

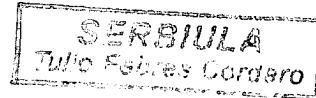
**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES Y AMBIENTALES
CENTRO DE ESTUDIOS FORESTALES Y AMBIENTALES DE POSTGRADO**

**EFFECTO DE LAS XILANAS EN LA REFINABILIDAD Y
PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE PULPA KRAFT DE**

EUCALYPTUS spp.

www.bdigital.ula.ve

Ing. For. Eyra M. Albarrán M.



Mérida – Venezuela.

2007

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES Y AMBIENTALES
CENTRO DE ESTUDIOS FORESTALES Y AMBIENTALES DE POSTGRADO**

**EFFECTO DE LAS XILANAS EN LA REFINABILIDAD Y
PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE PULPA KRAFT DE**

EUCALYPTUS spp.

www.bdigital.ula.ve

Ing. For. Eyra M. Albarrán M.

TUTORES:

Prof. Gladys Mogollón MSc.

Prof. Jorge L. Colodette PhD.

**Trabajo presentado como requisito parcial para optar al grado de Magíster
Scientiae en Tecnología de Productos Forestales.**

Mérida – Venezuela.

2007

**Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)**

INDICE GENERAL

	Pag
Dedicatoria.....	1
Agradecimiento.....	2
Resumen.....	3
Abstract.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. OBJETIVOS.....	9
2.1. Objetivo General.....	9
2.2. Objetivos Específicos.....	9
3. REVISION DE LITERATURA.....	10
3.1. Las Hemicelulosas.....	10
3.2. Participaciones de las hemicelulosas en la resistencia del papel.....	14
3.3. Xilana de latifoliadas – Estructura Química.....	16
3.4. Efectos de las propiedades de maderas de latifoliadas sobre las propiedades del papel kraft.....	18
3.4.1 Flexibilidad de las fibras.....	18
3.4.2 Longitud y resistencia de las fibras.....	19
3.4.3 Tasa de crecimiento.....	20
3.4.4 Gravedad específica.....	20
3.4.5 Proporciones de tejido celular.....	20
3.4.6 Propiedades químicas de la madera.....	21
3.4.7 Prensa de secado.....	23
3.5. Refino.....	24
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
4.1. Espacio físico.....	27
4.2. Matéria prima.....	27

4.3. Materiales.....	27
4.4. Reactivos.....	28
4.5. Equipos.....	28
4.6. Metodología.....	30
4.6.1 Procedimientos analíticos.....	30
4.6.2. Readsorción de xilana sobre la pulpa blanqueada.....	30
4.6.3. Refino y Pruebas Físico-mecánicas de las pulpas.....	31
5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	35
5.1. Análisis de la Optimización de las Variables del Proceso ALCASOLVE.....	35
5.2. Caracterización de la pulpa tratada con NaOH.....	37
5.3. Caracterización de las propiedades fisico-mecánicas de las pulpas.....	37
5.3.1. Índice de tracción.....	38
5.3.2. Índice de estallido.....	38
5.3.3. Índice de rasgado.....	41
5.3.4. Elongación.....	41
5.3.5. Porosidad.....	43
5.3.6. Energía de deformación.....	43
5.3.7. Módulo de elasticidad específico.....	46
5.3.8. Peso Específico Aparente y Volumen Específico Aparente.....	46
5.3.9. Blancura.....	49
	47
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	50
6.1. Conclusiones.....	50
6.2. Recomendaciones.....	51
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
8. ANEXOS.....	55

LISTA DE GRAFICOS.

Grafico	Descripción	Pag.
1	Segmento de la O-acetil-4-O-metilglucoronoxilana de latifoliadas.....	17
2	Segmento de la arabino-4-O-metilglucoronoxilana de coníferas.....	18
3	Relación Solubilidad vs. Concentración de NaOH.....	36
4	Optimización del proceso ALCASOLVE en relación a la solubilidad de hemicelulosas.....	36
5	Índice de tracción con respecto a diferentes niveles de refino.....	40
6	Índice de estallido con respecto a diferentes niveles de refino.....	40
7	Índice de rasgado con respecto a diferentes niveles de refino.....	42
8	Elongación con respecto a diferentes niveles de refino	42
9	Porosidad con respecto a diferentes niveles de refino	45

10	Energia de Deformación con respecto a diferentes niveles de refino.....	45
11	Módulo de elasticidad específico con respecto a diferentes niveles de refino	47
12	Peso específico aparente con respecto a diferentes niveles de refino.....	47
13	Volumen específico aparente con respecto a diferentes niveles de refino	48
14	Blancura con respecto a diferentes niveles de refino	49

www.bdigital.ula.ve

LISTA DE CUADROS

Cuadro	Descripción	Pag.
1	Influencia de las propiedades químicas de la madera sobre las propiedades de la pulpa.....	21
2	Procedimientos adoptados para análisis de la pulpa.....	30
3	Procedimientos utilizados en las pruebas fisico-mecánicas y ópticos de la pulpa.....	33
4	Viscosidad de las pulpas tratadas bajo el proceso ALCASOLVE.....	37

www.bdigital.ula.ve

DEDICATORIA

La culminación de este trabajo lo consagro primeramente a Dios Todopoderoso y a la Santísima Virgen por darme su bendición, sabiduría y fortaleza incondicional para alcanzar tan anhelado sueño.

www.bdigital.ula.ve

A mis padres, Epifanio y Hermelinda, por creer en mi sueño y brindarme su apoyo no solo económico sino también sus muy acertados consejos.

AGRADECIMIENTOS

Es mi deseo expresar en primer lugar y de forma muy especial mi admiración y agradecimiento a la Profesora Gladys Mogollón, destacando su gran labor como tutora de esta tesis, quien con su participación activa, amplio conocimiento y apoyo ha hecho posible la culminación de mi trabajo.

A la ilustre Universidad de los Andes y al Centro de Estudios Forestales y Ambientales de Postgrado por darme la oportunidad de continuar realizando estudios que permitan mi progreso como profesional

Al Profesor Jorge Luiz Colodette por su valiosa ayuda y colaboración tanto en mi estadía en Brasil como en los aportes de sus conocimientos teórico-prácticos para la ejecución del trabajo experimental

Al Laboratorio de Celulosa y Papel de la Universidad Federal de Viçosa-Brasil y a todo su personal por el apoyo brindado durante el tiempo de realización de la parte experimental de mi trabajo de grado

Al Profesor Argenis Mora por su valiosa asesoría y dedicación en la corrección de este trabajo

Al CDCHT (Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico) y al FONACIT (Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Investigación) por su apoyo financiero brindado para la culminación de esta tesis

A todas aquellas personas que de manera directa o indirecta contribuyeron para la realización de este trabajo

GRACIAS

RESUMEN

Este estudio surge de la necesidad de producir papeles de imprimir y escribir cada vez con mayores valores de resistencia fisico-mecánicas y precisamente 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 las xilanas en la refinabilidad y propiedades fisico-mecánicas de pulpas kraft de eucalipto a través del análisis de cantidad porcentual de extractivo en NaOH a 5 % de concentración y su posterior adsorción en la pulpa. El trabajo fue iniciado con la preparación y caracterización fisico-química de la pulpa blanqueada de eucalipto. Se determinó el contenido de xilana en la pulpa blanqueada, viscosidad y blancura. Posteriormente se llevó a cabo la optimización de las variables del proceso ALCASOLVE (solvente alcalino-NaOH) para extracción de xilanas de la pulpa blanqueada. En esta etapa, se realizaron las pruebas correspondientes para optimizar las variables: temperatura (15, 20 y 25 °C), tiempo de reacción (15, 30 y 60 min) y concentración de NaOH (20, 30 y 40 g/l de NaOH), dichas condiciones fueron tomadas ya que permiten una mayor tasa de remoción de hemicelulosas de la pulpa en estadio CCE (Cold Cuastic Extraction). Una vez encontradas tales condiciones, se procedió a realizar el análisis para la caracterización de la pulpa tratada con NaOH, que consistió en cuantificación de xilanas, viscosidad, blancura y pruebas de propiedades fisico-mecánicas de la pulpa. Finalmente, se llevó a cabo la readsorción de hemicelulosa sobre las fibras de la pulpa blanqueada de la siguiente manera: para el tratamiento de xilanas por incubación y la suspensión de pulpa, fueron tratadas a 50 °C en un agitador de laboratorio. Luego la xilana fue añadida a la suspensión de pulpa e incubada a 50°C por 2 horas. La pulpa fue recuperada

en un filtro. La xilana no adsorbida fue cuantificada por el método de solubilidad en NaOH 5%. La pulpa tratada con la solución de xilana fue sometida a refino y luego se elaboraron las hojas para posteriormente aplicarle las pruebas físicas. Este estudio permitió demostrar que la adición de hemicelulosas (xilana) sobre la pulpa blanqueada incrementa las propiedades de resistencia del papel.

www.bdigital.ula.ve

ABSTRACT

This study arises from the need to produce papers of physicist - mechanics to print and to write every time with major values of resistance and precisely the hemicelulosas are the principal causes of superficial effects of links interfibers which are a determinant factor in the increase of such properties. It was evaluated the effect Physicist - mechanics of fleshes of the xilanas in the refine and properties kraft of eucalyptus across the analysis of percentage quantity of extracts in NaOH to 5% of concentration and its posterior adsorption in the flesh. The work was initiated by the preparation and characterization physicist - chemistry of the whitened flesh of eucalyptus. It was determinated the content of xilanas in the whitened flesh, viscosity and whiteness. Later there was carried out the optimization of the variables of the process ALCASOLVE (alkaline solvent-NaOH) for extraction of xilanas of the whitened flesh. In this stage, the corresponding tests were realized to optimize the variables: temperature (15, 20 and 25 °C), time of reaction (15, 30 and 60 min) and NaOH's concentration (20, 30 and 40 g/l of NaOH), the above mentioned conditions were taken since they allow a major rate of removal of hemicelulosas of the flesh in stadium CCE (Cold Cuastic Extraction). Once found such conditions, it was proceeded to realize the analysis for the characterization of the flesh treated with NaOH, which consisted of quantification of xilanas, viscosity, whiteness and tests of properties physicist - mechanics of the flesh. Finally, the readsorption was carried out of hemicelulosa on the fibers of the whitened flesh of the following way: for the treatment of xilanas for incubation and the suspension of flesh, they were treated to 50 °C in a laboratory agitator. Then the xilana was added to the suspension of flesh and incubated to 50°C for 2 hours. The flesh was recovered in a filter.

The xilana not adsorbida was quantified by the method of solubility in NaOH 5 %. The flesh treated with the solution of xilana was submitted to be refined and then the sheets were elaborated later to apply the physical tests to it. This study allowed to demonstrate that the addition of hemicelulosas (xilana) on the whitened flesh increases the properties of resistance of the paper.

www.bdigital.ula.ve

1. INTRODUCCIÓN

Considerando la creciente demanda de madera empleada en las fábricas, se han realizado estudios que permiten incrementar la variedad de especies maderables a ser usadas en la fabricación de pulpa y papel. Como consecuencia de estos estudios, se ha encontrado que principalmente el *Eucalyptus spp* pasó a ser visto como fuente potencial de materia prima para el sector de producción de pulpa y papel, en razón de su rápido crecimiento y su gran adaptabilidad a las condiciones edafoclimáticas. Otro factor relevante es el reconocimiento en medio celulósico-papelerío de que las fibras de eucalipto poseen características peculiares que contribuyen de forma favorable con parámetros de calidad de determinados tipos de papeles, tales como los de imprimir, los de escribir y los de tipo "tissue". Es por ello que su procesamiento más adecuado es el pulpeo kraft; el cual es el proceso químico de pulpificación más empleado mundialmente, principalmente en razón de la mejor calidad de su pulpa, comparada a otros procesos químicos, y por eso es utilizado para la producción de pulpa celulósica de origen química a nivel mundial.

Bajo este contexto, también se han realizado estudios que permitan determinar los efectos de las hemicelulosas en la fabricación de pulpa y papel; debido a que los efectos de enlaces de las fibras para formación de papeles son altamente dependientes de propiedades superficiales de las fibras, que muchas veces dependen de la composición de sus constituyentes químicos. Por lo tanto, variaciones de estos constituyentes pueden modificar completamente el comportamiento de una determinada pulpa y direccionarla para una nueva utilización o mejor aplicación. Dentro de estos constituyentes se destacan

las hemicelulosas como principales causadoras de efectos superficiales de enlaces interfibra, además de proveer un auxilio en los procesos de hinchamiento de las fibras y refino de la pulpa. Por muchas veces han sido citadas como constituyentes limitantes a las propiedades fisico-mecánicas de la pulpa, siendo un parámetro que determina indirectamente mayores producciones por el mayor desenvolvimiento de velocidad en máquinas formadoras de papeles. Dentro de las hemicelulosas, las xilanias se encuentran generalmente en mayores proporciones en las pulpas de latifoliadas, siendo función directa del sistema y proceso operacional de deslignificación de la madera. El análisis más común que se conoce, y que tiene una alta correlación con la cantidad de xilanias y hemicelulosas de un modo general en la pulpa, es la solubilidad en NaOH a 5 % de concentración.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto de las xilanias en la refinabilidad y propiedades fisico-mecánicas de pulpa Kraft de *Eucalyptus Spp.* en función de su contenido, a través del análisis de cantidad porcentual de extractivo en NaOH a 5 % de concentración y su posterior adsorción en la pulpa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Evaluar el efecto de las xilanás en la refinabilidad y propiedades fisico-mecánicas de la pulpa kraft de *eucalyptus spp.*

2.2. Objetivos Específicos

- Optimizar las condiciones apropiadas del proceso ALCASOLVE (solvente alcalino-NaOH) para extracción de xilanás de la pulpa blanqueada de eucalipto.
- Caracterizar la pulpa tratada con el proceso ALCASOLVE.
- Mejorar la calidad de la pulpa celulósica para la fabricación de papel de imprimir y escribir, a través de la readsorción de hemicelulosas (xilanás) sobre las fibras de celulosa blanqueada.

