera. Se cree que estas deformaciones ocurren en el árbol en pie, es decir por efectos del viento que provocan pandeo, o tensiones de crecimiento; estas dislocaciones, es decir, regiones en la pared celular donde el ángulo de las microfibrillas en relación con el eje de la fibra es diferente, son también conocidas como nodos, *kinks* (pliegues) o planos de deslizamiento. La razón de la aparición de estos trastornos se desconoce, se han sugerido como posibles causas los daños precedentes del balanceo de la planta por el viento o las tensiones de crecimiento (30).

Se demostró que las dislocaciones tienen un fuerte impacto sobre las propiedades de las fibras de celulosa y sus productos posteriores. Sin embargo, estas distorsiones estructurales locales no promueven una reducción pronunciada en la resistencia a la tracción. Como conclusión se dice que las dislocaciones en la pared celular hacen más susceptibles al ataque enzimático o químico, que puede resultar en la degradación y el debilitamiento pronunciado en estos puntos. Por lo tanto, las dislocaciones pueden cambiar la pulpa y el papel, principalmente mediante el aumento de la permeabilidad de la pared celular a los productos químicos, dando lugar a la reducción de la resistencia a la tracción del material, figura 2.3, (31).

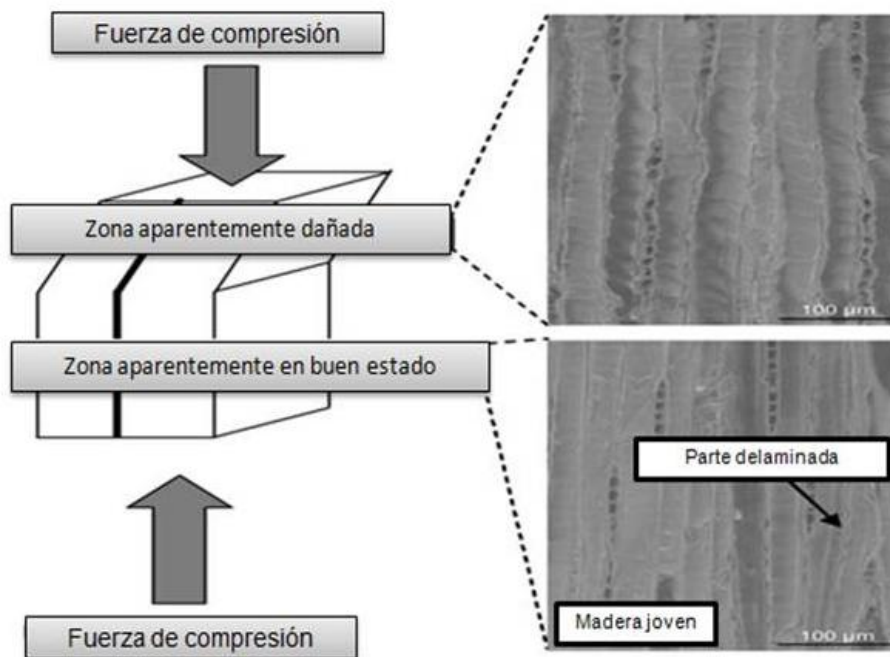


Figura 2.3: Presentación Esquemática de la Dislocación (31)

2.6 Preparación de las fibras (Refino)

El objetivo de la refinación es mejorar la capacidad de unión de las fibras para formar una hoja de papel que no cause problemas durante el proceso de producción y obtener una hoja más resistente, con las propiedades deseadas (32).

La refinación es un método mecánico que provoca la fibrilación de las fibras, se utiliza tanto en la fabricación de pulpa mecánica como en el desarrollo de propiedades de la fibra en la pulpa química (33).

El molino PFI se utiliza para mejorar las propiedades y aumentar la flexibilidad de la fibra en las hojas realizadas en laboratorio. Durante el refino el rotor, es decir la parte que contiene las barras, es empujado a un lado de la carcasa, como se muestra en la figura 2.4. La pulpa ubicada contra la pared de la carcasa del PFI es empujada por acción centrífuga (33).

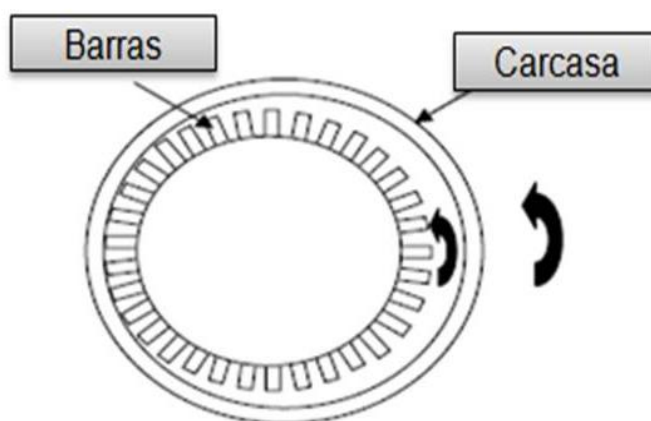


Figura 2.4: Componentes de un Refinador PFI (33)

Las fibras son sometidas a impactos por rotación de las barras contra las paredes de la carcasa, esta acción produce cortes y fuerzas de compresión en la zona de refinación de las fibras individuales (34).

Las fuerzas que actúan sobre las fibras en la refinación se supone que actúan a lo largo de la longitud de la fibra. Como resultado, las fibras se desfibrilan en la superficie, en lugar de cortarse perpendicularmente a lo largo de la fibra. Este mecanismo sugiere que la longitud de fibra se mantiene sin cambios. Sin embargo, en la práctica, hay acortamiento de las fibras asociada con esta operación (33).

La refinación provoca varios efectos estructurales en las fibras, entre estos efectos se encuentran: corte de fibras, producción de finos debido a la eliminación de partes de las paredes de fibras, fibrilación externa, fibrilación interna (hinchamiento), cambios en la estructura de la pared, como delaminación (macro y microporos); cambios en las fibras, como rizado (*Curling*, a alta consistencia) o enderezamiento de fibra (*straightening*, a baja consistencia), pliegues, planos de deslizamiento, torceduras y microcompresiones en la pared celular, disolución de material coloidal y redistribución de las hemicelulosas del interior al exterior de la fibra (35).

La refinación industrial y de laboratorio elimina y / o fibrila el material de las capas de la pared celular externa de las fibras de celulosa y

por lo tanto la orientación de las fibrillas es de gran importancia. La refinación produce fibrilación externa y formación de finos. En un trabajo se observó con microscopía electrónica de barrido FE-SEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*), que las fibras batidas en un refinador de laboratorio mostraban partes de la pared de la fibra desprendidas parcialmente de la fibra, figura 2.5, (36).

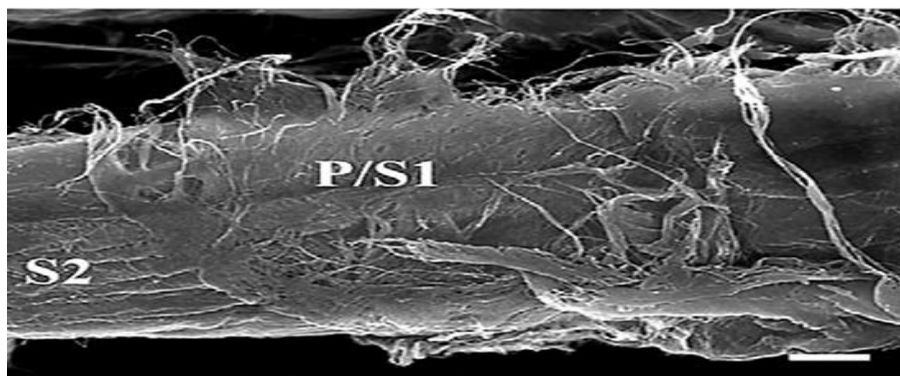


Figura 2.5: micrografías FE-SEM que muestran la morfología de la superficie de una fibra de conífera después de una refinación en PFI - 8000rev., 5.0 μm (36)

Comparando la relación entre el acortamiento de las fibras en un refinador de discos y un refinador de laboratorio (PFI), se encontró que el refinador de discos corta las fibras más largas con más rapidez que las fibras cortas, mientras que el PFI corta las fibras largas y cortas a la misma velocidad. Se encontró que la probabilidad de que una fibra sea seleccionada para el corte durante la refinación es proporcional a la energía aplicada y a la longitud de la fibra, y es independiente de la consistencia de la pulpa (33).

Otra investigación indicó que el refinador PFI es un equipo de muy baja intensidad de refino, que si bien es útil para el laboratorio, no es un buen indicador de la refinación industrial. Esto se debe a que en el refino industrial hay una mayor comprensión en la fibras por lo tanto se produce una fibrilación externa mayor, una fibrilación interna menor y mayor corte de fibras (33).

La fibrilación interna o delaminación interna de las fibras puede describirse como la rotura de los enlaces cruzados entre las microfibrillas, producida por la acción cíclica compresiva. El refino aumenta el volumen de los llamados macroporos en la pared de la fibra. Estos macroporos se generan por la eliminación de la lignina de la pared celular durante el pulpado químico. Durante el secado, la mayoría de los macroporos y algunos microporos se cierran y no se abren durante el repulpado. Este efecto se denomina hornificación (35).

La hornificación produce la pérdida de propiedades físicas, debido a que rigidiza las fibras y provoca la inactivación de su superficie externa para lograr la cohesión entre las fibras (37).

Otro de los efectos que produce la refinación es un aumento en la flexibilidad de las fibras. Esto se explica por el desmembramiento de la estructura de la pared celular durante el hinchamiento de la fibra. Este desprendimiento provoca una disminución en el espesor de la pared celular, Parece lógico pensar que la fibrilación interna aumenta la flexibilidad de la fibra (35).

Las fibras al volverse más flexibles y más fáciles de colapsar da como resultado una mayor área de superficie de unión. La producción de fibrillas también juega un rol importante para el desarrollo de resistencia en el papel (32).

La fibrilación externa se puede definir como las fibrillas que se despegan parcialmente de la superficie de la fibra. El rol de la fibrilación externa en el desarrollo de la resistencia es más significativo en pulpas mecánicas que en la pulpas químicas (38).

Otro efecto provocado por el refino es la producción de finos que tiene una influencia importante en el comportamiento de la hoja húmeda y en las propiedades mecánicas de la hoja final. Los finos se dividen en dos categorías, primarios y secundarios. Los finos primarios están presentes en la pulpa antes de la refinación, mientras que finos secundarios surgen durante el refino. Los primeros consisten principalmente en células de los radios, células

parénquimáticas y partes de lámina media, mientras que los finos secundarios se originan principalmente de la superficie de la fibra por fibrilación externa y corte de fibras (39).

Por otra parte, aunque la influencia del refino sobre la resistencia de la hoja es favorable por la presencia de fibrilación y finos, los finos también producen efectos negativos, tales como reducción de drenabilidad y doble cara (40).

En el refino no solo aumenta la superficie específica de las fibras de celulosa, también aumenta el contenido de grupos hidrófilos, especialmente los grupos hidroxilo presentes en los polisacáridos de la pulpa. El resultado es una mayor hidratación, lo que conduce a una disminución en el drenaje (41).

Las hemicelulosas interactúan fuertemente con el agua y promueven el hinchamiento de las fibras durante la refinación, además de su participación en la unión entre fibras, contribuyendo a los enlaces de hidrógeno (32).

Las hemicelulosas son las principales causantes de efectos superficiales de enlaces interfibras los que a su vez son un factor determinante en el incremento de tales propiedades. Se evaluó el efecto de los xilanos en la refinabilidad y propiedades físico-mecánicas de pulpas kraft de eucalipto a través del análisis de la cantidad porcentual de extractivo en NaOH a 5 % de concentración (TAPPI 235 om-00) y su posterior adsorción en la pulpa, la readsorción de los xilanos sobre la pulpa provocó como resultado un incremento significativo en todas las propiedades de resistencias analizadas en el trabajo (42).

Debido a la capacidad de las hemicelulosas de desarrollar uniones hidrógeno y aumentar el enlace entre las fibras, se cuantificaron las pentosas por HPLC para comprobar si influyen en el aumento de la resistencia de la pulpa.

2.7 Estructura de la hoja

El papel es una red de fibras aglomeradas al azar como se ilustra en la figura 2.6

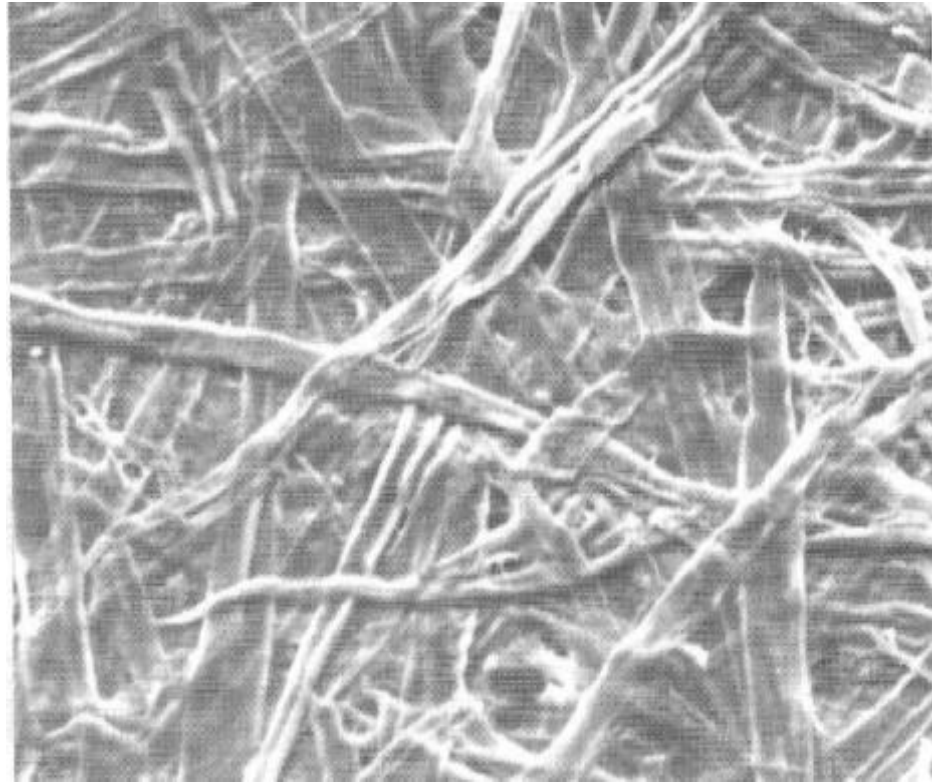


Figura 2.6: Imagen Microscópica de la Superficie de Papel (1 mm²), (43)

Debido a que las fibras son mucho más largas que el espesor de la hoja de papel, la hoja se puede considerar plana y bidimensional. Esta estructura rige muchas de las propiedades del papel. Sin embargo, si se considera la porosidad, la estructura de la hoja pasa a ser tridimensional y en este caso es importante considerar la opacidad, *bulk* y rigidez. La presencia de los poros determina la cantidad de fluidos que se transportan a través de la hoja. La estructura porosa depende fundamentalmente del espesor y de la conformación de las fibras (43).

La unión entre las fibras se produce entre las capas de la pared celular, puede ser S₁-S₁, S₁-S₂, S₂-S₂ o P-S, y su resistencia

depende de la naturaleza física y química del segmento de fibra unida. La resistencia del papel esta dada por las uniones interfibrilares en las cuales influyen la flexibilidad en húmedo, fibrilación externa, hinchamiento de fibra, rugosidad de la superficie de fibra y presencia de finos (44).

En el proceso de fabricación de papel, las fibras forman flóculos de ciertos tamaños, por lo que la estructura del papel no es uniforme, es desordenada e irregular (43).

Otra de las características del papel es la orientación de las fibras. Las hojas elaboradas en laboratorio no tienen orientación de fibras, son isotrópicas. La hojas elaboradas en máquina siempre tienen una estructura anisotrópica donde la mayor cantidad de fibras tienden a estar alineadas en la dirección máquina. Las propiedades del papel en el plano, tales como la resistencia, estabilidad dimensional y reología, reflejan esta anisotropía geométrica (43).

2.8 Acondicionamiento de muestras

Las propiedades físicas del papel o cartón dependen de su temperatura y contenido de humedad.

2.8.1 Temperatura

El grado de propiedades elasticidad o viscoelásticas (plástica) del papel depende de la temperatura. Existe una zona de transición bien definida entre el elástico ("*glass - like*") y el comportamiento viscoelástico. Se define por la temperatura de transición vítrea o "Tg", debajo de la temperatura Tg, la celulosa seca se comporta como un material elástico, y por encima de su Tg, se muestra con un comportamiento viscoelástico, para la celulosa seca las temperaturas son: 240 °C para la celulosa, 190 °C para las hemicelulosas y 150 °C para la lignina. La absorción de humedad provoca una disminución de la Tg de la celulosa. Esto se traduce en la plastificación de la celulosa debido a que las propiedades elásticas se convierten en viscoelástica (plástica), como

consecuencia, las propiedades físicas, mecánicas y otros se ven muy afectados. La elasticidad es significativamente afectada por la temperatura. En la figura 2.7 se observa el cambio en el módulo de elasticidad en función de la temperatura (45).

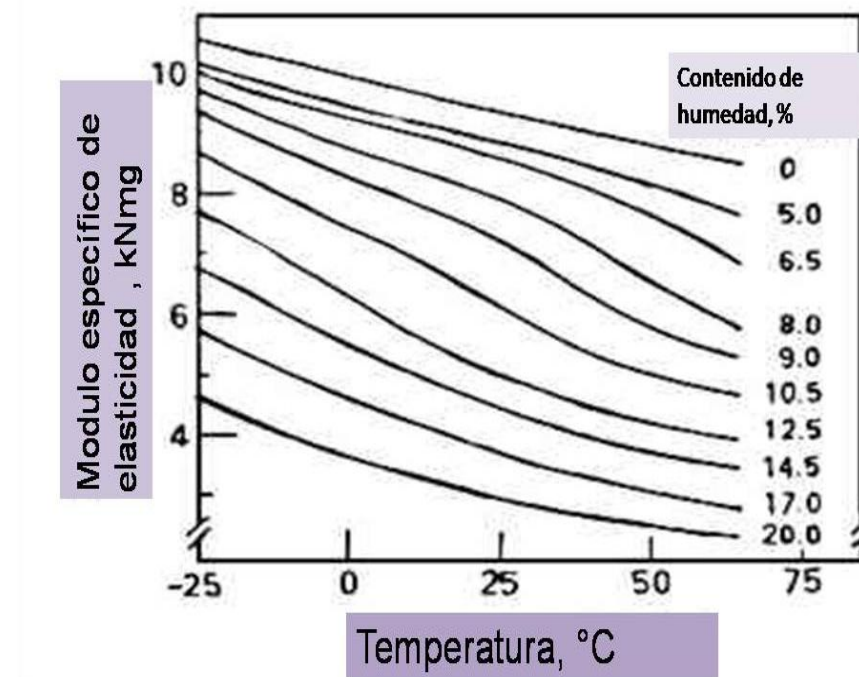


Figura 2.7: Módulo específico de elasticidad para papel Kraft a diferentes contenido de humedad (45)

2.8.2 Contenido de humedad

El contenido de humedad no sólo depende de los componentes químicos y las propiedades físicas, sino también depende en la forma en que se llevó el papel al equilibrio. Tenemos diferentes contenidos de humedades si determinamos la humedad relativa en función de si la humedad se desorbe (puesto en el equilibrio desde una mayor humedad relativa) o es absorbido (puesto en el equilibrio desde una humedad relativa menor). Las curvas de desorción y adsorción no son los mismos. Esto se conoce como el efecto de histéresis, figura 2.8, (45).

La norma TAPPI reconoce la discrepancia causada por el efecto de histéresis del contenido de humedad y recomienda el preacondicionamiento de la muestra a partir de un valor menor de 50% de humedad, por absorción, figura 2.9, (46).

Las condiciones de ensayo son de 23°C 50 % de Humedad Relativa Ambiente (46).

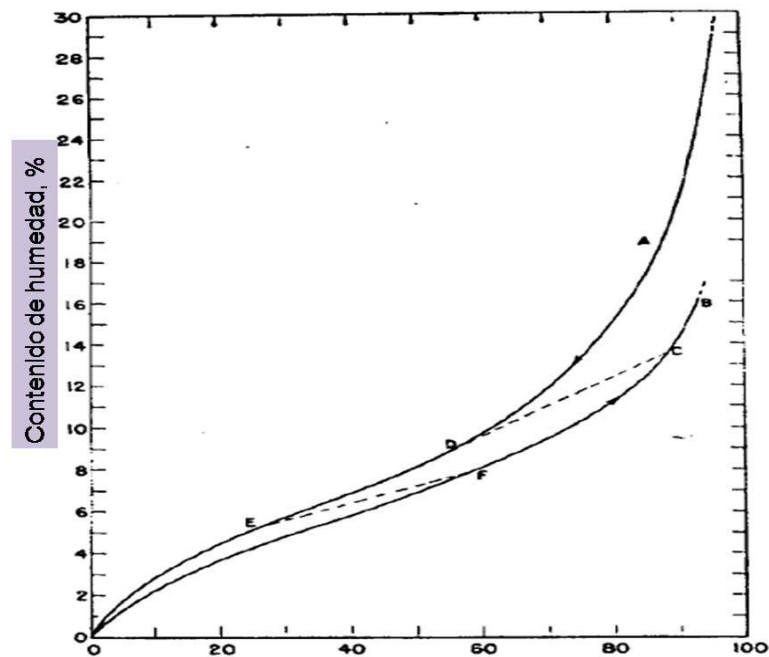


Figura 2.8: Curva de histéresis “A” curva de desorción y “B” curva de absorción (45)

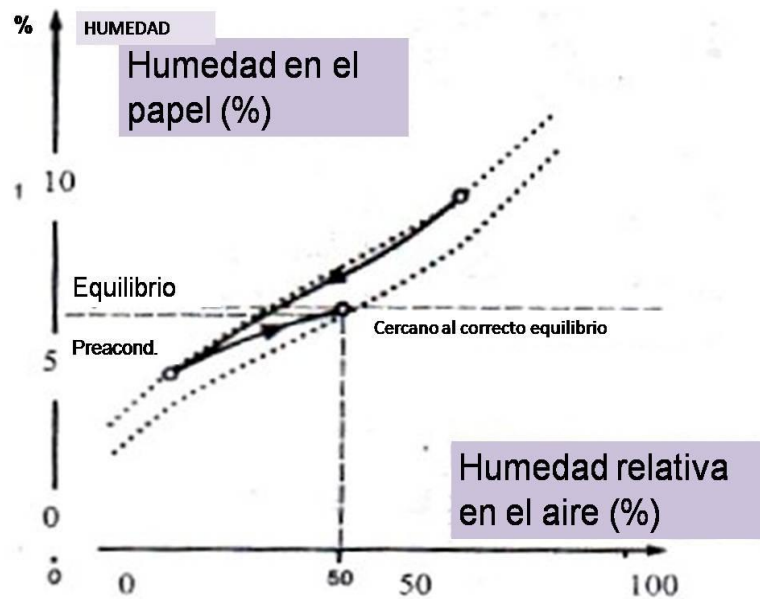


Figura 2.9: Acondicionamiento de la hoja a partir de una humedad relativa menor (46)

2.9 Propiedades físicas del papel

El objetivo del análisis de un producto como el papel es definir que propiedades se relacionan con su uso. En este análisis debemos considerar los siguientes ítems:

- Definición de las características más importantes y los requisitos relativos a la conducta funcional o el uso del producto.
- Definición de las medidas que puedan proporcionar información numérica de relevancia a este comportamiento.

La industria celulósica utiliza los diferentes ensayos para definir:

- Propiedades de las fibras, pulpa o papel con la mejora del desarrollo del proceso o del equipo.
- Pruebas para controlar los cambios en las propiedades de la pulpa.

- Pruebas que describen la relación entre las propiedades de la pulpa y el mecanismo de trabajo del proceso o equipo en cuestión (47).

Algunas mediciones importantes relacionadas con la resistencia del papel y la fibra se presentan en la tabla 2.2

Tabla 2.2: Propiedades que describen la resistencia del papel y la resistencia de la fibra en forma individual (47), (48)

PROPIEDADES DE RESISTENCIA DEL PAPEL	<u>Resistencia a la tracción</u> : Es la fuerza máxima por unidad de longitud que una tira de papel puede resistir antes de romperse cuando se aplica una tasa constante de carga. Dependiente de la direccionalidad del papel, la medición en diferentes direcciones de la hoja se utiliza como un indicador de la orientación de las fibras.
	<u>Elongación</u> : Deformación máxima de la pieza de ensayo sometido a un esfuerzo de tracción antes de su ruptura. La deformación (o porcentaje de elongación) se expresa como porcentaje, es decir, cien veces la relación entre el incremento de la longitud de la pieza de ensayo y la distancia original entre las mordazas.
	<u>Absorción de la energía de tracción (TEA)</u> : Trabajo realizado cuando una pieza de ensayo se somete a un esfuerzo hasta la ruptura bajo tensión, medido por la integral de resistencia a la tracción sobre el rango de la deformación desde cero hasta la deformación máxima. El TEA se expresa como energía por unidad de área (distancia original entre mordaza para el ensayo x ancho) de la pieza de ensayo.
	<u>Resistencia a la explosión</u> : Es la máxima presión que el papel puede resistir sin romperse con una presión aplicada perpendicular al plano de la pieza a testear.
	<u>Resistencia al rasgado</u> : Es la fuerza media necesaria para continuar el rasgado de papel a partir de un corte inicial en una sola hoja o un bloc de hojas. Si este corte es en la dirección máquina, el resultado de resistencia al rasgado es en dirección máquina, y si se realiza el corte en la dirección transversal el resultado al rasgado es en dirección transversal, es decir esta prueba es altamente dependiente de la orientación de la fibra en la hoja de papel.
PROPIEDADES DE RESISTENCIA DE LA FIBRA	<u>Resistencia a la tracción zero span</u> : se ha diseñado para proporcionar una medida relacionada con la resistencia de la fibra.