3. REVISIÓN DE LITERATURA

3.1 Las Hemicelulosas:

Las poliosas o hemicelulosas son heteropolisacáridos de alta masa molecular, que se encuentran constituidos por diferentes unidades de monosacáridos: pentosas, hexosas y ácidos urónicos, enlazados entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas. Pueden ser clasificadas como pentosanos y hexosanos, aunque también se clasifican en dependencia de su origen, su composición estructural y solubilidad en álcalis Tanner y Loewus (1981).

Las maderas están conformadas por azúcares neutros de seis átomos de carbono: glucosa, manosa, galactosa y de cinco átomos de carbono: la xilosa y arabinosa. Algunas poliosas contienen adicionalmente ácido urónico. Se pueden encontrar los mananos, glucomananos, glucanos, xiloglucanos, ramnogalactouronanos, y en los xilanos encontramos los arabinoxilanos y O-acetil-4-O-metilglucuronoxilano Tanner y Loewus (1981). Las hemicelulosas se encuentran asociadas con la celulosa mediante fuertes interacciones polisacárido-polisacárido. El contenido de poliosas varía radialmente en la madera aumentando hacia el centro y variado en su composición de azúcares Fengel (1984). El tipo y contenido de hemicelulosas presentes en la madera varía con la especie, la edad, parte del árbol, y en muchas especies su regularidad está relacionada con criterios taxonómicos.

Las hemicelulosas de las coníferas no son las mismas que las de latifoliadas, siendo las de las coníferas más complejas. Diferencias existen también entre las hemicelulosas del tronco, de las ramas, de las raíces y de la corteza del propio árbol, así como diferencias en cuanto a contenido y composición entre la madera de compresión, tensión y normal.

En las maderas de fibra corta o latifoliadas, sólo pueden separarse dos tipos de hemicelulosa en cantidades significativas y por extracción alcalina directamente de la madera, ellas son los xilanos y los arabinogalactanos Sjöstrom 1981. En las latifoliadas puede encontrarse el O-acetil-4-O-metilglucuroxilano que son las más abundantes, cantidades de glucomananos, entre 1-3% de arabinogalactano, y aparecen glucanos entre 0-3% con enlaces B 1-3 Guardiola.y Amparo (1995). También en su trabajo Guardiola y Amparo exponen que las hemicelulosas son importantes en la madera y su localización cobra singular significación, pues todas las células contienen de 50 – 60% de carbohidratos a excepción de las células del parénquima de las latifoliadas que pueden llegar a poseer hasta 80% de O-acetil-4-O-metilglucuroxilano. Se conoce que las hemicelulosas se encuentran a lo largo de toda la pared celular, desde la lámina media, hasta la capa S₃ de la pared secundaria.

La función de las hemicelulosas en la madera parece ser de intermediario entre la celulosa y la lignina, tal vez facilitando la incrustación de las microfibrillas. Probablemente no exista enlace químico alguno entre las hemicelulosas y la celulosa, más suficiente adhesión mutua que es fortalecida por los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Walls. Fuller (1996).

Las hemicelulosas son importantes en la fabricación de pulpa ya que aumenta su rendimiento y aumentan la resistencia del papel. Algunas, como los arabinogalactanos después de separados pueden constituir un subproducto de la fabricación de celulosa, y ser utilizadas como tensoactivo en la industria de tintas Guardiola y Amparo (1995).

Es de mucha utilidad relatar los mecanismos que intervienen en las propiedades de resistencia de la celulosa. Diferencias entre los trabajos de adhesión y cohesión de las fibras no han sido consistentemente enunciadas en literatura.Por esto se hace necesario discutir un poco sobre estos mecanismos, a fin de un mejor entendimiento de los fenómenos de resistencia de la

celulosa. A continuación, se sigue el discernimiento de ligaciones de las fibras de Clark (1978). Si una superficie de dos substancias afines son coladas juntas sin la presencia de otra substancia para ligarlas, se dice que ellas están en cohesión. Entretanto, si dos superficies sin afinidad son coladas juntas, o si dos superficies son coladas juntas con la ayuda de una tercera substancia, un adhesivo, se dice que ellas están en adhesión.

Ligaciones por Adhesión:

Se sabe desde hace mucho tiempo que el refino providencia una elevación de la resistencia de la celulosa. Entretanto, se creía antiguamente que esto sería causa de formación de un hidrato químico entre el agua y la superficie de las fibras, y que esto progresaba con el aumento del refino. Este concepto apareció para dar una explicación racional para los fenómenos de ligaciones de las fibras, y tuvo un efecto adicional que dio esperanza de encontrarse un agente químico que pudiese promover la hidratación de la celulosa durante el refino, o mejor aún, un aditivo que pudiese tomar el lugar del refino. Colocándose el aditivo se debería reducir una cantidad apreciable de energía de refino y costos para la preparación de la pulpa, los cuales pueden requerir 1000 Kwh. o más por tonelada de pulpa refinada.

Desde el inicio del siglo se ha aceptado que, pulpas bien refinadas retienen un poco más de agua que pulpas no refinadas, cuando son acondicionadas a una misma temperatura y unidad atmosférica. Este concepto existía y confirmaba la hipótesis de la celulosa hidratada. El concepto “cayó por tierra”, cuando algunos fabricantes de papel pasaron a utilizar parte de celulosa refinada en lugar de agua junto a celulosa no refinada. No observaron aumentos substanciales en las características de resistencias del papel.

El fenómeno de mayor absorción de agua por la pulpa refinada es ahora más fácilmente extendido por el hecho que, el refino “abre” una gran parte de la estructura interna de las fibras, las cuales hábilmente absorben moléculas de agua. El aumento de la resistencia de la celulosa se da, en la mayor parte, por el aumento de las superficies de contacto de las fibras refinadas. Las fibras se achatan, se desfibrilan y se rompen, aumentando sus puntos de contacto y áreas superficiales, y favorecen la penetración de agua.

Ligaciones por Cohesión:

Debido a que los testes de resistencia del papel son realizados con el papel seco en la mayor parte de las veces, y son así mismos utilizados, debemos saber lo que ocurre con las fibras cuando se produce el secado de las mismas en forma de hojas. Suponiendo una microfibrilla con una película de agua entre ella y la superficie de la fibra, las fuerzas de unión de éstas se da por enlaces de hidrógeno y son causadas por la atracción polar de las moléculas de agua y por los grupos hidroxílicos cubiertos por toda la superficie de las fibras. Una molécula apolar o un líquido hidrofóbico, sería incapaz de ejercer alguna atracción entre las superficies. De esta forma, si el agua de una hoja de papel húmedo (recién formado) fuera congelada y sublimada como vapor por debajo de su punto de fusión, las ligaciones entre las superficies de las fibras no ocurrirían.

Teóricamente 10 a 20 % del área de las fibras parecen estar en contacto. Entretanto, estas áreas colocadas en un mismo plano no están completamente ligadas. Se estima que 0,5 a 2 % de todos los grupos hidroxílicos presentes sobre la superficie inter-fibra del papel estén envueltos en las ligaciones. Esta observación tiene un fuerte soporte en el hecho que, presiones repetidas en hojas de testes (secas al aire) entre papel mata borrón, disminuye su volumen específico y

opacidad, más difícilmente alteran su resistencia. Por otro lado, se disminuye el volumen específico de una dada hoja de prueba, recién formada, a través de presiones igualmente controladas, se aumenta la resistencia de ésta por el hecho de que los elementos fibrilares serán colocados en contacto antes que el agua sea removida.

3.2 Participaciones de las Hemicelulosas en la Resistencia del Papel:

Las hemicelulosas ayudan en las ligaciones de las fibras, no solamente por estar presentes en sus superficies y proporcionarles una mayor disponibilidad de enlaces de puentes de hidrógeno, sino también por atraer agua hacia el interior de las fibras y de este modo proporcionarles un ablandamiento de la estructura fibrilar. De esta forma, el agua circunda los cristalitos de las fibras naturales y proporciona zonas de fragilidad que vuelven las fibras más susceptibles a grietas y fibrilaciones durante el refino. Las grietas no solamente reducen grandemente la rigidez de las fibras, sino que también permiten la entrada de moléculas adicionales de agua que se adhieren a la superficie interna recientemente expuesta. Esto promueve un incremento en la flexibilidad o compatibilidad húmeda de las fibras, y un aumento en las ligaciones superficiales y de este modo en la densidad del papel.

La presencia de lignina en las fibras conserva las fibrillas “cementadas”, impidiendo desfibrilaciones. Por lo tanto, la extracción de lignina de las fibras, llevándolas a bajo contenido residual por cocimiento o blanqueamiento, aumenta la compatibilidad de ligaciones inter-fibras por mayores desfibrilaciones. Sin embargo, si el proceso de extracción es llevado a extremos, una gran proporción de hemicelulosas será removida con la lignina, y la cohesión de la pulpa será disminuida.

Pruebas usualmente hechas para la determinación de la viscosidad y contenido de hemicelulosas en la pulpa, son claramente dirigidas para la constitución interna del cuerpo de las fibras. Esto incluye sus capas superficiales, las cuales son las principales responsables de la cohesión de las fibras, a pesar de que constituyen una pequeña parte del peso total de la misma. Otro factor complicado es la distribución de las hemicelulosas. Las hemicelulosas parecen estar más presentes en las paredes externas de las fibras de la madera de latifoliadas, y en gran proporción en el lado interno de las fibras de madera de coníferas. Esta distribución puede ser alterada durante el pulpeo, llevando a una mayor cantidad de hemicelulosas para el lado externo de las fibras en pulpeo al sulfito, y una distribución uniforme en el interior de las paredes de las fibras para el proceso al sulfato (verificado en maderas de coníferas); ya que las ligaciones de las fibras son hechas predominantemente con sus superficies y solamente indirectamente con su interior, la composición química y la viscosidad de la pulpa son “guías poco reales del rendimiento” de la misma en la fabricación del papel.

Las cadenas de hemicelulosas son más cortas que las de celulosas. Su presencia en la superficie de las fibras, estando en agua, sirve para aumentar la concentración de la solución parcial de las moléculas, y por tanto aumentar la cohesividad intrínseca de las superficies adyacentes. Algunas hemicelulosas poseen configuraciones diferentes de la celulosa en sus grupos H y OH, conteniendo grupos carboxilo (COOH), siendo bastante desordenado. Por tanto, si alguna de estas unidades están presentes entre las cadenas de celulosa o incorporadas a lo largo de la estructura molecular de las cadenas, ellas pueden efectivamente ligarse entre sí o entre cadenas vecinas. La presencia de hemicelulosas puede por lo tanto constituirse de zonas amorfas en áreas adyacentes o paredes de las fibras, favoreciendo zonas de debilitamiento. También las hemicelulosas poseen grupos polares que atraen el agua. Zonas débiles hacen las fibras más

susceptibles a fibrilaciones internas y externas cuando son sometidas a tratamientos mecánicos. Por esta razón, las fibras que contienen más hemicelulosas son más fácilmente refinadas que otras Clark (1978).

Pettersson y Rydholm (1961) analizaron los licores de cocimiento de pulpas al sulfito y al sulfato de betula en cuanto a la composición de los carbohidratos, lo que les permitió enunciar que: Para pulpas no blanqueadas de rendimiento de 70 y 50 %, la composición de los carbohidratos es prácticamente constante, con cerca de 0,5 % de manosa y 26 % de xilosa en las pulpas kraft, y 4 y 17 % respectivamente en las pulpas al sulfito; las pulpas kraft demostraron ser más difíciles de ser refinadas; sin embargo, tuvieron mejores propiedades de resistencias; el grado de polimerización de la hemicelulosa kraft fue dos veces mayor que hemicelulosas al sulfito. A pesar de esto, los autores prefieren dar más importancia al contenido de alfa-celulosa en la pulpa como factor más decisivo en la resistencia del papel.

Meier (1962), estudiando las hemicelulosas obtenidas de pulpa kraft y al sulfato ácido de betula y abeto, confirmó los resultados obtenidos por Pettersson y Rydholm, mientras que obtuvo menor grado de polimerización medio para pulpas al sulfato ácido. De las hemicelulosas encontró que, los grados de polimerización de las xilanás, bajo condiciones ácidas, fueron en todos los casos estudiados menores que en condiciones alcalinas.