La *runnability* (combinación de características en el papel que tienen que ver con la operatividad en la máquina de papel) es un factor crítico en la fabricación de papel, también en el acabado, en las operaciones de conversión y en la impresión, varios estudios han indicado que la ruptura de la hoja a menudo se inicia por pequeños defectos en el papel (astillas, agujeros, etc.), (35).

Una de las herramientas que nos brinda información acerca de la resistencia y por lo tanto cuál será su comportamiento en la máquina de papel es la resistencia a la tracción del papel.

Esta resistencia está controlada por la resistencia a la tracción de las fibras individuales y por la resistencia de las uniones entre fibras. A su vez, la resistencia de las uniones entre fibras depende del área relativa de unión (RBA) y de la resistencia de la unión por unidad de área unida (b). Por este motivo, cualquier incremento en la resistencia de las fibras, el área unida o la resistencia de las uniones, aumentará la resistencia a la tracción de la hoja (2).

En algunos ensayos las mediciones son tediosas, y los resultados sufren de una gran variabilidad, esto sucede, porque pueden producirse deslizamiento de las fibrillas (*peeling*) en el momento del ensayo y errores al medir el área de unión de los cruces. Por otra parte, estos métodos miden la resistencia del área de unión de la interface en lugar de medir la resistencia de corte en la interface, al medir las propiedades de unión fibra – fibra (49).

Page (2) elaboró una fórmula para la resistencia a la tracción (T) que utiliza parámetros medibles que representan a estas propiedades:

$$1/T = 9/8Z + 12Agp / bPeL_f \text{ (RBA)}$$

Donde:

- T: Resistencia a la tracción a span-finito de la hoja (expresada como longitud de rotura)
- Z: Resistencia a la tracción con mordazas juntas (zero span tensile strength) como medida de la resistencia individual de las fibras en la hoja (expresado como longitud de rotura)

- A: Área promedio de sección transversal de la fibra
- g: Aceleración de la gravedad
- ρ : Densidad de las fibras
- b: Resistencia de uniones por unidad de área unida
- Pe: Perímetro promedio de la fibra
- L_f : Longitud promedio de la fibra
- RBA: Área relativa de unión entre fibras (fracción de la superficie de la fibra unida a otras fibras)

Varios autores han utilizado la ecuación de Page para estudiar el comportamiento a la tracción de diferentes materiales (2) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59).

2.10 Características de las fibras

La obtención y determinación de los términos de la Ecuación de Page se detallan a continuación:

Longitud promedio de la fibra (L_f): varios métodos han sido empleados para la medición de la longitud de las fibras de la madera, uno de los métodos es la microscopía óptica, a veces resulta ser muy tedioso. Otro método es utilizando los clasificadores, tales como el fraccionador Bauer-McNett (Clark, 1985). Las lecturas Bauer-McNett son tradicionalmente traducido a valores de medición de longitud de la fibra por medio de cálculos utilizando el método TAPPI T-233.

El Analizador de fibra Kajaani es el dispositivo más utilizado para medir las distribuciones de longitud de la fibra (Bentley 1994), (60). Las medidas de las fibras individuales se extraen de una pulpa de consistencia diluida de 0,01% que pasan a través de un tubo capilar, bajo succión. El haz de luz polarizada pasa a través de la fibra, éste crea un intervalo de birrefringencia, el intervalo se relaciona con la longitud de la fibra de las fibras, el método es rápido, ya que se

puede medir miles de fibra en un corto espacio de tiempo, y se puede obtener datos estadísticos sobre la distribución de la fibra (3).

Perímetro promedio de la fibra (P_e): es una medida del contorno de la fibra se determino a partir del valor de L .

Área promedio de sección transversal de la fibra (A): se calcula a partir de L que es el valor medio de las mediciones realizadas a través de la fibras, el punto más lateral en un lado hasta el punto más lateral en el otro y l es el valor medio de las mediciones realizadas al azar en el interior de la fibra (es decir, el lumen), las mediciones se realizan fácilmente con microscopía directa, solo se debe hacer muchas mediciones y demora bastante tiempo.

El error estándar se calcula a partir de los valores de L . para mayor precisión hay que medir mayor cantidad de fibras.

En un trabajo las áreas de la pared de las fibras se midió mediante microscopia laser de barrido confocal, en la hoja ya formada, por lo tanto si la fibra no es perpendicular al papel de la sección transversal, el área de la pared fue corregida por un factor $\cos \Theta$. El área de la pared de medición de cada fibra individual se corrigió por este factor, como muestra la figura 2.10. Esta medición también aporta información sobre el grado de colapso de las fibras, utilizando la relación entre el L y la distancia del lumen (l), (61).

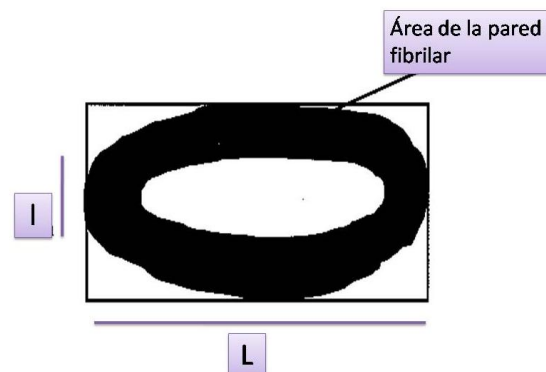


Figura 2.10: Cuadro delimitador que rodea la fibra modelo (61)

Para la tesis se determinó con un microscopio trinocular ZEISS mediante análisis computarizado de imágenes (programa LEICA QWIN). Se midieron longitud sobre 200 fibras de cada muestra. Las mediciones corresponden a las fibras en su estado húmedo 100% una vez obtenido P_e y l se obtuvo el área promedio.

Densidad de las fibras:

La densidad verdadera por picnometría de helio (Accupyc 1330, Micromeritics); la porosidad por porosimetría de intrusión de mercurio (Poresizer 9320, Micromeritics); área de superficie específica por adsorption de kriptón (ASAP 2000, Micromeritics). La porosimetría de mercurio se utiliza también para determinar las densidades aparentes *bulk* y Skeletal (definidas como el peso por unidad de volumen de la muestra luego de sustraer el volumen de los poros mayores de aproximadamente 200 μm y 0,007 μm , respectivamente (62).

Resistencia de uniones por unidad de área unida (b): En un trabajo sobre la influencia del refino en la tracción, haciendo hincapié en la resistencia de uniones por unidad de área unida (b en la ecuación de Page), se encontró que los valores calculados de b aumentan con el nivel de refino, lo cual se atribuye al aumento del número y frecuencia de uniones interfibras, sugiriendo que el aumento del *bonding* es el factor de mayor impacto sobre la resistencia (52).

Si bien las deformaciones (torceduras y microcompresiones) que se producen en las fibras durante el secado fueron tomadas inicialmente como causantes de la pérdida de resistencia (50). Posteriormente se confirmó que el factor fundamental era la disminución de la resistencia de las uniones, y en menor medida, el área enlazada (57).

Área relativa de unión entre fibras (RBA): es la fracción de superficie total de fibras unidas, es un importante factor de control de la resistencia del papel. Se define el RBA: $(S-S_0) / S_0$ donde S es el

coeficiente de dispersión de la reflectancia de una sola hoja respaldado por un cuerpo negro, el método de dispersión de la luz (*light scattering*) de Ingmanson y Thode (63). asume dos supuestos. En primer lugar, se asume implícitamente que la propiedad dispersión de la luz de la hoja se puede usar para distinguir entre las áreas de unión y desunión de fibras en la hoja y el segundo supuesto que es el valor S_0 , se determina mediante la extrapolación a cero de la recta de resistencia a la tracción vs. coeficiente de dispersión de la luz (3), (52), (50).

El método de adsorción de nitrógeno es otra técnica importante que se ha utilizado para medir RBA. Haselton (64), (65) fue el primero en proponer el uso de la adsorción de gases como un método de medición de la superficie y el área de unión de las fibras, es decir, que el nitrógeno no se absorbe en las áreas que participan en la unión y por lo tanto la adsorción puede proporcionar una excelente herramienta para la medición de la zona interna y externa no unidas de los materiales celulósicos, la Teoría Brunauer, Emmett y Teller (BET) utiliza un principio similar (66).

La ley de Snell (ecuación 1), y las ecuaciones de Fresnel (2) son representaciones de la óptica geométrica aplicada a la refracción y la reflexión especular, respectivamente. Esta se puede utilizar como ejemplo para ilustrar la importancia de la diferencia de índice de reflectancia (RI) en los casos en que las dimensiones de las partículas exceden la longitud de onda de la iluminación.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1)$$

Donde n_1 y n_2 representan los índices de refracción de los dos medios que se presenta en Figura 2.11.

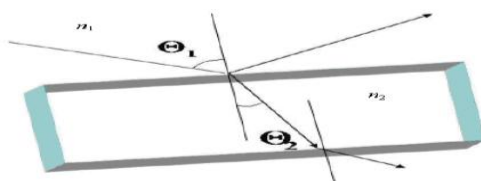


Figura 2.11: interacción entre la luz y un material transparente (67)

$$R_s = \left[\frac{n_1 \cos(\Theta_1) - n_2 \cos(\Theta_2)}{n_1 \cos(\Theta_1) + n_2 \cos(\Theta_2)} \right]^2 \quad (2)$$

$$R_p = \left[\frac{n_1 \cos(\Theta_2) - n_2 \cos(\Theta_1)}{n_1 \cos(\Theta_2) + n_2 \cos(\Theta_1)} \right]^2$$

Donde R_s y R_p son los coeficientes de reflexión de la luz polarizada en dos planos, s perpendicular a la superficie y p paralelo al plano de la superficie.

Las ecuaciones de Fresnel son válidas para las superficies lisas. En la práctica, la rugosidad del papel puede ser un obstáculo sin embargo, Scallan y Borch sugieren que la dispersión de luz de las fibras de celulosa se puede considerar del tipo Fresnel (67).

Las propiedades ópticas de papel, que se miden para determinar la reflectancia de un objeto iluminado, son en la práctica, la relación entre las intensidades de luz reflejada e incidente.

La opacidad es la reflectancia difusa de una hoja con fondo negro, dividido por el factor de reflectancia intrínseca Pauler (68).

La reflectancia difusa puede ser utilizada para el cálculo de coeficientes de dispersión de la luz y la absorción de papel, s y k , respectivamente, utilizando la teoría establecida por Kubelka y Munk, (69). Esta ha sido ampliamente utilizada para describir las propiedades de dispersión de la luz en el papel. Los parámetros s y k están relacionados: el primero describe la pérdida de intensidad de un haz de luz que atraviesa el papel por unidad de peso debido a la dispersión y el segundo describe la pérdida de intensidad de una haz de luz que atraviesa el papel por unidad de peso debido a la absorción (70).

La ley de Kubelka-Munk, se centra en el comportamiento de la luz con la materia, en concreto, en la dispersión y absorción de la luz en los objetos, la reflexión especular (brillo) no aporta color del propio objeto, si de la lámpara: la luz difusa, que ha penetrado y ha

interaccionado con la materia, ya por difusión o absorción, es la que informa sobre el color del objeto, se observa en la figura 2.12.

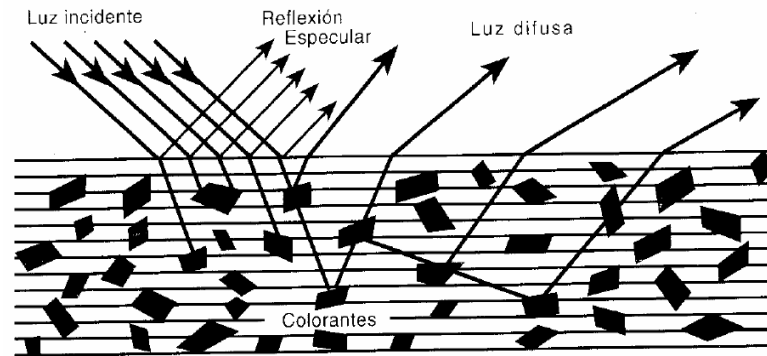


Figura 2.12: Tipos de interacción de la luz con la materia: la reflexión especular y la luz difusa (71)

El parámetro de dispersión se identifica con el coeficiente de difusión s (*scattering*), y, el parámetro de absorción con el coeficiente de absorción k . Los dos parámetros combinados como k/s para cada longitud de onda λ , predicen el factor de reflexión $\rho(\lambda)$ de los objetos opacos mediante la expresión siguiente:

$$\forall \lambda: \rho = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1}$$

Es decir depende de la cantidad de superficies internas para la reflexión de la luz y de los grupos cromóforos que absorben a una determinada longitud de onda (71).

El coeficiente de dispersión de luz se define mediante la fórmula:

$$s = c A_s$$

Donde s es el coeficiente de dispersión de luz de la hoja, c es un coeficiente de proporcionalidad que depende tanto de la longitud de onda y de las propiedades de la fibra, y A_s es el área de superficie total disponible para la dispersión, el área de superficie disponible para la dispersión es siempre menor que la determinada por el método de absorción de nitrógeno (72).

Si la hoja se fabrica con una sola materia prima y se mide la dispersión de la luz en forma transversal, se asume que ésta se debe al espesor de la fibra y que el lumen no contribuye a la dispersión. Esta afirmación se basa en el hecho de que dos tercios de las fibras en la hoja están parcial o totalmente colapsadas, incluso en hojas realizadas con pulpas Kraft no refinadas (49).

Si se supone que s se relaciona en forma inversamente proporcional con la densidad de la hoja, y que la fibra posee sección transversal constante, esta relación lineal se define por dos puntos $(0, s_0)$ y (ρ_{max}, s_{min}) , donde la ρ_{max} (densidad máxima) se obtiene cuando las fibras de la hoja están perfectamente unidas y el coeficiente de dispersión correspondiente es s_{min} . Este último no es cero, porque incluso cuando las fibras están perfectamente unidas, su forma irregular indica que siempre presentan cierta superficie que no está en contacto. La densidad máxima aparente, ρ_{max} , se producirá cuando todas las fibras estén alineadas en forma paralela y perfectamente colocadas unas sobre otras, de tal manera que no haya espacios ni dentro de las fibras ni entre ellas (49).

La refinación de la pulpa produce un rápido incremento en las propiedades mecánicas de las hojas. Estos niveles aumentan hasta estabilizarse, si se continúa refinando se reducen las propiedades de resistencia a la tracción elongación (52).

La influencia del refino en la tracción, puede deberse a la longitud de las fibras, y otros parámetros básicos de las dimensiones de las fibras, se hace hincapié en la resistencia de uniones por unidad de área unida (b en la ecuación de Page), se encontró que los valores

calculados de b aumentan con el nivel de refinado, lo cual se atribuye al aumento del número y frecuencia de uniones interfibras, sugiriendo que el aumento del bonding es el factor de mayor impacto sobre la resistencia (50).

Si bien las deformaciones (torceduras y microcompresiones) que se producen en las fibras durante el secado fueron tomadas inicialmente como causantes de la pérdida de resistencia (57) posteriormente se confirmó que el factor fundamental era la disminución de la resistencia de las uniones, y en menor medida, el área enlazada.

La resistencia a la tracción a mordazas juntas (*Zero span tensile strength*) es considerada un indicador adecuado de la resistencia intrínseca de las fibras, pese a que las resistencias medidas son muy sensibles al gramaje de la hoja, independientemente del equipo con que se realicen (50). Si bien algunos autores utilizan la determinación en húmedo (wet zero-span test), se ha demostrado que el humedecimiento de la fibra disminuye su resistencia, sobre todo en fibras blanqueadas (pérdida del 30% de su resistencia), por lo que es más representativa la determinación en seco (57), (73).

La resistencia individual de fibras tiene también un papel muy importante en la resistencia al rasgado del papel (63) (74).

Los valores de la resistencia intrínseca zero span en húmedo de pulpas de eucalipto varían de 70 a 140 Nm/g y en el caso de zero span en seco, de 90 a 160 Nm/g (75), mientras que los de pulpas Kraft de confieras varían de 88,25 Nm/g a 200 Nm/g (2), (52), (50), (76) y (77). Otros trabajos hacen referencia a las diferencias entre las determinaciones de resistencias a la tracción zero span en húmedo y en seco en diferentes pulpas (51), (76).

Si consideramos a las fibras recicladas, los valores de resistencia a la tracción zero span de pino en sucesivos ciclos se encuentran en un rango de 124 Nm/g a 113 Nm/g y de 113 Nm/g a 116 Nm/g en el

caso de latifoliadas, es decir que en este último caso, aumenta con el número de ciclos (56), (78).

En otro trabajo se exploran las reacciones de los hidratos de carbono en relación con la resistencia y las condiciones de pulpado, en particular, la relación entre la resistencia a la tracción zero span y la viscosidad de la pulpa. De acuerdo a los modos de degradación de los hidratos de carbono: disolución inicial, peeling primario y peeling secundario, se encontró que el peeling es el efecto dominante y hace que la resistencia y la viscosidad tiendan a disminuir. Esta relación es significativamente influenciada por la presencia de peeling primario y por la presencia de hemicelulosas (79).

CAPITULO 3.- MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Pulpas

El trabajo se realizó sobre pulpas marrones y blanqueadas, de acuerdo con el detalle que figura a continuación.

Se utilizó una pulpa marrón industrial Kraft de *Eucalyptus grandis* (I) con las siguientes características:

- Número de kappa: 12,5;
- Viscosidad: 27,2 cP

Y su contenido en iones metálicos iniciales fue:

- 31,2 meq/kg de Ca,
- 4,80 meq/kg de Na,

De acuerdo al siguiente esquema se obtuvieron veintiuna muestras para analizar (figura 3.1).

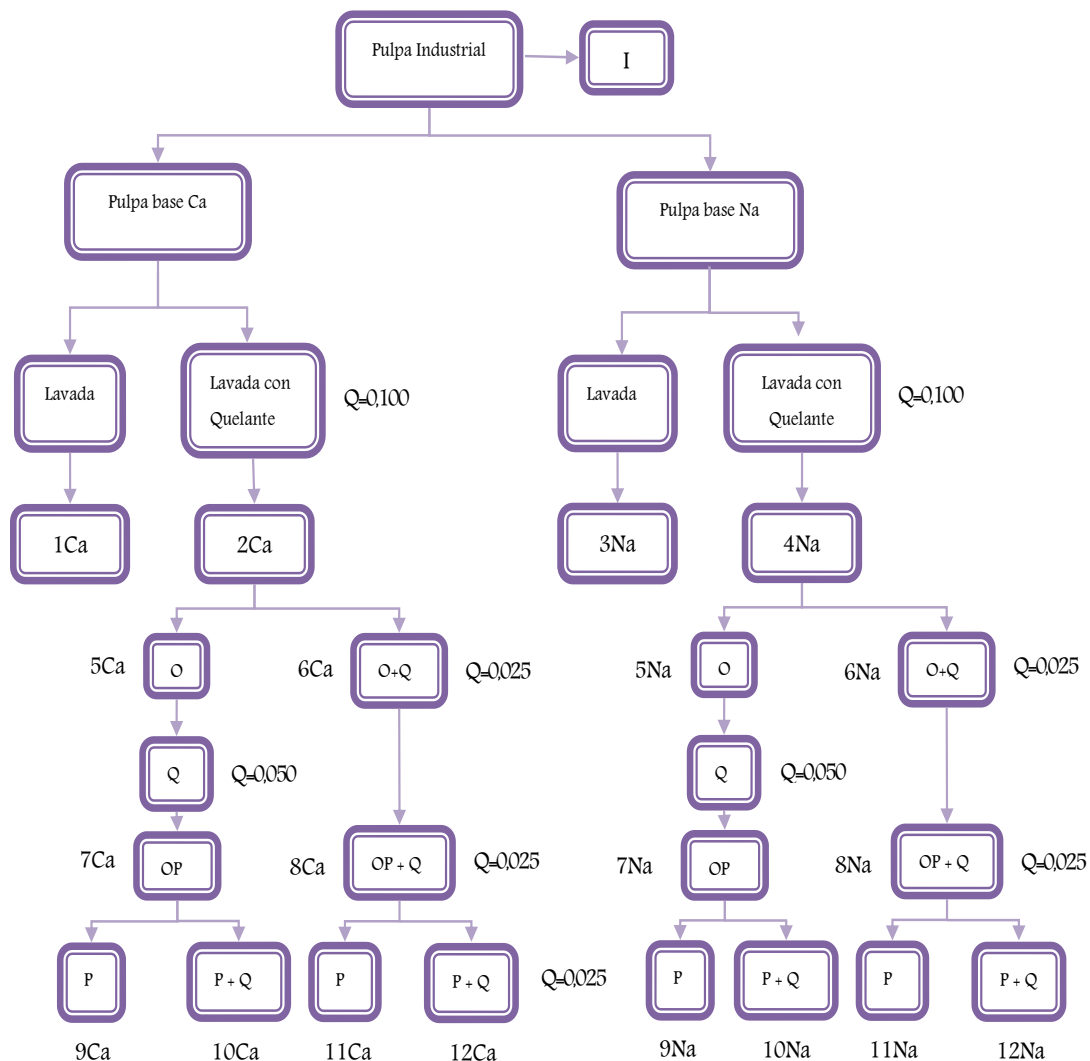


Figura 3.1: Detalle de la obtención de muestras de las etapas con la correspondiente identificación.

La metodología de elaboración de las pulpas se muestra en el Anexo.

3.2 Ensayos

A estas pulpas se les aplicó un refinado suave utilizando un refinador PFI según norma TAPPI T248 cm-85 para alcanzar una resistencia al drenaje de alrededor de 30° SR (425 CSF).

Las hojas se formaron con agua desmineralizada, se siguieron las normas TAPPI T220 y T205 para las propiedades físicas y coeficiente de dispersión de la luz.

Para los ensayos físicos estándares se necesitaron 10 hojas por cada tipo de pulpa, las que fueron prensadas a la presión de 50psi y 15 hojas de cada pulpa para someterlas a 3 presiones diferentes (20, 50 y 90 psi). En total se prepararon 405 hojas, de las cuales se escogieron cinco para realizar los ensayos físicos mecánicos, y cinco para la determinación de resistencia a la tracción zero span.

Para eliminar el efecto de histéresis, la norma Tappi 402 establece una exposición por 24 hs en ambiente o gabinete de pre acondicionamiento 10-35% HR y 23-40°C.

Se colocaron las muestras en sobres perforados expuestos para el reacondicionamiento dentro del gabinete hermético con silica gel.

Los sobres y el gabinete se observa en la figura 3.2.



a) b) c)
Figura 3.2: a) gabinete hermético, b) sobres perforados y c) gabinete con las muestras expuestas a la silica gel

Luego se sometieron a una exposición por 4 hs a un ambiente de acondicionamiento y de ensayo: 50% HR y 23 °C.

3.3 Determinación de hemicelulosas

Para cuantificar la cantidad de hemicelulosas en la pulpa se realizó la determinación de pentosanos por HPLC previa hidrólisis del material según la norma del *National Renewable Energy Laboratory* para análisis de biomasa (Carbohidratos estructurales: NREL/TP-510-42618 ,2008). Se utilizó una columna AMINEX-HPX87H (BIO-RAD), aplicando las siguientes condiciones cromatográficas:

- Eluyente: H₂SO₄ 4 mM
- Flujo: 0,6 mL/min
- Temperatura: 35°C
- Detector: Índice de refracción y Arreglo de diodos

3.4 Términos de la ecuación de Page

El valor de la resistencia de uniones por unidad de área unida (b) en pulpas marrones y blanqueadas, se calculó despejando el término de la ecuación de Page, a partir de las mediciones experimentales de las otras variables de la ecuación, como:

$$b = \frac{96 A \rho g Z T}{(8Z-9T) Pe L_f RBA}$$

Los valores de las constantes utilizadas fueron:

A=	1,58E-07 cm ²	
Pe=	4,30E-03 cm	
L _f =	0,0917 cm	pulpas marrones
L _f =	0,0867 cm	pulpas blanqueadas
Dens verd. ρ=	1,521 g/cm ³	pulpas marrones
Dens verd. ρ=	1,615 g/cm ³	pulpas O y Op
Dens verd. ρ=	1,609 g/cm ³	pulpas blanqueadas

Ancho y perímetro de las fibras se consideraron constantes, tomándose una media general histórica de mediciones.

Las longitudes de fibras (L_f) se determinaron con un microscopio trinocular ZEISS mediante análisis computarizado de imágenes (programa LEICA QWIN). Se midieron longitud sobre 200 fibras de cada muestra.

El Perímetro P_e se determinó a partir de las longitudes L .

El área promedio de sección transversal de la fibra: se midió con el valor de L y el valor de l entendiéndose como el promedio de la distancia ocupada por el lumen.

La densidad se determinó por picnometría de helio (Accupyc 1330, Micromeritics).

Para obtener la resistencia a la tracción del papel (T) se realizó el ensayo de resistencia utilizando un dinamómetro marca Adamel Lhomargy, modelo DY32, siguiendo la norma Tappi T 404.

Para obtener la resistencia intrínseca de las fibras se realizó el ensayo de resistencia a la tracción a mordazas juntas (Zero span tensile strength) midiendo con el mismo dinamómetro adaptando unas mordazas especiales Figura 3.3 , Tappi T 231 cm-96.