3.3 Xilana de Latifoliadas – Estructura Química:

La mayor hemicelulosa presente en maderas duras (latifoliadas) es el acetilglucoronoxilana, más correctamente referida como O-acetyl-(4-O-metilglucorono)xilana Timell (1964). La base de este polisacárido consiste de aproximadamente 150 β -(1→4)-enlazados residuo xilopiranosil. La cadena de xilanás presenta en intervalos irregulares grupos de ácido 4-O-metilglucorónico

conectados a unidades de xilosa, a través de enlaces glucosídico α (1 \rightarrow 2). Muchos de los grupos hidroxilos de los carbonos C₂ y C₃ de las unidades de xilosa son sustituidos por grupos O-acetil.

El gráfico 1, muestra un segmento de la O-acetil-4-O metilglucoronoxilana de latifoliadas.

La mayoría de las xilaninas aisladas de latifoliadas poseen una proporción media de diez unidades de xilosa para una de ácido glucorónico, esto es, en promedio, cada diez unidades de xilosa están unida a un grupo glucorónico. La proporción entre xilosa y grupo acetil está, en promedio, entre 1,0:0,5 y 1,0:0,6. El grado medio de polimerización del esqueleto de xilaninas se sitúa, para latifoliadas, entre 100 y 200, dependiendo de la especie de la madera y del modo de aislamiento.

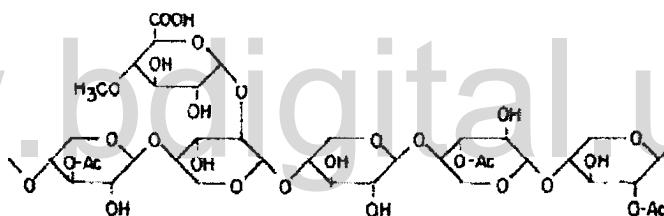


Gráfico 1. Segmento de la O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana de latifoliadas

Las xilaninas de coníferas difieren de las de latifoliadas por la ausencia de grupos acetila y por la presencia de unidades de arabinofuranosa conectados al esqueleto de xilaninas por el enlace glucosídico α (1-3). El gráfico 2, muestra un segmento de la arabino-4-O metilglucuronoxilana de coníferas.

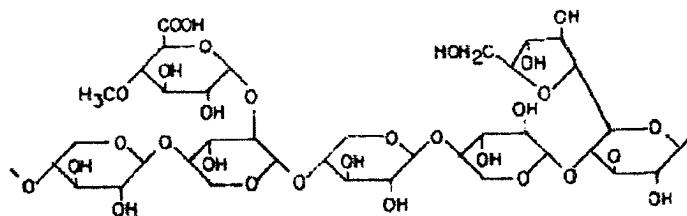


Gráfico 2. Segmento de la arabino-4-O-metilglucuronoxilana de coníferas

En promedio, las xilanas de coníferas poseen una proporción de cinco a seis unidades de xilosa para una de ácido glucorónico y de seis a diez unidades de xilosa para una de arabinosa.

El grado promedio de polimerización del esqueleto de xilanas se sitúa, para coníferas, entre 70 y 130.

3.4 Efectos de las propiedades de maderas de latifoliadas sobre las propiedades del papel kraft:

Amidon (1981) plantea que los efectos de la madera y las propiedades de las fibras sobre las propiedades de la pulpa pueden ser analizados desde el punto de vista de concepto de uso en el conocimiento del desarrollo de las propiedades de resistencia de la pulpa.

3.4.1. Flexibilidad de las fibras:

De acuerdo a Buijtenen (1969), el estado de la flexibilidad de las fibras es la clave para la calidad de la pulpa química. La flexibilidad de las fibras influencia el número de enlaces interfibras porque fibras más flexibles tienen mayor contacto interfibra. En general, un aumento de enlaces resulta en un aumento de las propiedades de resistencia, aunque bajo ciertas condiciones, tales como alta densidad de la hoja, resistencia al rasgado pueden disminuir con el incremento de enlaces Dinwoodie (1965).

Muchas medidas han sido propuestas para estimar la flexibilidad de las fibras, las cuales requieren tiempo en trabajos microscópicos. El uso de maderas de latifoliadas tropicales han sido estudiadas por Ferreira (1965), con énfasis sobre el coeficiente de flexibilidad (diámetro del lumen dividido entre el diámetro externo de la fibra), comúnmente usado por investigadores Europeos. En su estudio, Ferreira analizó la correlación negativa (-0,68) en gravedad específica que fue encontrada para este coeficiente de flexibilidad de las fibras. La correlación similar (-0,88) fue señalada por Mottet (1962) entre gravedad específica y el coeficiente de flexibilidad, el cual fue medido de la misma manera que el coeficiente de flexibilidad de Ferreira; quien también señaló la correlación entre la longitud de la fibra y la gravedad específica.

La longitud de las fibras y la gravedad específica tienen correlación con el espesor de la pared celular y el diámetro del lumen, ambos son comúnmente incluidos en medición de flexibilidad de las fibras. Sin embargo, aunque la flexibilidad de las fibras puede ser la clave para las propiedades de la pulpa, está correlacionado con las propiedades de la madera más fácilmente medibles, longitud de las fibras y gravedad específica.

3.4.2 Longitud y resistencia de las fibras:

La longitud y resistencia de las fibras no son independientes de la flexibilidad de las fibras. Correlaciones entre la longitud de la fibra y las propiedades de la madera han sido señaladas, y resistencia de la fibra puede ser correlacionada con el espesor de la pared celular (Dinwoodie 1965), lo cual es incluido en muchas de las fórmulas para estimar flexibilidad de las fibras. La importancia de la longitud y resistencia de la fibra es función del nivel de enlace (lo cual es afectado por flexibilidad de la fibra). Además, la resistencia y la rigidez de la fibra son también función del pulpeo y condiciones de batido (Helle 1963). En la mayoría de estudios usando

condiciones normales de pulpeo y elaboración del papel, se ha encontrado que la longitud de las fibras tiene una alta correlación positiva con la resistencia al rasgado.

3.4.3 Tasa de crecimiento:

La falta de una consistente relación entre la tasa de crecimiento y las propiedades de la pulpa, se ha venido suscitado, así como el efecto de la tasa de crecimiento sobre las propiedades de maderas de latifoliadas es variable Einspahr (1976).

3.4.4 Gravedad específica:

Siete consecuencias generales de aumento de gravedad específica en latifoliadas y coníferas son listadas a continuación por Buijtenen (1969): alto factor de ragado, baja resistencia a la tensión, baja resistencia al estallido, baja imprimabilidad, baja resistencia al doblez, baja densidad aparente (incremento bulk), y alta resistencia al batido. Estas consecuencias de aumento de gravedad específica son atribuidas a los efectos indirectos, particularmente sobre la flexibilidad de las fibras, de los factores que determinan la gravedad específica. Cambios en el radio del espesor de la pared hacia el lumen celular, lo cual origina cambios en flexibilidad de la fibra Mottet (1965), pueden ser debido a la correlación entre el espesor de la pared celular y gravedad específica Dadswell (1959) o a la correlación entre gravedad específica y dimensiones del lumen celular de la fibra Aung (1962).

La gravedad específica y el rendimiento de un volumen dado de madera son directamente correlacionados, pero Buijtenen (1969) duda que la gravedad específica tenga un efecto sobre el rendimiento en porcentaje de madera.

3.4.5 Proporciones de tejido celular:

Amidon (1981) encontró que proporciones de vasos y número de vasos por mm^2 tienen una alta correlación negativa con el rendimiento de la pulpa y propiedades de resistencia del papel; y

Ogata (1978) encontró que un alto contenido de vasos incrementa la densidad del papel y disminuyen las propiedades de resistencia. Por otra parte Horn (1978) encontró que en gran parte, las células del parénquima, son perjudiciales para la resistencia al estallido y a la tensión.

3.4.6 Propiedades químicas de la madera:

Las conclusiones generales del reporte de la TAPPI Forest Biology subcommittee N° 2, las cuales resumidas por Buijtenen (1969), son presentadas en el cuadro 1. Estas conclusiones se pueden extender para estudios de los efectos de pulpeo sobre los polisacáridos de los que se fabrican hemicelulosas. Desde el descubrimiento general respecto a los efectos de la lignina y celulosa presentado en la tabla 1 no ha habido cambios por estudios recientes.

Cuadro 1. Influencia de las propiedades químicas de la madera sobre las propiedades de la pulpa.

Constituyente en madera	Efecto sobre las propiedades de la pulpa
Lignina	Correlacionado positivamente con el rendimiento de la pulpa y resistencia de las fibras
Holocelulosa	Débilmente y positivamente correlacionado con rendimiento de la pulpa
Alpha celulosa	Positivamente correlacionado con rendimiento de pulpa y resistencia de fibras
Hemicelulosa	Importante en enlace, hinchamiento y agente de plasticidad
1% soluble NaOH	Cuidadosamente relacionado para contenido de madera dañada
Solubles en alcohol-benceno	Negativamente correlacionado con el rendimiento de la pulpa; origina principalmente aceite en pulpas kraft
Solubles en agua caliente	Correlacionado negativamente con rendimiento de pulpa

Reacciones de hemicelulosas de birch (*Betula verrucosa L.*) durante el pulpeo kraft han sido estudiadas por Simonson (1971). La aplicación del estudio de componentes de glucomananas de hemicelulosas de birch para otros genera incertidumbre. Según Timell (1964) mostró que birch blanco (*Betula papyrifera Marsh.*) tenía un contenido de glucomanas de proporción 1:1 de glucosa a manosa residual. Esto es en comparación para muchas otras latifoliadas, donde una proporción de 1:2 fue encontrada. Las xilanás, las cuales son mayormente formadas en hemicelulosas de latifoliadas, no han sido documentadas por varios como muchas de las glucomananas. Timell también reportó que las xilanás de maple y birch blanco tienen proporción similar de xilosa para unidades de ácidos urónicos y tienen similar promedio de grado de polimerización.

En pulpeo kraft de birch, la glucomanana fue removida de la madera temprana en la cocción y rápidamente degradada Simonson (1971). En su estudio Simonson encontró que la galactosa y arabinosa fueron también removidas de la madera rápidamente, pero fueron más resistentes a la degradación, quedando un remanente en el licor de cocción y de igual manera señaló que la xilana es el mayor componente de la madera inicialmente y fue encontrado en más de un 25% de azúcar residual en la pulpa. Estudios de reacciones naturales de xilana durante el pulpeo han sido reseñados por Meller (1968).

Un descubrimiento común de muchos estudios es que una gran cantidad de xilanás se disuelve en el licor de cocción de pulpeo, un poco de las xilanás degradadas, y una porción de xilanás disueltas que quedan al final de la cocción es reabsorbida. Este patrón de actividad de xilanás puede asumir importancia comercial con el desarrollo de la técnica para incrementar el

rendimiento por manipulación del licor de cocción de pulpeo y ayudar a la reabsorción de xilanas Dillen y Noreus (1968).

Las glucomananas y arabinogalactanas (menor componente de hemicelulosas en latifoliadas) de birch son perdidas en el pulpeo y tendrán una correlación negativa con respecto al rendimiento así como tienen un pequeño efecto directo sobre las propiedades de resistencia de la pulpa. La xilana, el mayor componente de hemicelulosas en latifoliadas, dan una correlación positiva con el rendimiento de la pulpa solo si es substituida por los constituyentes de la madera (lignina, glucomanana y arabinogalactana) que son removidos en grandes proporciones durante el pulpeo. La correlación negativa entre xilana y rendimiento de la pulpa será resultado de la substitución en la madera de xilana por celulosa, la cual es más resistente a pérdidas durante el pulpeo Amidon (1981).

Un incremento en el contenido de xilana de la madera puede presentar una correlación positiva con la resistencia de la pulpa, aunque esto podrá ser una función de las condiciones de pulpeo y los constituyentes por los cuales la xilana será substituida.

3.4.7 Prensa de secado:

La prensa de secado de coníferas y latifoliadas, según lo reportado por Setterholm y Benson (1977) aseguran que se reduce relativamente la flexibilidad de fibras, considerado una clave para la alta resistencia en procesos convencionales, para conseguir un alto grado de enlaces sin refinación apreciable para un alto rendimiento de la pulpa. La importancia de esta reducción de flexibilidad de fibras es particularmente crítica para latifoliadas. Señalado por autores famosos, las fibras de latifoliadas comúnmente son menos flexibles que las fibras de coníferas. Ese efecto de la prensa de secado es grandemente beneficioso para el rendimiento de pulpa sin refinar (el cual normalmente muestra gran decrecimiento en la resistencia de la hoja) es indicativo de efecto

significante que estos procesos tienen sobre las propiedades de la madera y el papel relacionados con el secado convencional establecidos.