Las dimensiones de las probetas para realizar el ensayo se muestran en la figura 3.3 son: 15mm de ancho y 5cm de largo (para cortarlas se utilizó una guillotina doble hoja). La muestra se colocó en la ranura de la mordaza, se acercaron ambos dispositivos, se ajusta la muestra en la mordaza con un tornillo y se procede a realizar el ensayo.



Figura 3.3: Equipo y mordazas para la determinación de *Zero-Span Tensile Strength*.

El RBA se obtuvo a partir del coeficiente de dispersión de la luz (*light scattering*: S), como $(S_0-S)/S_0$, donde S_0 es el coeficiente de dispersión de la luz de la hoja cuando las fibras no están unidas.

Para la obtención de S_0 se utilizaron las hojas que fueron prensadas a diferentes niveles de presión. Se midió la resistencia a la tracción y se graficó S en función del Índice de Tracción. Mediante un análisis de regresión simple, por extrapolación a Índice de Tracción cero se obtuvo el coeficiente *scattering* S_0 (hoja totalmente no enlazada).

El RBA en las pulpas marrones y blanqueadas se obtuvo con el método descrito anteriormente. El RBA y S_0 de las pulpas de las etapas O y Op se calcularon a partir de regresiones múltiples utilizando todas las propiedades de las pulpas marrones y blanqueadas.

La regresión lineal múltiple, toma la siguiente forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \dots + \beta_n \cdot X_n + e$$

Donde:

Y: Variable respuesta

β_0 : Intercepción

β_1 : Pendiente de la variable X1

β_2 : Pendiente de la variable X2

β_n : Pendiente de la variable Xn

e: Parte de la variabilidad de la respuesta correspondiente a la parte aleatoria del modelo de regresión múltiple (80), (81).

Para encontrar el modelo matemático que describe el comportamiento de S_0 y de RBA se incluyeron todas las

propiedades de las pulpas marrones y blanqueadas en las ecuaciones.

El análisis se realizó utilizando el programa Statgraphics, incluyendo inicialmente todas las variables en el modelo, y sacando las no significativas de a una hasta llegar al modelo en que todas las variables son significativas.

CAPITULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las rectas y ecuaciones a partir de las cuales se calculó el S_0 , para obtener el RBA en pulpas marrones se presentan en la figura 4.1, las ecuaciones derivadas de las pulpas marrones y los coeficientes de correlación se muestran en la tabla 4.1, las propiedades medidas y calculadas se muestran en la tabla 4.2.

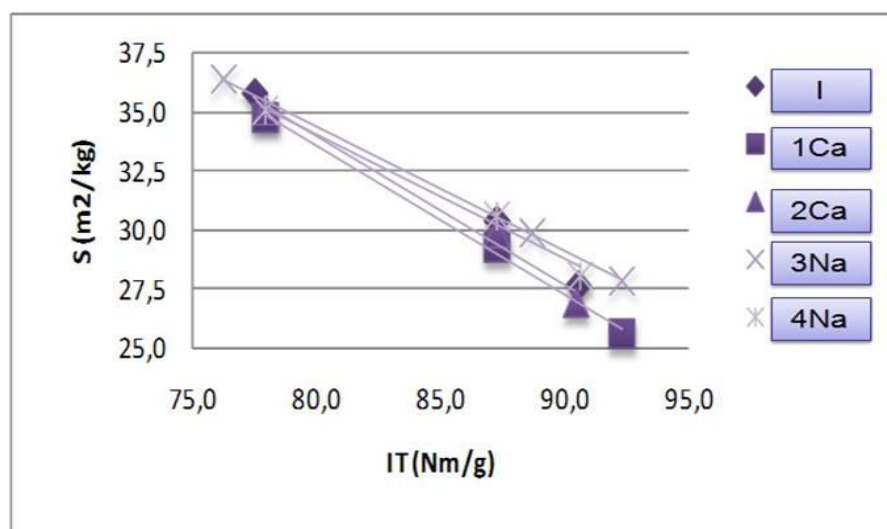


Figura 4.1: S vs. IT para el cálculo de S_0 en pulpas marrones

Tabla 4.1: Ecuaciones derivadas de las pulpas marrones y coeficientes de correlación

Pulpa	Ecuación	R^2
I	$S = -0,6137 IT + 83,511$	0,99
1 Ca	$S = -0,6367 IT + 84,506$	0,99
2 Ca	$S = -0,6263 IT + 84,017$	0,98
3 Na	$S = -0,5267 IT + 76,543$	0,99
4 Na	$S = -0,5310 IT + 76,550$	0,99

Tabla 4.2: Propiedades medidas y calculadas en pulpas marrones

	IZ	Z	IT	LR	So	S	RBA= (S0- S)/S0	b*
	Nm/g	km	Nm/g	km	m ² /kg	m ² /kg		N/mm ²
I	106,5	10,86	87,27	8,68	83,5	30,4	0,636	12,83
1 Ca	105,8	10,79	87,19	8,25	84,5	29,3	0,654	13,38
2 Ca	106,8	10,89	87,24	8,53	84,0	29,9	0,644	12,26
3 Na	105,7	10,77	88,65	8,40	76,5	29,9	0,609	18,99
4 Na	104,1	10,61	87,27	8,94	76,6	30,7	0,599	18,88

Según se demostró en un trabajo anterior (ver datos en Anexo) la pulpa industrial original se encontraba en base Ca y los tratamientos de cambio de base fueron efectivos (19). Sin embargo, el agregado de Mg⁺⁺ como estabilizador en las etapas O, Op y P, alteró las bases de las pulpas, siendo el ion Mg⁺⁺ el más abundante después de la etapa P. Después de las etapas O y Op, las pulpas base Na presentaron igual cantidad de Na y Mg, mientras que las pulpas base Ca, mostraron similar cantidad de los 3 iones (aumentó el contenido de Na en la etapa O debido a la alcalinidad del licor en las dos pulpas). Se observó además, que las pulpas inicialmente “base calcio”, presentaban similar cantidad de Ca y Na después de la etapa P, mientras que las pulpas inicialmente “base sodio” contenían una baja cantidad de Ca⁺⁺. La cantidad de quelante agregado produce una disminución significativa de la cantidad de sodio en las pulpas (R= -0,74).

Las rectas y ecuaciones a partir de las cuales se calculó el S0, para obtener el RBA en pulpas blanqueadas se presentan en las figuras 4.2 y 4.3, las ecuaciones derivadas de las pulpas blanqueadas y los coeficientes de correlación se muestran en las tablas 4.3 y tabla 4.4, las propiedades medidas y calculadas de las pulpas blanqueadas de la etapa P se muestran en la tabla 4.5.

Para obtener el S0 y el RBA de las pulpas de las etapas O y Op se probaron regresiones múltiples con todas las propiedades de las pulpas marrones y blanqueadas. En ambos casos, las ecuaciones de mejor ajuste involucraron al contenido de cationes y la densidad aparente de las hojas. Los gráficos de ajuste se presentan en las figuras 4.2 y 4.3.

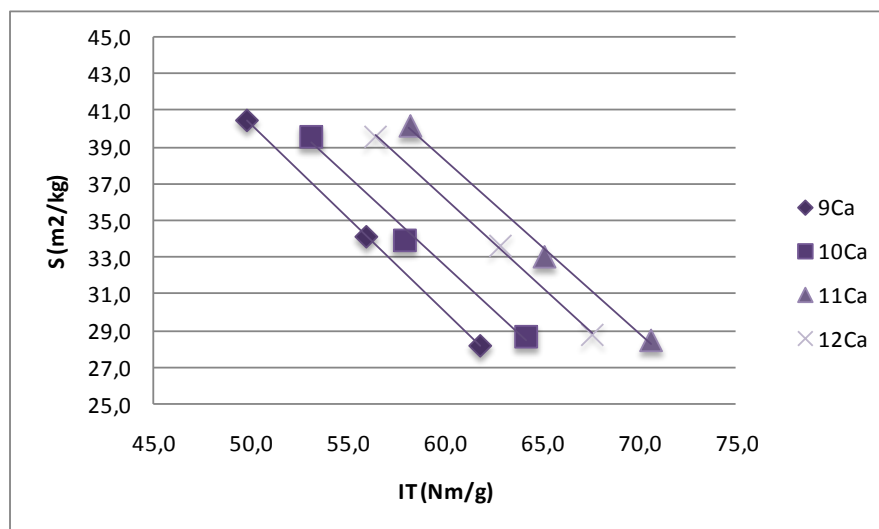


Figura 4.2: S vs. IT para el cálculo de So en pulpas blanqueadas base Ca

Tabla 4.3: Ecuaciones derivadas de las pulpas blanqueadas base Ca y coeficientes de correlación

Pulpa	Ecuación	R ²
9 Ca	$S = -1,0242 IT + 91,464$	0,99
10 Ca	$S = -0,9783 IT + 91,165$	0,99
11 Ca	$S = -0,9479 IT + 95,173$	0,99
12 Ca	$S = -0,9716 IT + 94,510$	0,99

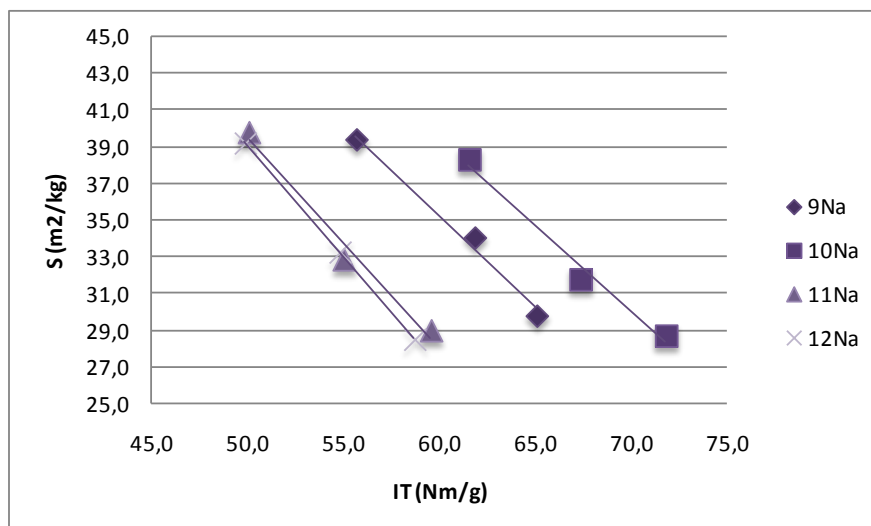


Figura 4.3: S vs. IT para el cálculo de S_0 en pulpas blanqueadas base Na

Tabla 4.4: Ecuaciones derivadas de las pulpas blanqueadas base Na y coeficientes de correlación

Pulpa	Ecuación	R^2
9 Na	$S = -0,9984 IT + 95,184$	0,98
10 Na	$S = -0,9407 IT + 95,863$	0,98
11 Na	$S = -1,1465 IT + 96,838$	0,98
12 Na	$S = -1,2078 IT + 99,433$	0,99

Tabla 4.5: Propiedades medidas y calculadas en pulpas blanqueadas (etapa P)

	IZ	Z	IT	LR	S_0	S	RBA= (S_0-S)/ S_0	b^*
	Nm/g	km	Nm/g	km	m ² /kg	m ² /kg		N/mm ²
9 Ca	113,5	11,57	55,90	5,70	91,5	34,1	0,627	1,64
10 Ca	111,8	11,40	57,87	5,90	91,2	34,0	0,628	1,81
11 Ca	113,5	11,57	65,06	6,63	95,2	33,0	0,653	2,30
12 Ca	109,6	11,18	62,78	6,40	94,5	33,6	0,644	2,25
9 Na	116,7	11,90	61,87	6,31	95,2	34,1	0,642	1,96
10 Na	114,4	11,67	67,40	6,87	95,9	31,8	0,669	2,45
11 Na	119,6	12,19	55,00	5,61	96,8	32,9	0,660	1,41
12 Na	119,1	12,14	54,85	5,59	99,4	33,3	0,665	1,40

Para interpretar la gráfica Observado vs. Predicho, se muestra los valores observados de Y en el eje vertical y los valores predichos \hat{Y} en el eje horizontal, si el modelo se ajusta bien, los puntos se deben dispersar aleatoriamente alrededor de la línea diagonal. Cualquier cambio en la variabilidad de los valores bajos de Y o de los valores altos de Y podría indicar la necesidad de transformar la variable dependiente antes de ajustar un modelo a los datos.

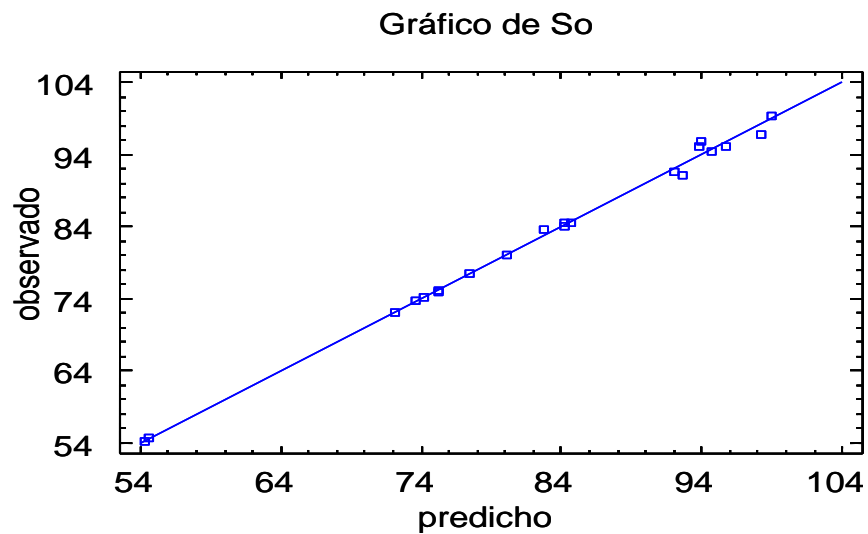


Figura 4.4: Ajuste de la ecuación de S0

La ecuación obtenida mediante regresión múltiple con su coeficiente de correlación es:

$$S0 = 84,5922 + 0,29190 \times Mg - 0,82802 \times Na \times \text{densidad aparente}$$

$$R^2 = 99,66$$

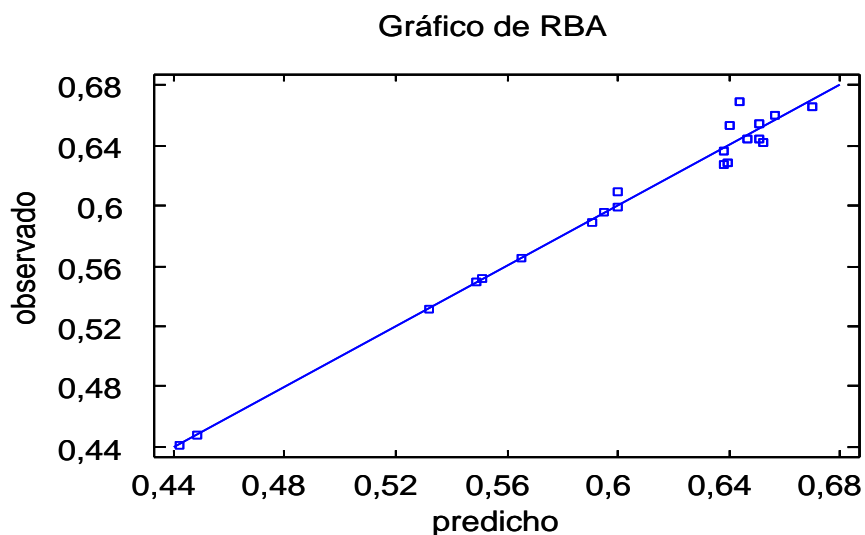


Figura 4.5: Ajuste de la ecuación de RBA

La ecuación obtenida mediante regresión múltiple con su coeficiente de correlación es:

$$\text{RBA} = 0,6556 + 0,00411 \times \text{Mg} - 0,00476 \times (\text{Na}+\text{Mg}) \times \text{densidad aparente}$$

$$R^2 = 98,42$$

El excelente ajuste de las ecuaciones indica que, pese a las múltiples dificultades que presenta la determinación del RBA, se han podido encontrar regresiones significativas y representativas para estas pulpas, tanto en función de S0 como de los cationes mayoritarios presentes en las fibras.

Otros autores han presentado una relación entre RBA y densidad aparente de las hojas (72), (49), (82) y (83). Sin embargo, en este trabajo no se verifica una relación directa entre estas propiedades sin la inclusión de los cationes mayoritarios en las fibras.

Las propiedades medidas y calculadas de las etapas O y Op se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Propiedades medidas y calculadas en pulpas de las etapas O y Op

	IZ	Z	IT	So*	S	LR	RBA*	RBA**	b**
	Nm/g	km	Nm/g	m ² /kg	m ² /kg	km			N/mm ²
5 Ca	100,3	10,2	71,2	74,2	33,9	7,26	0,543	0,551	5,00
6 Ca	98,5	10,0	71,1	73,7	32,8	7,25	0,555	0,549	5,38
5 Na	102,5	10,5	64,5	54,6	30,2	6,58	0,610	0,596	3,90
6 Na	102,2	10,4	64,4	54,3	29,9	6,57	0,576	0,565	3,85
7 Ca	100,3	10,2	71,3	80,1	31,2	7,27	0,446	0,441	4,65
8 Ca	100,9	10,3	70,5	77,5	32,9	7,19	0,450	0,448	4,55
7 Na	99,0	10,1	63,7	72,1	35,7	6,49	0,505	0,531	3,38
8 Na	99,9	10,2	64,1	84,6	35,4	6,53	0,582	0,589	3,04

* Calculados a partir de las ecuaciones de S0

** Calculados a partir de la ecuación de RBA

Se observa en las tablas 4.1, 4.5 y 4.6, que la fracción de área enlazada determinada para estas hojas de gramaje estándar de pulpas kraft de *Eucalyptus grandis* refinadas a 30 °SR alcanza valores elevados, variando entre el 44 y el 67%, correspondiendo los menores valores a las pulpas O y Op. Para una pulpa kraft de coníferas no blanqueadas los valores van desde 31% en una pulpa seca al aire a 44% en una no seca al aire prensada a 414kPa (60PSI) y disminuye al 66% una no seca al aire con 3,45 MPa (500 PSI) es decir, esta propiedad va a depender de la presión a la que se someta la hoja, y las condiciones en que se encuentran las fibras (76), (84).

Para IZ también se muestran los mayores valores en las pulpas luego de la etapa P, variando entre 98 y 119 Nm/g.

Los valores de IZ encontrados en la bibliografía son superiores a los determinados en este trabajo. El valor máximo para eucalipto se encuentra en 160 Nm/g (75).

El comportamiento inverso lo muestra la resistencia de uniones interfibras por unidad de área unida b, siendo muy superior en

pulpas marrones, con una variación entre 1,40 y 19 N/mm². En la bibliografía se encontraron valores en este rango y superiores (2), (52).

Dado que la resistencia de las uniones se encuentra directamente relacionada con la capacidad de la fibra de desarrollar uniones hidrógeno, esto podría estar directamente relacionado con la cantidad de hemicelulosas. Como una verificación, se cuantificaron los hemicelulosas presentes en cada una de las etapas. El contenido de pentosanos corresponde a la suma de xilanos más arabinanos obtenidos de la multiplicación del contenido en xilosa y arabinosa por el factor de hidrólisis de 0,88. Los resultados se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Cantidad de pentosanos en pulpas marrones

Muestra	Pentosanos (%sps)
1Ca	16,58
2Ca	17,03
3Na	16,77
4Na	17,25
5Ca	15,87
6Ca	15,28
5Na	15,67
6Na	15,52
7Ca	15,60
8Ca	15,46
7Na	15,32
8Na	15,45
9Ca	15,37
10Ca	15,29
11Ca	15,60
12Ca	15,59
9Na	15,47
10Na	15,13
11Na	15,15
12Na	15,60

De acuerdo a los resultados se puede concluir existen diferencias significativas entre los resultados de las pulpas marrones y el resto

de las etapas. Es importante recordar que la pulpa marrón posee también un bajo contenido de lignina (número kappa: 12,5).

El análisis estadístico de las pulpas marrones indica que existe una correlación significativa (valores de $p < 0,05$, coeficiente R entre paréntesis) entre el contenido de Ca en pulpas y b (-0,97), RBA (0,88) y S0 (-0,98). Las mismas propiedades en sentido inverso correlacionan con el Na, ya que se verifica una fuerte correlación negativa entre Na y Ca (-0,90), indicando que estos son los cationes mayoritarios en las pulpas marrones. En pulpas marrones, la resistencia de uniones por unidad de área unida b es significativamente superior en las pulpas base Na ($p = 0,00$) mientras que RBA lo es en las pulpas base Ca ($p = 0,01$) y el producto b x RBA (que representaría la resistencia de unión entre fibras en las áreas enlazadas) es superior en base sodio ($p = 0,00$).

Considerando todas las pulpas, se encuentra que la resistencia de uniones por unidad de área b, así como el producto b x RBA, disminuyen significativamente en cada etapa de procesamiento ($p = 0,00$ y $0,05$ respectivamente). Esto puede deberse a que b muestra una fuerte correlación negativa (-0,92) con el contenido de Mg en pulpas, al igual que IT (figuras 4.6 y 4.7). Esto se explicaría por la valencia de los cationes, que influye sobre el grado de hinchamiento y la unión entre fibras (85), siguiendo el orden $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$. Esta teoría indica que cuanto más ventajosa es la forma catiónica, mayor es el número total de iones libres generados dentro de la pared de la fibra, produciendo la entrada de agua adicional en la pared por ósmosis y aumentando su hinchamiento y plasticidad, con el consecuente incremento de la capacidad de las fibras para enlazarse. Si bien esto podría estar relacionado con el contenido de ácidos carboxílicos en las pulpas, no se verificó ningún efecto sobre las variables estudiadas en este trabajo, indicando que es más importante el tipo de contracción involucrado que la cantidad de grupos ácidos.

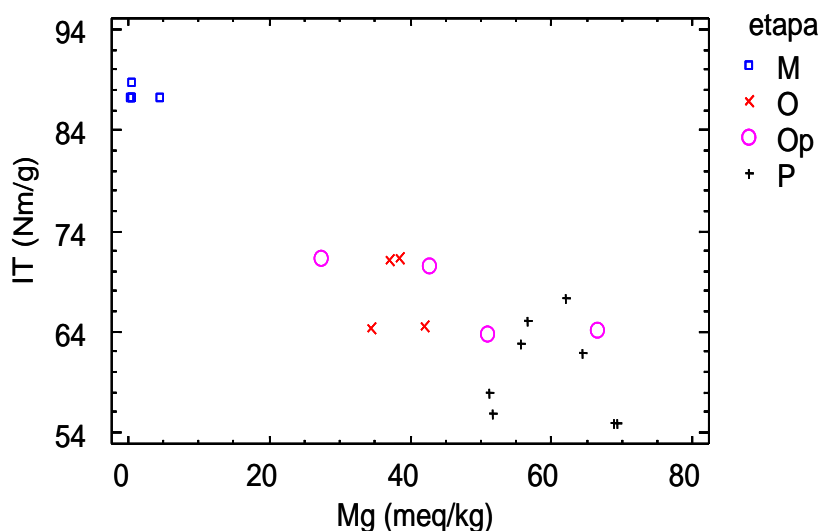


Figura 4.6: Variación del IT con el contenido de Mg en pulpas

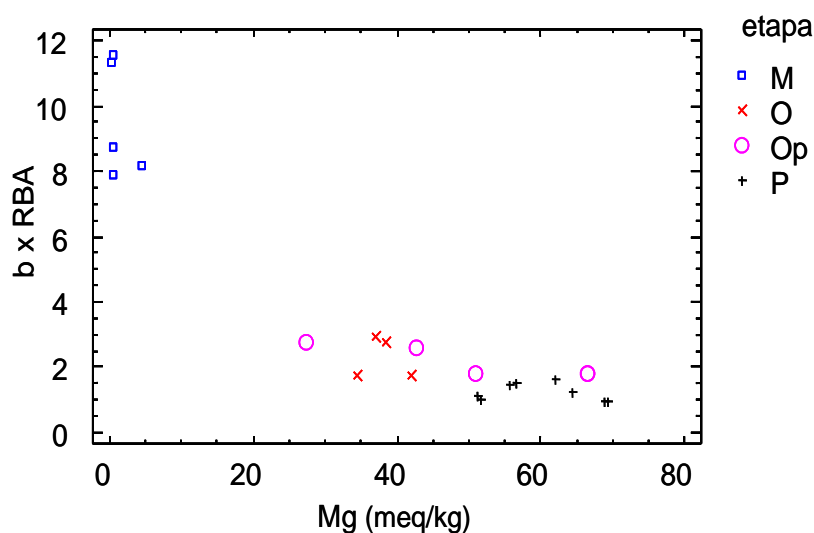


Figura 4.7: Variación de b x RBA con el contenido de Mg en pulpas

Por el contrario, la resistencia intrínseca de las fibras representada por IZ no sigue una tendencia definida con el contenido de iones, salvo en las pulpas blanqueadas, en que aumenta con el contenido de Mg (0,88) y disminuye en la misma medida con el de Ca, ya que Ca y Mg muestran una correlación negativa altamente significativa (-0,95). Con respecto a la etapa, se verifica una disminución durante las etapas de deslignificación con oxígeno, coincidiendo con lo

expresado por otros autores (86), pero aumenta posteriormente en la etapa P ($p= 0,00$).