Incrementos en muchas propiedades de resistencia han sido documentados, así como incrementos en módulo de elasticidad y resistencia a la tensión después de la prensa de secado Yang, Mark, Eusufzai y Perkins (1979). Por otra parte, la resistencia al rasgado puede ser disminuida por la prensa de secado Setterholm y Benson (1977).

3.5 Refino:

El desenvolvimiento de algunas propiedades específicas en la fabricación del papel consiste en otro factor que de cierta forma independiente de las características iniciales de la madera y de la respectiva pulpa. Alternativas como utilización de aditivos y alteración en las variables de operación de la máquina de papel son otros medios utilizados por los papeleros para desarrollar, de forma favorable, algunas de esas propiedades. Según Ifju y McLain (1982), las propiedades de la pulpa y del papel son altamente relacionadas con los parámetros estructurales de la madera, y las relaciones entre la estructura de la madera y las propiedades del papel son altamente influenciadas por la intensidad de refino. El refino, puede ser definido como un tratamiento mecánico por medio del cual las fibras sufren modificaciones estructurales que resultan en una mejoría global de las propiedades del papel. Ese factor es uno de los parámetros operacionales más importantes en la fabricación del papel, siendo determinante de su característica final. De acuerdo con Giertz (1989), el principio básico del refino es someter las fibras a la acción de fuerzas intensamente repetitivas cuando una lámina metálica en movimiento pasa sobre otra, estacionaria.

Existen varias teorías para la explicación del comportamiento de las fibras sometidas al refino.

Algunas observaciones de literatura sobre este asunto son descritas a continuación.

Según la teoría de Strachan, citado por Neves (1986), la superficie y los poros de las fibras absorben agua, causando hinchamiento interno, que es mantenido por la estructura de la fibra. Giertz (1989) relata que el hinchamiento de la hemicelulosa interfibrilar puede ser en dos hechos que contribuye para el mecanismo de aflojamiento y lubricación de la estructura interna de las fibras. Cuando la fibra entra en colapso, la estructura de la hoja se torna más consolidada, aumentando el área de contacto interfibras y mejorando la lisura del papel.

Pires, Knan y Benazzi (1988) citan los efectos causados por el refino sobre las fibras como son: primarios, que se dividen en fibrilación interna y externa, corte de las fibras y formación de finos; y secundarios. La fibrilación interna consiste en la ruptura de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de carbohidratos (celulosa y hemicelulosas), provocando el hinchamiento de la fibra a medida que el refino evoluciona. El agua penetra dentro de la fibra por causa de otros fenómenos primarios que producen arrancamiento parcial o total de las capas más externas de las fibras, reduciendo, con esto, su rigidez Jang, Awiri y Seth (1995). Ese fenómeno es considerado de gran importancia en el refino, pues es responsable en gran parte por el aumento de las propiedades fisico-mecánicas del papel. La fibrilación externa es responsable de la desfibrilación de las microfibrillas en las capas más externas de las fibras, confiriendo a éstas mayor superficie de contacto y proporcionando mayor número de enlaces interfibras. El corte de la fibra puede ser provocado por acciones mecánicas muy drásticas, a medida que el refino avanza, al punto en que la fibra absorbe energía superior a su resistencia intrínseca, causando su rompimiento. Este efecto provoca la formación de finos. Por lo tanto, se puede decir que los finos son constituidos por las paredes primarias y secundarias que fueron destruidas al inicio del proceso, por haces de fibrillas que se liberan de las paredes de las fibras y por pedazos de fibras fragmentadas.

Según Pires, Knan y Benazzi (1988), la proporción de finos, con relación a las fibras, influye grandemente en diversos factores importantes en la calidad y formación del papel, como en el drenaje de la mesa formadora, en el número de enlaces interfibras, en la imprimabilidad del papel, entre otros. Los efectos secundarios son también de gran importancia respecto a las propiedades del papel. Un incremento en el hinchamiento de la fibra durante el refino la hace flexible, contribuyendo a un mayor colapsamiento y mejor formación de la hoja de papel, mejorando sus propiedades de resistencia.

En el sector papelero, se acostumbra medir la facilidad con que la fibra adquiere determinadas propiedades de resistencia fisico-mecánicas por la cantidad de energía consumida durante el refino.

www.bdigital.ula.ve

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Espacio Físico

La investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Celulosa y Papel de la Universidad Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

4.2. Materia Prima

En este estudio fue utilizada pulpa blanqueada de eucalipto, con estadio (PO); a la cual se le aplicó un análisis físico-químico, con el fin de determinar su constitución química como el contenido de hemicelulosa, viscosidad, blancura y también las propiedades fisico-mecánicas.

Una vez realizados estos análisis, se procedió a optimizar las variables del proceso ALCASOLVE para extracción de xilanás de la pulpa blanqueada (temperatura, tiempo de reacción y concentración de hidróxido de sodio: NaOH), seguidamente fueron realizados los análisis para caracterización de la pulpa tratada con NaOH (cuantificación de xilanás, viscosidad, blancura y propiedades fisico-mecánicas). Y finalmente se llevó a cabo la deposición de xilanás en la pulpa blanqueada.

4.3. Materiales

- Material de vidrio de laboratorio: Probeta, pipeta, bureta, erlenmeyer, tubos de ensayos, balón volumétrico, termómetro, tubos de vidrio con capacidad de 0,8 litros, vasos precipitados y frascos de penicilina.
- Bolsas de polietileno
- Bolsas de nylon
- Cronómetro

- Frascos de plástico
- Desecador
- Papel de filtro
- Filtros de 1,2 μm
- Agitador magnético
- Licuadora
- Olla de presión

4.4. Reactivos

- Hidróxido de sodio (p.a.)
- Ácido sulfúrico (p.a)
- Fenolftaleína al 0,1 %, como indicador
- Agua destilada
- Agua desionizada
- Dicromato de potasio 0,1 y 0,5 N
- Sulfato ferroso amoniacal 0,1 N
- Ferroína como indicador
- Etilenodiamina cúprica 1 M
- Xilanás

4.5. Equipos

- Centrifugadora tipo Regmed
- Formador de hojas tipo Regmed

- Estufa eléctrica
- Balanza analítica con precisión $0,0001 \pm 5 \text{ g}$
- Campana de extracción
- Agitador eléctrico
- Baño María
- Prensa tipo regmed
- Batidor tipo Regmed
- Homogenizador de laboratorio tipo Regmed
- Medidor de grado de refinación (Schopper Riegler)
- Balanza de precisión
- Agitador horizontal
- Viscosímetro Cannon-Fenske (ASTM Standard D-445)
- Molino PFI
- Micrómetro digital para espesor
- Porosímetro de Gurlley (porosidad)
- Elmendorf (rasgado)
- Mullen (estallido)
- INSTRON, modelo 4204: índice de tracción, alongamiento, energía absorbida por el cuerpo de prueba en régimen de tracción (TEA) y el módulo de elasticidad específico (MOE)
- Medidor de blancura. Elrepho (Datacolor 450 X)

4.6. Metodología

Los métodos descritos a continuación se refieren al conjunto de análisis realizados en condiciones de laboratorio, desde el análisis de la pulpa original hasta la obtención y realización de pruebas fisico-mecánicas de la pulpa tratada.

4.6.1. Procedimientos Analíticos

En el cuadro 2 se presentan los procedimientos adoptados en cada uno de los análisis realizados para las muestras de pulpa blanqueada y el respectivo número de replicas.

Cuadro 2. Procedimientos adoptados para análisis de la pulpa

Análisis	Nº Temp. °C	Nº Tiempo	Dosis NaOH	Nº Replicas	Método
Tratamiento ácido para extracción de xilanás	3	3	3	2	ALCASOLVE
Cuantificación de xilanás	1	1	3	2	Solubilidad de pulpa en NaOH al 5%
Viscosidad	1	1	—	2	TAPPI T 230 om-82
Blancura	1	1	—	2	TAPPI T 525 om-86

4.6.2 Readsorción de xilana sobre la pulpa blanqueada

Esta etapa del trabajo se llevó a cabo empleando 200 gr a.s. de pulpa, la cual fue colocada en el desintegrador Regmed a 30.000 revoluciones (5 minutos), añadiéndose agua destilada a 50°C,

para una consistencia de 2,5%. Una vez transcurrido el tiempo en el desintegrador, fue añadido 50 gr a.s.de xilana a la suspensión de pulpa y colocados en baño maría a 50°C durante dos horas. Luego de transcurrido el tiempo se procedió a filtrar y lavar con agua destilada fría el residuo retenido en el filtro. Finalmente se procedió a cuantificar la xilana por el método de la solubilidad en NaOH al 5%.

4. 6.3 Refino y Pruebas Físico-mecánicas de las pulpas

Para refino y pruebas fisico-mecánicas fueron seleccionadas las siguientes pulpas:

- Muestra A = Pulpa referencia, es decir, la pulpa sin tratar con NaOH
- Muestra B = Pulpa tratada a 20 g/l de NaOH
- Muestra C = Pulpa Tratada a 30 g/l de NaOH
- Muestra D = Pulpa tratada a 40 g/l de NaOH
- Muestra E = Pulpa con readsorción de xilanias

Una vez realizada la optimización de las variables del proceso ALCASOLVE para extracción de xilanias de la pulpa blanqueada, se procedió a realizar las curvas de refino considerando los siguientes niveles de revoluciones del molino para el desarrollo de las propiedades de las pulpas:

- Muestra A = 0, 1000, 2000 y 3000 rpm.
- Muestra B = 0, 1000, 2000 y 4000 rpm.
- Muestra C = 0, 1750, 2750 y 4250 rpm.
- Muestra D = 0, 2500, 4000 y 5500 rpm.
- Muestra E = 0, 1000, 2000 y 3000 rpm.

El refino de la pulpa blanqueada fue realizado en molino de laboratorio PFI, posibilitando el tratamiento equivalente a 30 gr. a.s., a 10 % de consistencia. La intensidad de refino de la pulpa fue expresada en grados Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR), siguiendo la norma de la ABCP C10/73. Inicialmente, la pulpa fue disgregada a una consistencia de 1,5% por 30.000 rotaciones, en un disgregador de laboratorio tipo Regmed. Para llevar a cabo el refino, previamente fue ajustado el molino de acuerdo al número de revoluciones deseadas, seguidamente la pulpa se distribuye uniformemente en la cámara y después debidamente cerrada se dio inicio al refino, a temperatura ambiente. Una vez finalizado el refino, la pulpa nuevamente fue disgregada, sólo que en esta oportunidad se hizo a 10.000 rotaciones, a una consistencia de 1,5% y transferida para un homogeneizador de laboratorio, teniendo una consistencia ajustada de 0,2%; seguidamente se procedió a realizar las hojas de laboratorio. Fueron confeccionadas 11 hojas para la pulpa sin refino y 11 hojas para la pulpa refinada (2 hojas para determinación de propiedades ópticas y 9 hojas para pruebas físico-mecánicas); las hojas fueron confeccionadas en formador Regmed modelo TAPPI, con aproximadamente 60 gr/m², de acuerdo a la norma TAPPI T205 om-81, seguidamente fueron sometidas a climatización en sala apropiada, con temperatura controlada de $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa de $50 \pm 2\%$ para secado, acondicionamiento y realización de las pruebas físico-mecánicas, siguiendo los procedimientos y metodologías de acuerdo a las normas técnicas de la “Technical Association of Pulp and Paper Industry”- TAPPI, citados en el cuadro 3.

Cuadro 3. Procedimientos utilizados en las pruebas físico-mecánicas y ópticas de la pulpa

Prueba	Procedimiento
Refino en Molino PFI	TAPPI T 248 wd-97
Gramaje	TAPPI T 410 om - 88
Espesor	TAPPI T 411 om - 89
Índice de Rasgado	TAPPI T 414 om - 82
Índice de Estallido	TAPPI T 403 om - 85
Índice de Tracción, Módulo de Elasticidad, Índice de Tensión y Energía de Deformación	TAPPI T 494 om - 81
Porosidad	TAPPI T 460 om - 88
Volumen Específico Aparente	TAPPI T 500 om - 90
Peso Específico Aparente	TAPPI T 220 om - 88
Blancura	TAPPI T 525 om - 86

A continuación, se proporcionan informaciones generales sobre las pruebas:

- **Prueba de Resistencia a la Tracción y Tensión:** Estas pruebas fueron realizadas en aparato universal de pruebas Instron modelo 4.204, con sistema computarizado de adquisición, análisis y salida de datos; con distancia entre garras de 100 mm, velocidad de prueba de 25 mm/min y capacidad de célula de carga de 100 o 1.000N. Simultáneamente a esas pruebas; es decir, en el mismo cuerpo de prueba fueron obtenidas las siguientes informaciones: tensión, energía de deformación (Tensile Energy Absortion-TEA) y módulo de elasticidad.
- **Energía de Deformación (Tensile Energy Absortion – TEA):** Es una medida de habilidad del cuerpo de prueba de absorber energía bajo condiciones de aplicación de carga e indica el trabajo realizado por el mismo al ser sometido a variaciones crecientes de carga hasta la ruptura. El TEA fue obtenido a través de la siguiente expresión, de acuerdo con la norma TAPPI T 494 om – 81:

$TEA = 10.000 A / LW$; donde

TEA = energía de deformación (Tensile Energy Absortion), J/m^2 ;

A = área sobre la curva de carga-deformación en J , y que es obtenida por integración

L = distancia inicial entre garras, cm

W = ancho del cuerpo de prueba, cm.