Si bien diferentes autores han indicado que la resistencia a la tracción (1), el módulo elástico (87) y la resistencia a la tracción con mordazas juntas (88), (23) son influenciados por la presencia de rizos, torceduras, enrollamientos (*curl*, *kinks*, *crimps*), y microcompresiones en la fibras, el ICp y el ID no mostraron correlación significativa con ninguna de las variables estudiadas en las pulpas blanqueadas de este trabajo.

El modelo empírico que expresa la variación de T en función de IZ, b y RBA para estas pulpas kraft de eucalyptus, considerando la totalidad de los datos es:

$$1/IT = 1,1087 / IZ + 0,0083 / (b \times RBA)$$

$$R^2 = 1,00$$

Si reemplazamos en la ecuación por RBA en función de los cationes se obtiene la siguiente expresión:

$$1/IT = 1,1087 / IZ + 0,0083 / (b \times (0,6556 + 0,00411 \times Mg - 0,00476 \times (Na + Mg) \times \text{densidad aparente}))$$

Donde la constante 1,1087 equivale a $9/8,28$ y la constante 0,0083 involucra a los factores de conversión de unidades y a todos los parámetros fibrosos, que sin demasiada rigurosidad pueden considerarse constantes para estas pulpas en todas las etapas de procesamiento. Esto se debería a la diferencia entre la madera de eucalyptus y la de coníferas, ya que en las primeras la diferencia entre las fibras madera temprana y tardía no es notable y las fibras prácticamente no colapsan. Asimismo, todas las pulpas fueron refinadas al mismo grado de refino, por lo que los efectos de *curls* y *kinks* son menores, no presentando mayor influencia en este caso.

CAPITULO 5.- CONCLUSIONES

Este trabajo demuestra que existen diferencias en los componentes estudiados de la resistencia a la tracción (IZ, RBA, b) que son debidas al contenido y tipo de cationes en las fibras, que hasta el momento no habían sido considerados en la ecuación.

La presencia de quelante en las diferentes etapas, así como el agregado de Mg, produce alteraciones en la composición iónica mayoritaria de las fibras, y como consecuencia, en el área unida y la resistencia de las uniones entre fibras.

Dado que la fracción de área unida RBA y el resistencia individual de fibras (representada por IZ) tienden a aumentar con el blanqueo, la gran disminución de resistencia de uniones por unidad de área unida b sería responsable de la descenso de la resistencia a la tracción de las pulpas blanqueadas TCF. Dado que la resistencia de las uniones se encuentra directamente relacionada con la capacidad de la fibra de desarrollar uniones hidrógeno, esto podría estar directamente relacionado con la cantidad de hemicelulosas, que de hecho es mayor en las pulpas marrones.

Asimismo, se observa una disminución de b e IT con la cantidad de magnesio presente en las pulpas.

El tratamiento ácido realizado para el cambio de base no produjo diferencias notables en los componentes estudiados.

Las dimensiones fibrosas se consideraron constantes en este trabajo. Las torceduras y rulos (*kinks, curls*) de fibras no mostraron influencia sobre las propiedades estudiadas. Así, la ecuación de Page aplicada a hojas de laboratorio de gramaje estándar de pulpas kraft de *Eucalyptus grandis* refinadas a 30°SR en todas las etapas de procesamiento (desde pulpas marrones a blanqueadas TCF) puede simplificarse, tomando como variables a IZ, b, RBA, independientemente de las dimensiones fibrosas.

ANEXO

Para el cambio de base se siguieron las siguientes etapas:

Etapas 1:

Lavado ácido

Se desintegraron 400gramos secos de pulpa marrón al 5% de consistencia con una batidora de mesa durante 20 minutos.

Luego se traspasaron porciones de 100 g secos a baldes de 10litros, se preparó una suspensión con agua a una consistencia del 1%, agregando la cantidad de HCl 2M necesaria (8500 ml) para que la concentración de ácido fuese 0.1M, el tiempo de Tratamiento fue de 2horas, y el intervalo de agitación fue cada 20minutos.

Etapas 2:

Lavado y espesamiento

La pulpa en suspensión ácida se filtro mediante una bolsa de tela.

Luego se lavo por dilución del sistema a una consistencia del 1% con agua desmineralizada y se centrifugó hasta una consistencia del 30 %.

Etapas 3:

Cambio de Base

La pulpa se lleva a una consistencia del 1% para el cambio de base y se tratan con la cantidad de ClNa ó Cl₂Ca necesaria para que la concentración del sistema sea 0.1 M (1000ml. Cl₂Ca o ClNa 1M – 10l.).

El tiempo de Tratamiento fue de 2horas, y el intervalo de agitación fue cada 20minutos.

4 Etapa:

Lavado y espesamiento

Finalizado el tratamiento de pulpa se filtra por bolsa de tela y se centrifuga hasta una consistencia del 30 %.

Luego se diluye con agua desmineralizada hasta una consistencia del 1%, 30 minutos de contacto y filtración por bolsa y centrifugación hasta el 30 % de consistencia

Para el tratamiento quelante se incorporó 0,1% base ácido activo de DTPMPA, de (Solutia Inc.). El tiempo de tratamiento fue de 30 minutos, con intervalos de agitación de 10 minutos. Finalizado el tratamiento, se centrifugó hasta una consistencia del 30%.

Obteniéndose las muestras: 1Ca, 2Ca, 3Na y 4Na.

Las pulpas resultantes se sometieron a secuencias de blanqueo OOpP y OQOpP con o sin agregado de quelante en cada etapa, las condiciones de blanqueo se detallan en la tabla A1.

Tabla A1: Condiciones de ambas secuencias de blanqueo

	O	Q DTPMPA	Op	P
Presión de O ₂ (kg/cm ²)	6	--	6	--
Consistencia (%)	10	3	10	10
Temperatura (°C)	100	60	100	90
Tiempo (min)	30	30	120	120
Carga de NaOH (% b.p.s.)	2	--	1	1,5
Carga de MgSO ₄ (% b.p.s.)	0,05	--	0,05	0,1
Carga de H ₂ O ₂ (% b.p.s.)	--	--	1	3

b.p.s. %: Porcentaje base pulpa seca

En las etapas O y OP tenemos las siguientes muestras:

5Ca, 6Ca, 7Ca, 8Ca y 5Na, 6 Na, 7 Na, 8 Na

Y la última etapa de peróxido las pulpas:

9Ca, 10Ca, 11Ca, 12Ca y 9Na, 10Na, 11Na, 12Na.

Ancho y perímetro de las fibras se consideraron constantes, tomándose una media general histórica de mediciones.

La densidad verdadera por picnometría de helio (Accupyc 1330, Micromeritics); la porosidad por porosimetría de intrusión de mercurio (Poresizer 9320, Micromeritics); área de superficie específica por adsorption de krypton (ASAP 2000, Micromeritics). La porosimetría de mercurio se utiliza también para determinar las densidades aparentes bulk y Skeletal (definidas como el peso por unidad de volumen de la muestra luego de sustraer el volumen de los poros mayores de aproximadamente 200 μm y 0,007 μm , respectivamente (1).

Se determinaron los Índices de enrollamiento individuales IC_i , de enrollamiento ponderado (IC_p) (curl) y el Índice de dislocación de fibras (ID) (kink), con un microscopio trinocular ZEISS mediante análisis computarizado de imágenes (programa LEICA QWIN). Se midieron longitud de fibras (L_i), longitud de arco (l_i) y se cuantificaron los distintos ángulos, sobre 200 fibras de cada muestra. Las mediciones corresponden a las fibras en su estado húmedo 100% ya que la curvatura de las fibras se ven afectadas por el secado.

El contenido de iones metálicos de de todas las pulpas, densidad aparente de las hojas, ácidos carboxílicos, índices de enrollamiento ponderado (IC_p , curl) y de dislocaciones de fibras (ID, kink), longitud de fibras (L), se muestran los resultados de trabajos anteriores, (22), (23). Todos los datos se observan en el resumen de la tabla A2

Tabla A2: Contenido de iones metálicos de las pulpas y la densidad aparente de las hojas

	Na	Ca	Mg	(Ca+Na+Mg)	Densidad aparente	Ácidos carboxil.	ICp	ID Ca
	(meq/kg)	(meq/kg)	(meq/kg)	(meq/kg)	(g/cm ³)	(mmol/kg)	-	-
I	4,80	31,2	4,46	40,46	0,771	65,30	--	--
1 Ca	0,70	23,6	0,46	24,76	0,786	77,80	--	--
2 Ca	0,70	23,9	0,46	25,06	0,776	72,60	--	--
3 Na	14,8	0,78	0,44	16,02	0,768	68,30	--	--
4 Na	15,0	0,68	0,32	16,00	0,758	67,80	--	--
5 Ca	34,4	37,0	38,5	109,9	0,758	--	--	--
6 Ca	34,4	32,3	37,0	103,7	0,762	--	--	--
5 Na	70,7	0,50	42,0	113,2	0,722	--	--	--
6 Na	68,0	0,50	34,4	102,9	0,717	--	--	--
7 Ca	19,4	27,8	27,4	74,60	0,775	--	--	--
8 Ca	31,1	22,9	42,7	96,70	0,759	--	--	--
7 Na	45,4	1,70	50,9	98,00	0,728	--	--	--
8 Na	32,5	1,60	66,6	100,7	0,722	--	--	--
9 Ca	12,2	22,6	51,6	86,40	0,759	73,00	0,13	0,007
10 Ca	11,0	21,0	51,2	83,20	0,767	74,00	0,11	0,008
11 Ca	11,5	14,9	56,5	82,90	0,768	70,00	0,12	0,005
12 Ca	9,60	14,3	55,6	79,50	0,769	64,00	0,12	0,005
9 Na	12,8	3,80	64,5	81,10	0,732	70,00	0,13	0,005
10 Na	14,5	2,30	62,1	78,90	0,736	70,00	0,13	0,005
11 Na	10,7	2,10	69,3	82,10	0,749	67,00	0,11	0,005
12 Na	9,50	2,20	68,9	80,60	0,724	60,00	0,12	0,006

La determinación de iones metálicos se realizó por espectroscopia de absorción atómica (Analyst 200 de Perkin Elmer). Los índices de enrollamiento ponderado (ICp, *curl*) y de dislocaciones de fibras (ID, *kink*), y longitud de fibras (L) se determinaron con microscopio trinocular ZEISS y análisis computarizado de imágenes (programa LEICA QWIN), de acuerdo con la metodología descrita en el trabajo:

- Area, M.C., Felissia, F.E., Ferreira, P.J., Carvalho, M.G., Barboza, O.M., Bengoechea, D.I. "Caracterización de pulpas kraft de eucalyptus grandis tratadas con fosfonatos en diferentes etapas de blanqueo TCF". CIADICYP 2008, Guadalajara, México, octubre 2008. <http://www.riadicyp.org.ar>

Los ácidos carboxílicos totales se determinaron por titulación conductimétrica de acuerdo con el método descrito en:

- Katz, S.; Beatson, R. P.; Scallan, A. M. "Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps" Svensk Papperstid., 87, no. 6: R48-53 (1984).

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Area, M.C.; Felissia, F.E.. "Bleaching Eucalyptus grandis kraft pulps using a short TCF sequence". TAPPSA Journal, March. http://www.tappsa.co.za/html/statistical_process_control.html. (2007).
- 2) Page, D. H. "A theory for the Tensile Strength of Paper" Tappi 52,(4): 674 - 681 (1969).
- 3) Jihong, He.; "Quantitative Study of Paper Structure at the Fibre Level for Development of a Model for the Tensile Strength of Paper" Ph. D.Thesis, University of Monash, Australia (2005).
- 4) Yinglin, C. "Image Analysis Methods for Paper Formation Evaluation", Master of Applied Science Thesis, University of Toronto. Canada (1998).
- 5) Horvath A. T. "Chemical Methods for Improving the Fracture Toughness of Paper" D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (2008).
- 6) TEXTO EXTRAIDO POR FUNDEFMA
(www.fundefma.com.ar): Publicado por afoa.nearural.com.ar (11-2011)
- 7)
www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-12.PDF (11-2011)
- 8)
www.bvsde.paho.org/bvsast/e/fulltext/enciclopedia/72.pdf (11-2011)
- 9) www.dsostenible.com.ar/situacion/pap/paplnot45.html
(11-2011)
- 10) Mendez C. "Blanqueo ECF de pulpas Kraft: cinetica, mecanismo y termodinámica de la etapa EP" Tesis M. Universidad Nacional Misiones. (2007)

- 11) García J. C., López F., Pérez A. y otros "Initiating ECF bleaching sequences of eucalyptus kraft pulps with Z/D and Z/E stages" *Holzforschung*, 64: 1–6, (2010)
- 12) Felissia, F.E., González Suárez, E. Area, M.C. "Estrategia Experimental de Aplicación de Fosfonatos en el Pulpado Kraft y Blanqueos TCF Y ECF" *Revista Centro Azúcar (Cuba)*, ISSN 025-3576, Año 33, No.1, pp. 54-58 (2006).
- 13) Jiang Z.-H., Audet A., Sullivan J., Van Lierop B. and Berry R. "A new method for quantifying hexenuronic acid groups in chemical pulps" *J Pulp Pap Sci* 27, no. 3: 92-97 (2001)
- 14) Colodette J. L. Gomes C. M. y otros "Avances en el Blanqueo de Pulpa Kraft de Eucaliptus" *II Coloquio de Eucalipto ATCP Chile* (2005)
- 15) Bryant, P. S.; Robarge, K.; Edwards, L. L. "Transition-Metal Profiles in Open and Closed Kraft Fiber Lines" *Tappi J.* 76, no. 10: 148-159 (1993).
- 16) Rudie A. W., Ball A. and Patel N. "Ion Exchange of H⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, and Ba²⁺, on Wood Pulp" *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26: 259-272 (2006)
- 17) Yantasee W. and Rorrer G. L. "Comparison of ion Exchange and Donnan Equilibrium models for the pH dependent adsorption of sodium and calcium ions onto kraft wood pulp fibers" *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 22: Nos. 2 & 3: 157–185, (2002)
- 18) Towers, M.; Scallan, A.M. "Predicting the ion-exchange of kraft pulps using Donnan Theory" *JPPS*, Vol.22, N°9, pp.J332-J337, (1996).
- 19) Felissia, F.E., Area, M.C., "Phosphonates in kraft pulping and brown stock washing of Eucalyptus pulps" *Appita Journal*, ISSN: 1038-6807, vol.57, n°1, 30-34, Carlton, (2004).
- 20) Moretton J. "El problema ambiental de los residuos en la elaboración de celulosa para papel" *Prof. Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.* (2010).