- **Módulo de Elasticidad:** También conocido como módulo de Young, definido como la inclinación de la porción lineal inicial de la curva de tensión (stress, σ) versus deformación (strain, ϵ). Como la porción inicial del diagrama, la tensión (σ), es proporcional a la deformación (ϵ), el módulo de elasticidad (E) puede ser definido como:

$E = \sigma / \epsilon$, donde:

E = módulo de elasticidad, Pa, o uno de sus múltiplos

ϵ = deformación relativa, adimensional

σ = tensión (stress), Pa, o uno de sus múltiplos

- **Resistencia al Rasgado y al Estallido:** Las pruebas de resistencia al rasgado y al estallido fueron realizadas en el aparato Elmendorf y Mullen Tester, respectivamente; según las normas TAPPI T 414 om – 88 y TAPPI T 403 om – 91, respectivamente. Los valores fueron expresados en el Sistema Internacional: $mN.m^2/g$, para el primero, y $kPa.m^2/g$, para el segundo.

5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

5.1. Análisis de la Optimización de las Variables del Proceso ALCASOLVE

Los resultados fueron analizados estadísticamente mediante un diseño factorial 3x3x5, para un total de 45 combinaciones; esto es, 3 niveles de temperatura, con 3 niveles de tiempo de reacción y con 5 niveles de concentraciones de NaOH. El Modelo de Regresión Polinómica de 2º Orden que permitió generar una superficie de respuesta para hallar la combinación óptima de temperatura, tiempo de reacción y concentración de NaOH fue el siguiente:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 T_i + \beta_2 T_{pi} + \beta_3 NaOH_i + \beta_4 T_i^2 + \beta_5 T_{pi}^2 + \beta_6 NaOH_i^2$$

Donde:

Y_i = Variable respuesta, solubilidad de hemicelulosas

β_0 = Intercepto

T_i = Variable temperatura

T_{pi} = Variable tiempo

$NaOH_i$ = Variable concentración de Hidróxido de sodio

Dando como resultado la pulpa de mayor solubilidad, aquella tratada con concentraciones de NaOH a 20, 30 y 40 g/l , 15 minutos de tiempo de reacción y 25 °C de temperatura; como se puede observar en los gráficos 3 y 4. En anexo 1, se presenta el análisis estadístico de los datos que permitieron generar la superficie de respuesta.

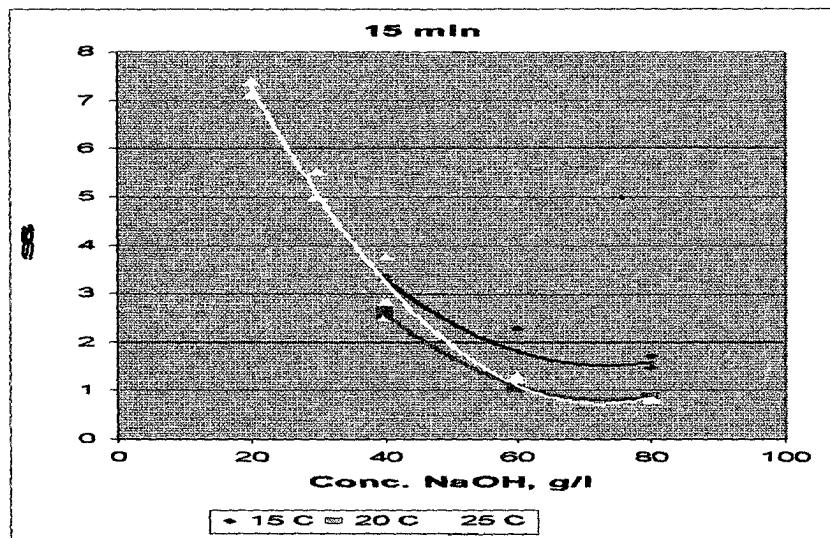


Gráfico 3: Relación Solubilidad de Xilana vs. Concentración de NaOH

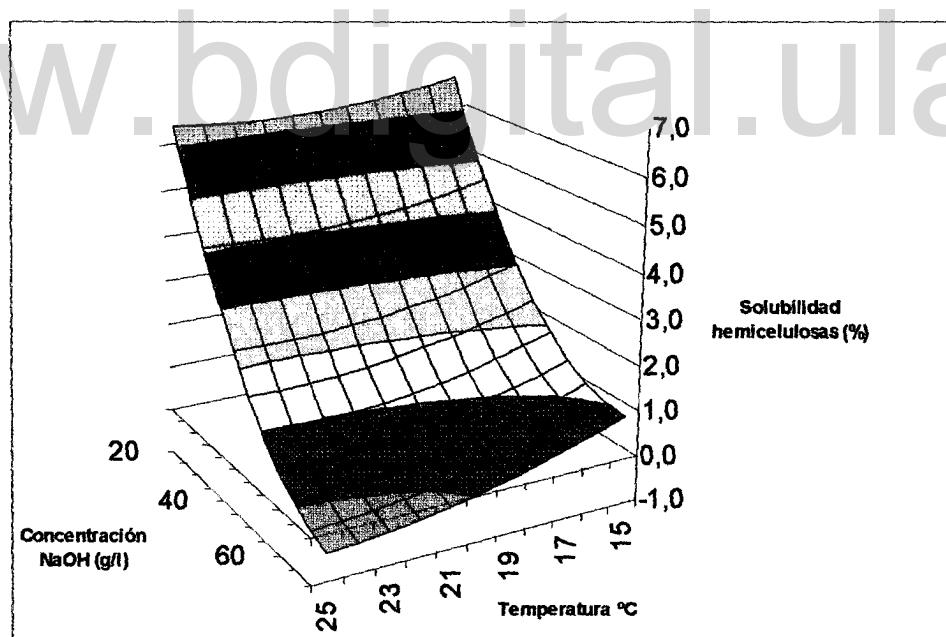


Gráfico 4: Optimización del proceso ALCASOLVE en relación a la solubilidad de hemicelulosas

5.2. Caracterización de la pulpa tratada con NaOH

Las pruebas de resistencia mecánica están relacionadas con la viscosidad; pues una viscosidad baja indica una longitud corta de cadena, lo que a su vez por lo general, proporcionará una resistencia baja del papel. Mediante análisis de laboratorio aplicados a las pulpas tratadas bajo las condiciones óptimas del proceso ALCASOLVE, se obtuvieron los resultados de viscosidad presentados en el cuadro 4:

Cuadro 4. Viscosidad de las pulpas tratadas bajo el proceso ALCASOLVE

Concentraciones, gr/l de Viscosidad, cP NaOH	
20	16,73
30	18,00
40	16,49
Referencia	19,58

5.3. Caracterización de las propiedades Físico-mecánica de las pulpas

Se realizó un análisis comparativo de las propiedades fisico-mecánicas de la pulpa original (pulpa referencia) y las tratadas con NaOH con respecto a la pulpa con readsorción de xilanás, a través del paquete estadístico SAS SYSTEM; las evaluaciones de las propiedades fueron realizadas a diferentes niveles de grado de refino, el cual fue seleccionado por ser una propiedad relacionada con el potencial de drenabilidad de la pulpa en el proceso de formación de la hoja. A continuación se presentan los análisis de los resultados obtenidos en esta etapa del trabajo. En anexo 11, se muestra el cuadro de las propiedades fisico-mecánicas de las diferentes pulpas analizadas.

5.3.1. Índice de Tracción

El índice de tracción es una propiedad significativamente dependiente de los enlaces interfibras en la hoja formada y es derivado de la fuerza requerida por la muestra para causar su ruptura. En el gráfico 5 se presentan los resultados para índice de tracción en función del número de revoluciones en el PFI; según el análisis estadístico, la interacción entre el número de revoluciones y el índice de tracción, con respecto a las diferentes pulpas, es significativo ($Pr <.0001$), pues puede apreciarse en el gráfico el incremento del índice de tracción a medida que se incrementa las revoluciones del refino, observándose resultados mayores de índice de tracción en la pulpa referencia y la pulpa con readsorción de xilana para un número de revoluciones en el PFI de 2000 a 2500; también puede observarse el aumento de esta propiedad para las pulpas tratadas con NaOH a las diferentes concentraciones (20, 30 y 40 g / l) , de igual manera se puede apreciar que aunque se continúa incrementando el refino, esta propiedad comienza a disminuir; lo que indica que no se hace necesario continuar con la refinación para dichas pulpas. En anexo 2, se muestra el análisis de varianza y su respectiva ecuación.

5.3.2. Índice de Estallido

El índice de estallido es influenciado en gran parte por el número de enlaces interfibras y por las fuerzas de estos enlaces. El grado de colapsamiento de las fibras y el número de elementos celulares por gramos de muestra de pulpa son características que favorecen el número y las fuerzas de estos enlaces y, consecuentemente el aumento del índice de estallido. En el gráfico 6, se muestra el comportamiento del índice de estallido en relación al número de revoluciones en el PFI para las diferentes pulpas en estudio. Estadísticamente la intensidad del refino con respecto al índice de estallido, es significativo ($Pr <.0001$), pues el refino influye positivamente en el

índice de estallido; ya que confiere mayor flexibilidad y mejor conformación a las fibras resultando en una mayor compactación y mayor área de contacto entre ellas favoreciendo el número y las fuerzas de los enlaces, consecuentemente, ocurre un aumento de esta propiedad. Como se puede apreciar este incremento ocurre principalmente para la pulpa referencia y la pulpa con readsorción de xilanas, para un número de revoluciones entre 3000 y 3700. Para el resto de las pulpas; es decir, las tratadas a las diferentes concentraciones de NaOH (20,30 y 40 g/l) ocurren también un incremento en esta propiedad con la evolución del refino. En anexo 3 se muestra el análisis de varianza con su respectiva ecuación.

www.bdigital.ula.ve

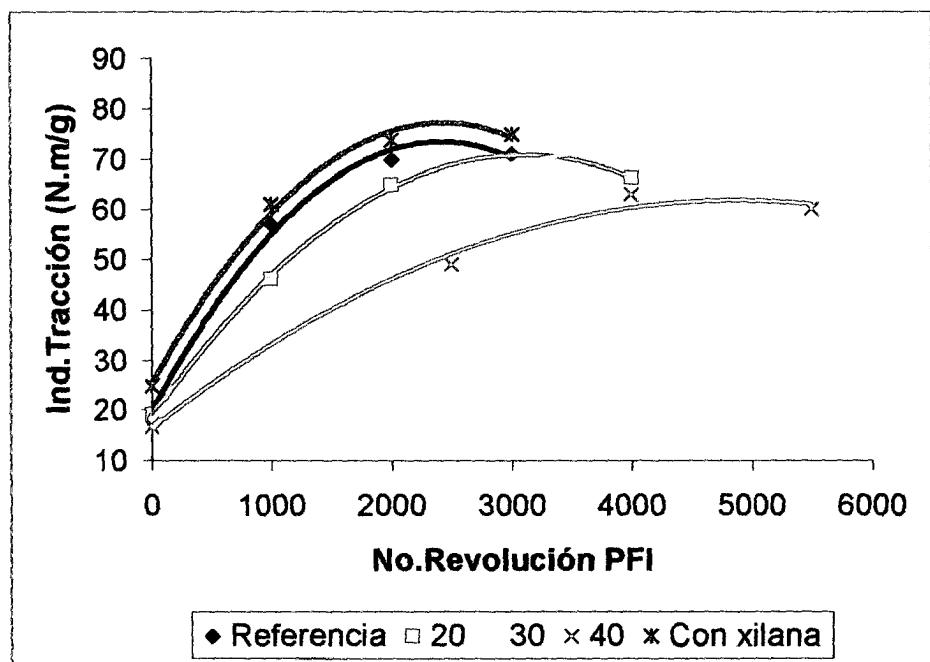


Gráfico 5. Índice de tracción con respecto a diferentes niveles de refino

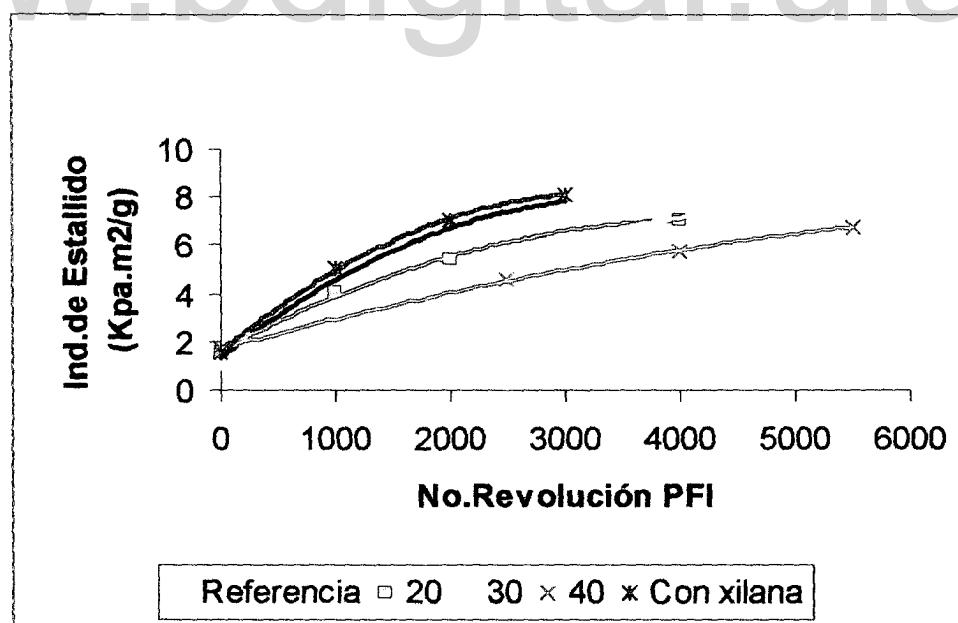


Gráfico 6. Índice de estallido con respecto a diferentes niveles de refino

5.3.3. Índice de Rasgado

Esta propiedad es muy influenciada por el espesor de la pared de las fibras; sin embargo, en caso de fibras cortas, depende también de los enlaces entre las fibras. En el gráfico 7 se presenta el comportamiento del índice de rasgado en relación a la evolución del refino, para las diferentes pulpas en estudio. Como se puede apreciar, la interacción entre el número de revoluciones con respecto a las diferentes pulpas, es significativo ($P_r 0.0362$), pues se observa un incremento en el índice de rasgado a medida que evoluciona el refino, con tendencia de mayores valores de índice de rasgado para las pulpas con xilanas y la tratada con NaOH a 20 g/l. para valores de revoluciones comprendidos entre 2000 y 4000. En anexo 4 se muestra el análisis de varianza y su respectiva ecuación.

5.3.4. Elongación

La elongación, expresado en porcentaje, representa la deformación máxima del papel medida al punto de su ruptura. En términos de tensión, el material sufre una deformación positiva con relación a su forma original. La relación del porcentaje de elongación para las diferentes pulpas estudiadas con respecto a los diferentes niveles de refino tienen diferencias significativas ($P_r 0.0060$), pues a medida que evoluciona el refino esta propiedad muestra un mejor comportamiento al punto de ruptura; observándose mayor porcentaje de elongación para la pulpa con readsorción de xilanas, los menores valores de elongación que presentan el resto de las pulpas pueden ser debido a un número menor de enlaces interfieras. En el gráfico 8, se presenta gráficamente los resultados. El anexo 5 muestra la ecuación para esta propiedad y su análisis de varianza.

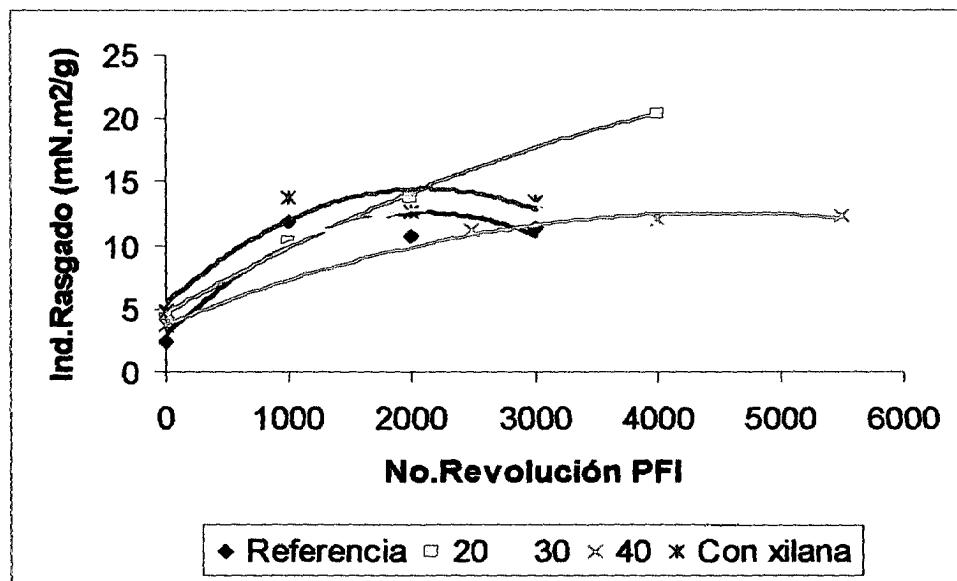


Gráfico 7. Índice de rasgado con respecto a diferentes niveles de refino

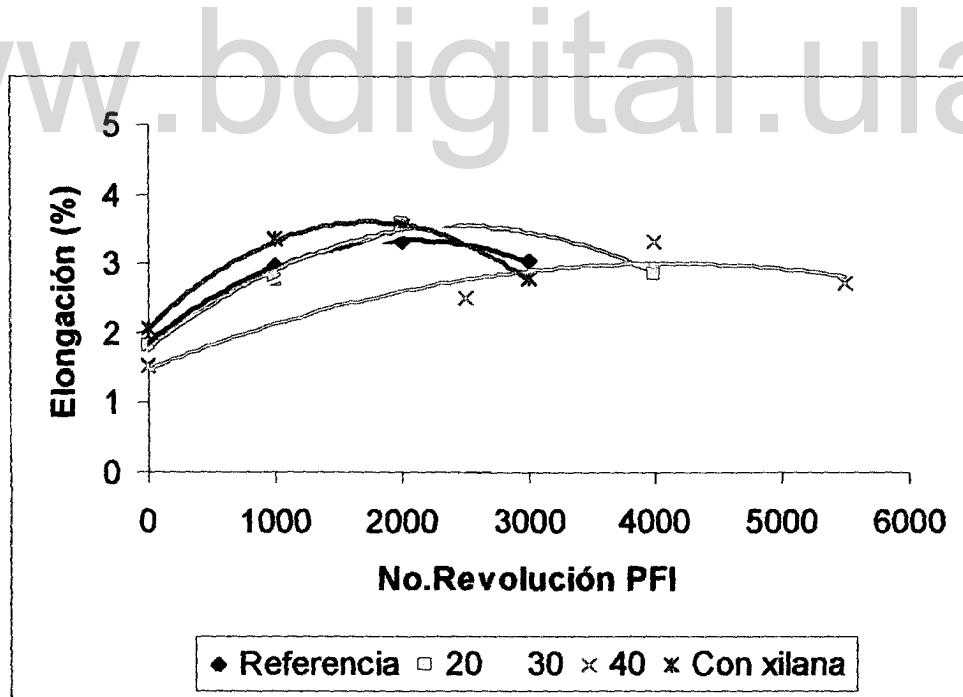


Gráfico 8. Elongación con respecto a diferentes niveles de refino

5.3.5. Porosidad

La resistencia al paso del aire (porosidad) de papeles es una propiedad que tiene un comportamiento directamente proporcional al refino de su pulpa. Esta propiedad es también influenciada por las dimensiones anatómicas de las fibras, especialmente el espesor de la pared celular esta relacionada con el grado de colapsamiento de la fibra, y por el número de elementos celulares específicos presentes en la pulpa. Pulpas con mayores números de fibras por gramo tienden a aumentar la porosidad del papel; por lo tanto, el refino es un parámetro que posee fuerte influencia en el desenvolvimiento de esta propiedad. En el gráfico 9, se muestra el comportamiento de la porosidad con respecto a la evolución del refino para las diferentes pulpas estudiadas. Estadísticamente se presenta una relación significativa ($P_r 0.0008$) entre la porosidad de las diferentes pulpas con respecto a la evolución del refino. Observándose de manera general, a medida que aumenta el grado de refino la resistencia del aire al pasar por la hoja de papel aumenta, esto se debe a que los espacios vacíos entre red fibrosa van disminuyendo con la evolución del refino dificultando aún más el paso del aire a través de la hoja de papel. En anexo 6 se muestra el análisis de varianza para esta propiedad.

5.3.6. Energía de Deformación

Esta propiedad determina el trabajo realizado por una muestra de papel cuando es sometido a esfuerzos de tracción hasta su ruptura, e indica la habilidad del papel en absorber energía sobre condiciones crecientes de carga. La Energía de deformación es afectada por el arreglo de las fibras en la hoja. Su comportamiento puede ser observado en el gráfico 10, en que el valor numérico que representa esta propiedad es elevado con el aumento del refino. Por lo tanto, existen diferencias estadísticamente significativas ($P_r 0.0036$) entre la energía de deformación de

las diferentes pulpas con respecto a la evolución del refino, observándose valores mayores para las pulpas con readsorción de xilanas, pulpa referencia y pulpa tratada a 30 g/l de NaOH. En anexo 7 se muestra el análisis de varianza y la ecuación que corresponde a esta propiedad.

www.bdigital.ula.ve

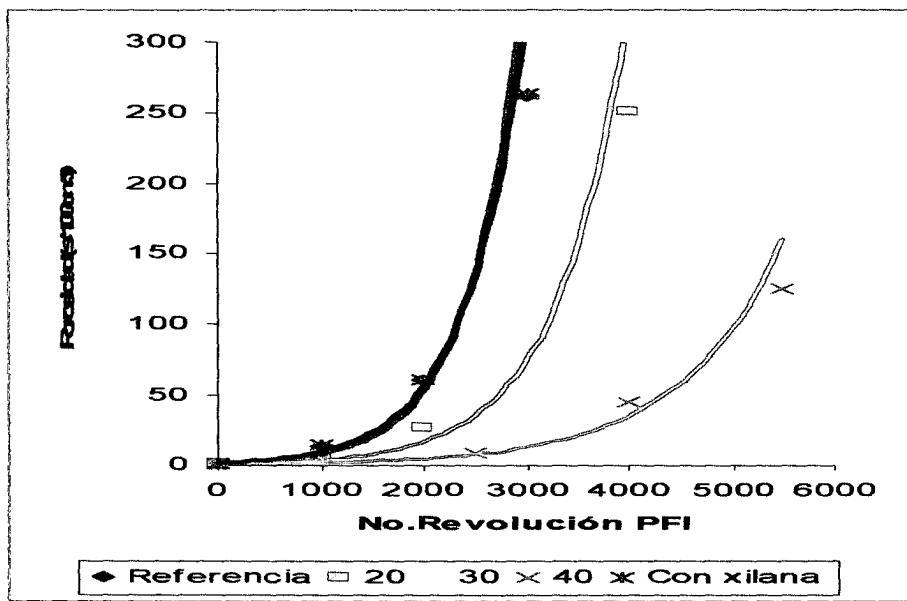


Gráfico 9. Porosidad con respecto a diferentes niveles de refino

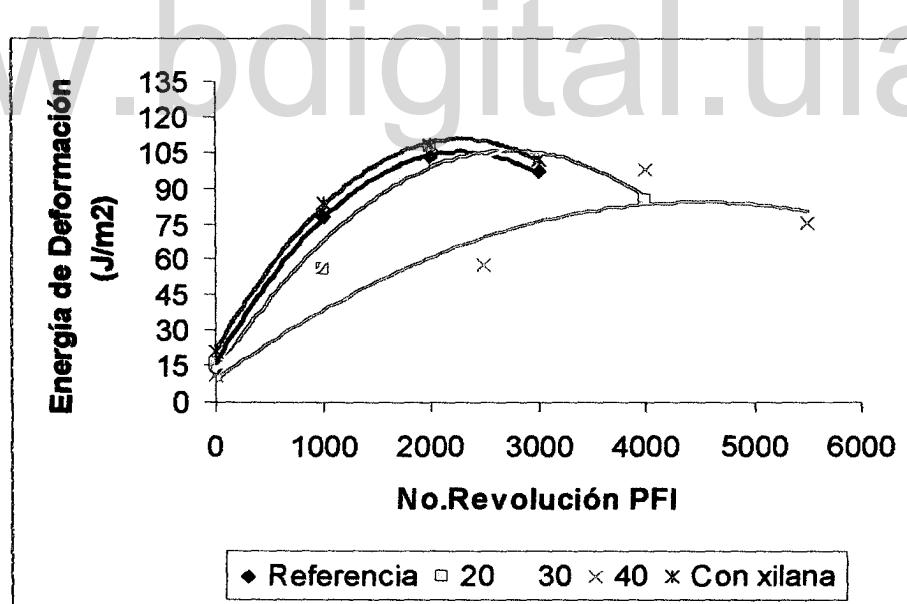


Gráfico 10. Energía de deformación con respecto a diferentes niveles de refino

5.3.7. Módulo de Elasticidad Específico

Expresa la capacidad del material en resistir la deformación, cuando es sometido a un esfuerzo, a cada variación creciente de carga aplicada por unidad de masa específica de la muestra. El módulo de elasticidad específico expresa la capacidad del material en absorber carga sin sufrir deformaciones substanciales. De acuerdo al análisis estadístico, la interacción entre el número de revoluciones y el módulo de elasticidad, con respecto a las diferentes pulpas, es significativo ($P < 0.0002$), pues puede apreciarse en el gráfico 11, el incremento de los valores del módulo de elasticidad a medida que evoluciona el refino. El anexo 8 muestra el análisis de varianza y la ecuación de esta propiedad.