- 21) Area, M.C., Felissia, F.E. "Chelating agents management to obtain TCF bleached *Eucalyptus grandis* kraft pulps" *Appita Journal*, ISSN: 1038-6807, vol.58, nº2, 143-148, Carlton, (2005).
- 22) Area, M. C., Carvalho, M.G.V.S., Ferreira, P.J., Felissia, F.E., Barboza, O.M., Bengoechea, D.I., The influence of pulping and washing conditions on the properties of *Eucalyptus grandis* unbleached kraft pulps, *Bioresource Technology* 101, 1877–1884. ISSN 0960-8524, (2010).
- 23) Area, M.C., Felissia, F.E., Ferreira, P.J., Carvalho, M.G., Barboza, O.M., Bengoechea, D.I. "Caracterización de pulpas kraft de *eucalyptus grandis* tratadas con fosfonatos en diferentes etapas de blanqueo TCF". CIADICYP 2008, Guadalajara, México, <http://www.riadicyp.org.ar>. (2008)
- 24) Sjöström E. "Wood Chemistry", Cap 1, 2 y 3. Segunda edición. (1993).
- 25) Zhang M. "Preventing Strength Loss of Unbleached Kraft Fibers" D. Tesis, North Carolina State University, EEUU (2003).
- 26) Blomstedt M. "Modification of Cellulosic Fibers by Carboxymethyl Cellulose Effects on Fiber and Sheet Properties" D. Tesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland (2007).
- 27) Koljonen K. "Effect of Surface Properties of Fibres on some Paper Properties of Mechanical and Chemical Pulp" D. Tesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finlandia (2004).
- 28) Lima J.T., Breese M.C. and Cahalan C.M. "Variation in microfibril angle in *Eucalyptus* clones" *Holzforschung*, Vol. 58, pp. 160–166, (2004).
- 29) Wathén R. "Studies on Fiber Strength and its Effect on Paper Properties" D. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, (2006).
- 30) Thygesen L. G. Eder M. Burgert I. "Dislocations in single hemp fibres-investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level", *J Mater Sci* 42: 558 – 564 ,(2007)

- 31) Eder M., Terziev N., Daniel G. and Burgert I. "The Effect of (induced) Dislocations on the Tensile Properties of Individual Norway Spruce Fibres" *Holzforschung*, 62: 77–81, (2008).
- 32) Guerrero Serrato A." Investigation of Wet Paper Cohesive Properties" Master of Paper Science and Engineering Thesis, Georgia Institute of Technology. Georgia (2008).
- 33) Chakraborty, A. et.al."Modeling Energy Consumption for the Generation of Microfibres from Bleached Kraft Pulp Fibres in PFI Mill", *BioResources* 2(2): 210-222, (2006).
- 34) Kerekes J. R."Characterizing Refining Action in PFI Mills" *Tappi J.* 4(3): 9-14. (2005).
- 35) Hiltunen E "On the Beating of Reinforcement Pulp" D. Thesis, Helsinki University of Technology, Finlanda (2003).
- 36) Ulrika M. and Geoffrey D. "Effects of refining on the fibre structure of kraft pulps as revealed by FE-SEM and TEM: Influence of alkaline degradation", *Holzforschung* 58:226–232, (2004)
- 37) Nazhad M. and L. Paszner. "Fundamentals of Strength Loss in Recycle Paper". *Tappi J.* 77(9): 171-179 (1994).
- 38) Kang T. "Role of External Fibrillation in Pulp and Paper Properties", D. Thesis, Helsinki University of Technology, Finlanda (2007).
- 39) Bäckström M., Kolar M. C. And Htun M. "Characterisation of Fines from Unbleached kraft Pulps and their Impact on Sheet Properties", *Holzforschung*, 62: 546–552, (2008).
- 40) Lossada, A.A., Formento, J.C., Pino, A.L. "Síntesis de Experiencias Propias en Refino no Convencional", Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (2000).
- 41) Milichovsky M. "A new concept of chemistry refining processes", *Tappi J.* Octubre : 220-231 (1990).
- 42) Albarrán E. M., Mogollón G., Colodette J.L. "Efecto de las xilanas en la refinabilidad y propiedades físico-mecánicas de pulpa kraft de eucaliptus spp." www.riadicyp.org.ar/index CYADICYP (2008)

- 43) Papermaking Science and Technology -"Paper and Board Grades", Capítulo 2: 54-72, Tappi Press, Finlandia (1998).
- 44) Kang T. Paulapuro H. Hiltunen. E. "Fracture Mechanism in Interfibre Bond Failure – Microscopic Observations". Appita Journal, 57(3), 199-203. (2004).
- 45) Journal of the American Institute of Conservation (JAIC), 26(1): 1-17 (1987).
- 46) Norma TAPPI 402
- 47) Pulp and Paper Manufacture –Paper Machine Operations, Vol. 7; Capítulo 1, pp. 1-25, Tappi Press 3° edición (1987).
- 48) Norma Técnica Colombiana NT 810 "Propiedades de tracción del papel y el cartón" adaptado a la norma TAPPI T494 OM 2001(2006)
- 49) Batchelor, W.J. and Kibblewhite, R.P., "Calculation of relative bonded area and scattering coefficient from sheet density and fibre shape", Holzforschung, 60(3):253-258 (2006).
- 50) Seth, R. S.; Page, D. H. "The Problem of Using Page's Equation to Determine Loss in Shear Strength of Fiber-Fiber Bonds Upon Pulp Drying", Tappi J. 79(9): 206-210 (1996).
- 51) El-Hosseiny F. , Bennet K. JPPS 11(4):j121(1985)
- 52) Dasgupta, S "Mechanism of Paper Tensile-Strength Development Due to Pulp Beating"., Tappi J. 77(6): 158-166. (1994).
- 53) Brännvall, E. y Lindström, M. E "A study on the difference in tensile strength between industrially and laboraty cooked pulp".. 2, Stockholm Sweden : s.n., Nordic pulp and paper research journal , Vol. 21, 222-226.(2006)
- 54) Garg, P. y Scott, W. E. Potential application of predictive tensile strength models in paper manufacture: Part 1: Development of a predective tensile strength model from the Page ecuation. Miami University.
- 55) Scott, W. E. y Shirt, R. Potential application of predictive tensile strength models in paper manufacture: Part 2-

Integration of a tensile strength model with a dynamic paper machine material balance simulation. Miami University.

56) Zanuttini M., Marzocchi V. y otros "Tratamiento oxidativo de pulpas kraft de recicló no blanqueadas" Ciadicyp (2002).

57) Gurnagul, N. Ju S. y Page D. H. , "Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps" JPPS 27(3):88-91, (2001)

58) Ellis R. L. Sedlachek K. "Recycled vs. virgin fiber characteristics: a comparison" Tappi J 76 (2):143-146 (1993)

59) Lehto, J. "Reinforcement ability of mechanical pulp fibres", D. Thesis, Aalto University, Finlanda (2011).

60) Bentley, R. G., Scudamore, P., and Jack, J. S. "A Comparison Between Fibre Length Measurement Methods." Pulp & Paper Canada 95: 41 (1994).

61) He, J. Batchelor .W, Markowski R., Johnstons R., "A new approach for quantitative analysis of paper structure at the fibre level" Appita Journal, 56(5), 366-370, (2003).

62) Moura, M.J.; Ferreira, P.J.; Figueiredo, M.M. "Mercury intrusion porosimetry - a valuable tool for the characterization of wood, pulp and paper". Powder Technology, 160(2), 61-66, (2005).

63) Ingmanson, W.L., Thode, E.F. "Factors contributing to the strength of a sheet of paper" Tappi 42:83-93. (1959)

64) Haselton, W. R. "Gas Adsorption by Wood, Pulp and Paper (1)." Tappi 37(9):404-412. (1954)

65) Haselton, W. R. "Gas Adsorption by Wood, Pulp and Paper (2)." Tappi 38(12):716-723. (1955)

66) Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers." J. Am. Chem. Soc. 60: 309-319. (1938)

67) Scallan, A. & Borch, J. "An Interpretation of paper reflectance based upon morphology: general applicability" Tappi 57(5): 143-147. (1974)

68) Pauler, N. "Paper Optics. AB" Lorentzen & Wettre. Kista, Sweden. 93 p. (1998)

69) Kubelka, P. & Munk, F. "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche" Ann. Techn. Phys. 11: 593-601. (1931):

70) Koivunen, K "On the refractive index contrast modification in paper and printing applications - Studies with fillers and coating pigments". Aalto University School of Chemical Technology (Espoo, Finland) (2011).

71) Azorin R. "Especificación cromática de gamas de colores usadas en la industria del calzado" Dpto. interuniversitario de óptica. España (2003)"

72) Batchelor, W.J. and He, J., "A new method for determining the relative bonded area", Tappi J., 4 (6):23-28 (2005).

73) Batchelor, W.J., Westerlind, B.S., Hagglund, R., and Gradin, P., "Effect of test conditions on measured loads and displacements in zero span testing", Tappi J., 5(10):3 (2006).

74) Kontturi E., Vuorinen T."Fibre surface and strength of a fibre network" Holzforschung (60): 691–693, (2006)

75) Requirements for paper manufacturing
www.celso-foelkel.com.br-www.eucalyptus.com.br-
www.abtcp.org.br (2007)

76) Gurnagul N., Page D. H. "The difference between dry and rewetted zero-span tensile strength of paper". Tappi J. 12: 164 - 167 (1989).

77) Wathen R. and other "Fiber strength and zero span strength statistics some-considerations" Nordic Pulp and Paper Research Journal 21 (2):193-201 (2006)

78) Khantayanuwong S. "Effects of Beating and Recycling on Strength of Pulp Fibers and Paper" Department of Forest Products, Faculty of Forestry, Kasetsart University, Bangkok , Thailand (2002)

79) Agarwal N., Gustafson R. "Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength" Tappi J. 78(1): 97 -100 (1995).

80) www3.uji.es/~mateu/practica2-IS12.pdf (página3)

81) www.cienciaytrabajo.cl/pdfs/23/pagina%2039.pdf

82) Batchelor, W.J., Kibblewhite, R.P., and He, J., "A new method for measuring RBA applied to the Page equation for the tensile strength of paper", International Paper Physics conference, Batchelor, W.J., Ed., Appita, p 107-113 (2007).

83) l'Anson S.J., Sampson W.W. "Competing Weibull and stress-transfer influences on the specific tensile strength of a bonded fibrous network" Composites Science and Technology 67: 1650–1658 (2007).

84) Sun B. C-H. "Paper Tensile properties as determined by fibre origin in the coniferous wood matrix" Ph. D. Thesis, University of British, USA (1970).

85) Scallan, A.M.; Grignon, J. "The effect of cations on pulp and paper properties" Svensk Papperstidning, N°2 :40-46 (1979).

86) Page, D. H.; Seth, R. S.; De Grace, J. H. "The elastic modulus of paper. (1). Controlling mechanisms" Tappi 62, no. 9: 99-102 (1979).

87) Mohlin, U.B., Dahlbom, J. and Hornatowska, J. "Fiber deformation and sheet strength", Tappi J. 79 (6): 105-111 (1996).

88) Seth, R. S.; Chan, B.K. "Measuring fiber strength of papermaking pulps", Tappi J. 82 (11): 115-120 (1999).