5.3.8. Peso Específico Aparente y Volumen Específico Aparente

El peso específico aparente del papel es una propiedad que tiende a incrementar con el aumento del nivel de refino, y el volumen específico aparente posee comportamiento inverso. Con el tratamiento mecánico, el grado de colapsamiento de las fibras es aumentado, mejorando su conformación en la estructura del papel, y consecuentemente, reduciendo el volumen específico aparente. Para pulpas destinadas a la producción de papeles de impresión y escritura, en los cuales la opacidad es un parámetro importante, mayores valores de volumen específico aparente son deseables, pues con el aumento del volumen específico aparente, hay un aumento de la opacidad. En los gráficos 12 y 13, respectivamente, se muestran el comportamiento del peso específico aparente y el volumen específico aparente con la evolución del refino, para las diferentes pulpas estudiadas. El análisis estadístico arrojó diferencias significativas en las diferentes pulpas analizadas en relación a esta propiedad con respecto a la evolución del refino.

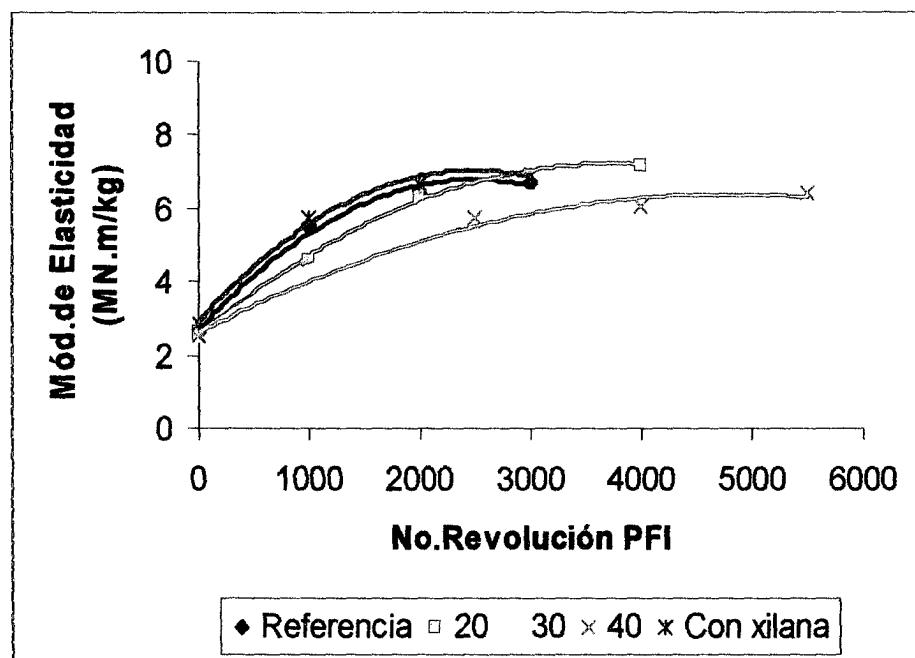


Gráfico 11. Módulo de elasticidad específico con respecto a diferentes niveles de refino

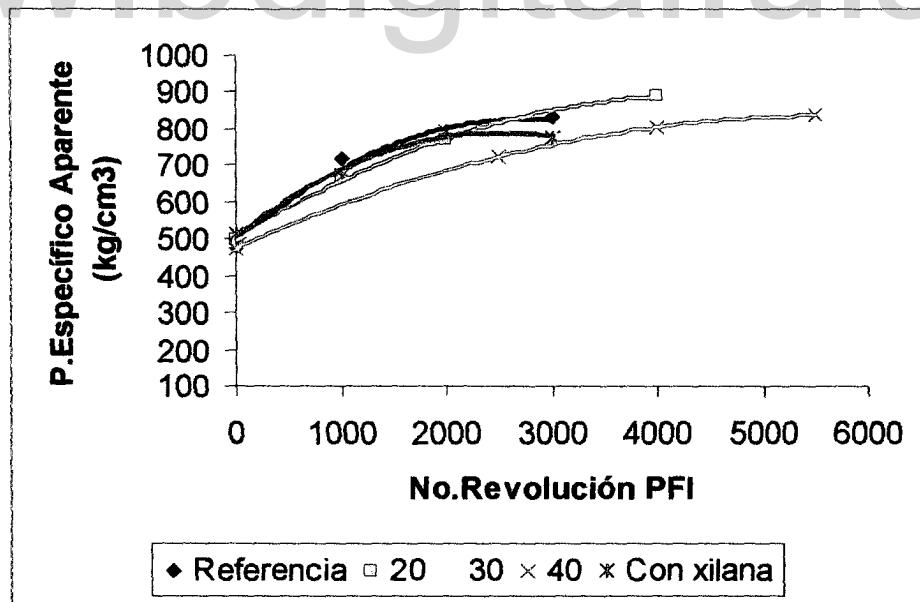


Gráfico 12. Peso Específico Aparente con respecto a diferentes niveles de refino

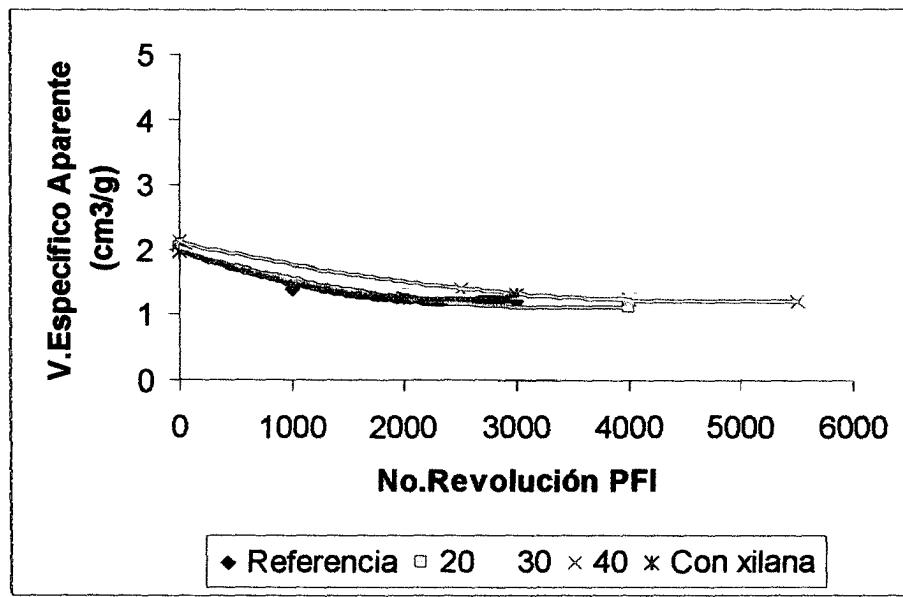


Gráfico 13. Volumen Específico Aparente con respecto a diferentes niveles de refino

www.bdigital.ula.ve

5.3.9. Blancura

El gráfico 14 muestra el comportamiento de esta propiedad para las diferentes pulpas analizadas en función de la evolución del refino. Según el análisis estadístico, la interacción entre el número de revoluciones y la blancura, con respecto a las diferentes pulpas, es significativo ($Pr 0.0002$); pues se puede notar que a medida que se incrementa el refino disminuye el porcentaje de blancura; por lo tanto se puede observar que la operación de refino ejerce un efecto negativo en la blancura de las pulpas. En anexo 9, se muestra el análisis de varianza y la ecuación correspondiente a esta propiedad.

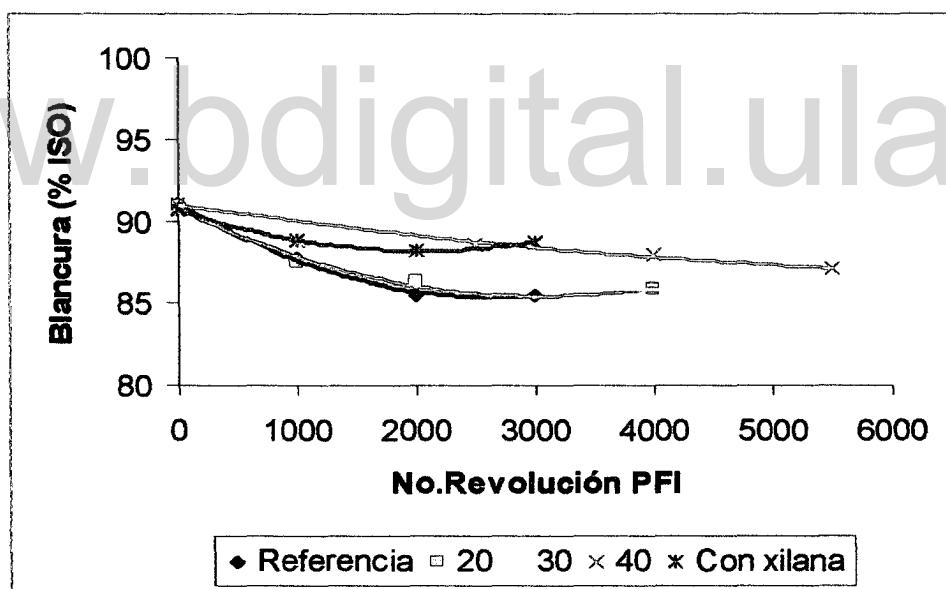


Gráfico 14. Blancura con respecto a diferentes niveles de refino

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

Con base a los resultados presentados en este estudio, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- El nivel óptimo del proceso ALCASOLVE alcanzado en esta investigación, 25°C, 15 minutos y concentraciones de NaOH de 20, 30 y 40 g/l; ha permitido obtener una mayor solubilidad en NaOH a 5% ($S_{5\%}$) de xilanás de la pulpa blanqueada.
- Las propiedades de resistencias máximas obtenidas de un modo general en este estudio, estuvieron para valores de $S_{5\%}$ entre 5 y 7 %; para pulpas refinadas.
- La readsorción de xilanás sobre la pulpa ha dado como resultado un incremento significativo en todas las propiedades de resistencias analizadas en este trabajo.
- La readsorción de xilanás, inmediatamente antes de la formación de hojas, es el modo de adición más efectivo, pues éstas se depositan rápidamente en la superficie de la fibra contribuyendo de esta manera a mejorar el enlace interfibrilar y aumentan de esta manera las propiedades de resistencia.
- En general, se logró demostrar en este estudio que la calidad de la pulpa celulósica para la fabricación del papel de imprimir y escribir mejora con la adición de xilanás.

6.2. Recomendaciones

- Extender la investigación sobre la reabsorción de xilanas en la pulpa, variando la cantidad de adición de éstas y así lograr percibir los cambios en las propiedades de resistencias físico-mecánicas del papel y comprobar de esta manera la cantidad óptima de la adición de las xilanas.

- En vista del elevado costo de obtención de hemicelulosas (xilanas), plantear un estudio de mitigación de costos e implementar la incorporación de éstas en la pulpa para obtener mejores resultados en las resistencias físico-mecánicas del papel y contribuir de esta manera con una disminución en el consumo de energía de refino.

www.bdigital.ula.ve

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amidon, T. 1981. Effect of the wood properties of hardwoods on kraft paper properties. *Tappi*, 64(3).

Aung, M. 1962. Commonwealth For. Rev., 41(1):48

Buijtenen, J. 1969. Second world consultation on forest tree breeding, IUFRO FO-FTB, 69(5).

Clark, J. 1978. Pulp technology and treatment for paper. miller freeman publications, Inc. San Francisco.

Dadswell, H. y Wardrop, A. 1959. Pulp and paper, 33(4):117

Dillen, S. y Noreus, S. 1968. Svensk papperstid, 71(15):509

Dinwoodie, J. 1965. *Tappi* 48(8):440

Einspahr, D. 1976. *Tappi* 59 (11):63

Fengel, D. y Wegener, G. 1984. "Word chemistry, ultrastructure reaction", Walter de Gruyter, Berlín.

Ferreirinha, M. 1965. Appraisal of the variation in the micrographic fibre characteristics within and between trees of tropical hardwood species. IUFRO, sección 41.

Fuller, G. 1996. Agricultural materials as renewable resources. ACS Symposium, Series 647.

Giertz, H. 1989. A influência da moagem sobre as fibras individuais e seus efeitos sobre as propriedades do papel. *O Papel*, 50(1)

Guardiola, J. y Amparo, G. 1995. Fisiología vegetal, nutrición y transporte. Editora Síntesis, Valencia, España.

Helle, T. 1963. Svensk papperstid, 66(24)

Horn,R.1978.U.S.Forest Service, Paper FPL-312

Ifju, G. y McLain, T. 1982. Quantitative wood anatomy based on stereological methods and its use for predicting paper properties. In: Tappi conference

Jang, H., Awiri, R., Seth, R. 1995. Fibre characterization using confocal microscopy-collapse behaviour of mechanical pulp fibres. In: Annual meeting CPPA, Technical section,81. Montreal

Libby, C. Earl. 1981. Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel. Tomo II: papel. Compañía Editorial Continental, S.A., México

Meier, H.1962. On the behaviour of wood hemicelluloses under different pulping conditions. svensk papperstidning – Parte 1. 65 (8)

Meller, A. 1968. Holzforschung, 22(3):88

Montgomery, Douglas C. 1991. Diseño y análisis de experimentos. Grupo Editorial Iberoamericana.

Mottet, A.1962. Sixth EuCePa Symposium/Eighth European Tappi Meeting, Paper N°2, Stockholm.

Neves, J. 1986. Refinação da pasta celulósica,fatores que influenciam no processo e que são afetados por esta etapa da preparação de massa. O Papel, 47(5)

Ogata, Y. 1978. Japan Tappi 32(6):377

Pettersson, S. y Rydholm, S. 1961. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Svensk Papperstidning 64 (1)

Pires, F., Knan, G., Benazzi, R. 1988. Preparação da massa/Refinação. In: Celulose e papel: tecnología de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: SENAI/IPT, vol.2

Setterholm, V. y Benson, R. 1977. USDA Forest Service Res. Paper FPL-295

Simonson, R. 1971. Svensk papperstid, 74(21):691

Sjöstrom, E. 1981. Wood chemistry fundamentals and applications. New York, Academic Press.

Tanner, W. And Loewus, F. 1981. Extracellular Carbohydrates. Encyclopedia of Plant Physiology. New Series, vol.13B, Plant Carbohydrates II, N.Y

Timell, T. 1964. "Wood hemicelluloses, Part 1," in "Advances in carbohydrate chemistry". Academia press, New Cork, vol.19.

Yang, C., Mark, R., Eusufzai, A. y Perkins, R. 1979. Annual meeting proceedings, Tappi, Atlanta.

8. ANEXOS

www.bdigital.ula.ve

ANEXO 1: Análisis de superficie de respuesta de la Optimización de las Variables del Proceso ALCASOLVE

The RSREG Procedure

Fuente de variacion	g.l	SC	R2	Fc	p-valor
Modelo					
Linear	3	87.832676	0.6840	253.87	<.0001**
Quadratic	3	33.359881	0.2598	96.42	<.0001**
Crossproduct	3	1.447211	0.0113	4.18	0.0102**
Total Model	9	122.639768	0.9551	118.16	<.0001**
Residual					
Lack of Fit	19	2.666765	0.140356	1.40	0.1957
Pure Error	31	3.099400	0.099981		
Total Error	50	5.766165	0.115323		

The RSREG Procedure

Parameter	DF	Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t	Parameter Estimate from Coded Data
Intercept	1	15.812496	1.961058	8.06	<.0001	1.488528
temperatura	1	-0.389642	0.163893	-2.38	0.0213	-0.054101
tiempo	1	-0.031838	0.022535	-1.41	0.1639ns	-0.162989
NaOH	1	-0.288911	0.027374	-10.55	<.0001	-2.836545
temperatura*temperatura	1	0.011271	0.003886	2.90	0.0055	0.281766
tiempo*temperatura	1	0.000865	0.000604	1.43	0.1584ns	0.097290
tiempo*tiempo	1	0.000068695	0.000214	0.32	0.7495ns	0.034777
NaOH*temperatura	1	-0.002089	0.000643	-3.25	0.0021	-0.313302
NaOH*tiempo	1	0.000042913	0.000151	0.28	0.7771ns	0.028967
NaOH*NaOH	1	0.002345	0.000168	13.98	<.0001	2.110718

Factor	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
temperatura	4	3.354129	0.838532	7.27	0.0001
tiempo	4	1.096186	0.274046	2.38	0.0644
NaOH	4	104.483365	26.120841	226.50	<.0001

The RSREG Procedure

Canonical Analysis of Response Surface Based on Coded Data

Factor	Critical Value	
	Coded	Uncoded
temperatura	0.147941	20.739704
tiempo	1.857329	79.289899
NaOH	0.670174	70.105207

Predicted value at stationary point: 0.382675

The RSREG Procedure

Estimated Ridge of Maximum Response for Variable xilana

Coded Radius	Estimated Response	Standard Error	Uncoded Factor Values		
			temperatura	tiempo	NaOH
0.0	1.488528	0.120945	20.000000	37.500000	50.000000
0.1	1.793721	0.119103	19.996365	37.385301	47.003980
0.2	2.141044	0.117877	20.002127	37.293123	44.006357
0.3	2.530595	0.118221	20.014695	37.216877	41.008353
0.4	2.962441	0.121250	20.032340	37.152303	38.010528
0.5	3.436625	0.128049	20.053869	37.096528	35.013135
0.6	3.953179	0.139419	20.078435	37.047549	32.016269
0.7	4.512126	0.155739	20.105418	37.003926	29.019951
0.8	5.113483	0.177001	20.134357	36.964599	26.024168
0.9	5.757264	0.202965	20.164900	36.928769	23.028886
1.0	6.443477	0.233319	20.196775	36.895825	20.034068

ANALISIS de SUPERFICIE DE RESPUESTA descartando TIEMPO

Regression	DF	Type I Sum of Squares	R-Square	F Value	Pr > F
Linear	2	86.465000	0.6734	340.20	<.0001
Quadratic	2	33.848300	0.2636	133.18	<.0001
Crossproduct	1	1.230282	0.0096	9.68	0.0030
Total Model	5	121.543582	0.9466	191.29	<.0001
<hr/>					
Residual	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Lack of Fit	5	1.992768	0.398554	4.01	0.0040**
Pure Error	49	4.869583	0.099379		
Total Error	54	6.862351	0.127081		

Canonical Analysis of Response Surface Based on Coded Data

Factor	Critical Value	
	Coded	Uncoded
temperatura	0.510579	22.552897
NaOH	0.710448	71.313437

Predicted value at stationary point: 0.505589

Coded Radius	Estimated Response	Standard Error	Uncoded Factor Values	
			temperatura	NaOH
0.0	1.530980	0.095716	20.000000	50.000000
0.1	1.836083	0.095113	19.994712	47.000168
0.2	2.183371	0.095623	19.999271	44.000002
0.3	2.572928	0.098418	20.010929	41.000239
0.4	3.004811	0.104701	20.027863	38.001165
0.5	3.479057	0.115398	20.048825	35.002861
0.6	3.995693	0.130957	20.072929	32.005319
0.7	4.554739	0.151386	20.099529	29.008493
0.8	5.156210	0.176444	20.128146	26.012319
0.9	5.800117	0.205820	20.158416	23.016736
1.0	6.486468	0.239228	20.190056	20.021681

www.bdigital.ula.ve

ANEXO 2: Análisis de varianza y ecuación del índice de tracción para las diferentes combinaciones de tratamientos

Línea de tendencia de pulpa con xilanas:

$$Y = 25,395 + 0,0427X - 9 \cdot 10^{-6}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa referencia:

$$Y = 19,856 + 0,0444X - 9 \cdot 10^{-6}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 20 g/l de NaOH:

$$Y = 18,772 + 0,0335X - 5 \cdot 10^{-6}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 30 g/l de NaOH:

$$Y = 18,112 + 0,0263X - 3 \cdot 10^{-6}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 40 g/l de NaOH:

$$Y = 16,447 + 0,0186X - 2 \cdot 10^{-6}X^2$$

Dependent Variable: Tracción

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	14	8247.183674	589.084548	97.54	<.0001
Error	5	30.196506	6.039301		
Corrected Total	19	8277.380180			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Traccion Mean
----------	-----------	----------	---------------

0.996352	4.691764	2.457499	52.37900
----------	----------	----------	----------

ANEXO 3: Análisis de varianza y ecuación del índice de estallido para las diferentes combinaciones de tratamientos

Línea de tendencia de pulpa con xilanás:

$$Y = 1,5705 + 0,004X - 6 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa referencia:

$$Y = 1,354 + 0,0037X - 5 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 20 g/l de NaOH:

$$Y = 1,6159 + 0,0026X - 3 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 30 g/l de NaOH:

$$Y = 1,0495 + 0,0023X - 2 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 40 g/l de NaOH:

$$Y = 1,6853 + 0,0013X - 7 \cdot 10^{-8}X^2$$

Dependent Variable: IndEstall

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	14	104.5832612	7.4702329	150.23	<.0001
Error	5	0.2486188	0.0497238		
Corrected Total	19	104.8318800			
<hr/>					
R-Square	Coeff Var	Root MSE	IndEstall Mean		
0.997628	4.556360	0.222988	4.894000		

ANEXO 4: Análisis de varianza y ecuación del índice de rasgado para las diferentes combinaciones de tratamientos

Línea de tendencia de pulpa con xilanas:

$$Y = 5,4325 + 0,0087X - 2 \cdot 10^{-6}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa referencia:

$$Y = 2,977 + 0,0092X - 2 \cdot 10^{-6}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 20 g/l de NaOH:

$$Y = 4,6268 + 0,0056X - 4 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 30 g/l de NaOH:

$$Y = 5,653 + 0,0056X - 1 \cdot 10^{-6}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 40 g/l de NaOH:

$$Y = 3,7882 + 0,0039X - 4 \cdot 10^{-7}X^2$$

Dependent Variable: Ind.Rasgado

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	14	342.5442260	24.4674447	5.42	0.0362
Error	5	22.5651940	4.5130388		
Corrected Total	19	365.1094200			
R-Square Coeff Var Root MSE IndRasgado Mean					
0.938196	20.08501	2.124391	10.57700		

ANEXO 5: Análisis de varianza y ecuación de la propiedad elongación para las diferentes combinaciones de tratamientos

Línea de tendencia de pulpa con xilanas:

$$Y = 2,06 + 0,0018X - 5 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa referencia:

$$Y = 1,851 + 0,0014X - 3 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 20 g/l de NaOH:

$$Y = 1,7519 + 0,0014X - 3 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 30 g/l de NaOH:

$$Y = 1,6884 + 0,0012X - 2 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 40 g/l de NaOH:

$$Y = 1,466 + 0,0007X - 9 \cdot 10^{-8}X^2$$

Dependent Variable: Elong

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	14	8.82934640	0.63066760	12.23	0.0060
Error	5	0.25790860	0.05158172		
Corrected Total	19	9.08725500			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Elong Mean
0.971619	8.092503	0.227116	2.806500

ANEXO 6: Análisis de varianza para la propiedad porosidad

Dependent Variable: Porosidad

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	14	177962.4489	12711.6035	28.32	0.0008
Error	5	2244.4195	448.8839		
Corrected Total	19	180206.8684			
R-Square		Coeff Var	Root MSE	Porosidad Mean	
0.987545		30.18547	21.18688	70.18900	

www.bdigital.ula.ve

ANEXO 7: Análisis de varianza y ecuación de la propiedad energía de deformación para las diferentes combinaciones de tratamientos

Línea de tendencia de pulpa con xilanas:

$$Y = 21,499 + 0,0779X - 2 \cdot 10^{-5}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa referencia:

$$Y = 16,209 + 0,0779X - 2 \cdot 10^{-5}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 20 g/l de NaOH:

$$Y = 11,791 + 0,0682X - 1 \cdot 10^{-5}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 30 g/l de NaOH:

$$Y = 12,96 + 0,0512X - 6 \cdot 10^{-6}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 40 g/l de NaOH:

$$Y = 8,7425 + 0,0336X - 4 \cdot 10^{-6}X^2$$

Dependent Variable: EDeform

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	14	25607.18383	1829.08456	15.26	0.0036
Error	5	599.48974	119.89795		
Corrected Total	19	26206.67358			

R-Square Coeff Var Root MSE EDeform Mean

0.977125 15.21597 10.94979 71.96250

ANEXO 8: Análisis de varianza y ecuación para módulo de elasticidad específico para las diferentes combinaciones de tratamientos

Línea de tendencia de pulpa con xilanas:

$$Y = 2,926 + 0,0033X - 7 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa referencia:

$$Y = 2,666 + 0,0033X - 7 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 20 g/l de NaOH:

$$Y = 2,5248 + 0,0025X - 3 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 30 g/l de NaOH:

$$Y = 2,5785 + 0,0021X - 3 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 40 g/l de NaOH:

$$Y = 2,5822 + 0,0016X - 2 \cdot 10^{-7}X^2$$

Dependent Variable: ModElast

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	14	53.24154756	3.80296768	49.28	0.0002
Error	5	0.38585244	0.07717049		
Corrected Total	19	53.62740000			

R-Square Coeff Var Root MSE ModElast Mean

0.992805 5.251338 0.277796 5.290000

ANEXO 9: Análisis de varianza y ecuación para blancura con respecto a las diferentes combinaciones de tratamientos

Línea de tendencia de pulpa con xilanás:

$$Y = 90,644 - 0,0024X + 6 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa referencia:

$$Y = 91,077 - 0,0043X + 8 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 20 g/l de NaOH:

$$Y = 90,731 - 0,0035X + 6 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 30 g/l de NaOH:

$$Y = 90,599 - 0,0021X + 2 \cdot 10^{-7}X^2$$

Línea de tendencia de pulpa tratada a 40 g/l de NaOH:

$$Y = 90,966 - 0,001X + 6 \cdot 10^{-8}X^2$$

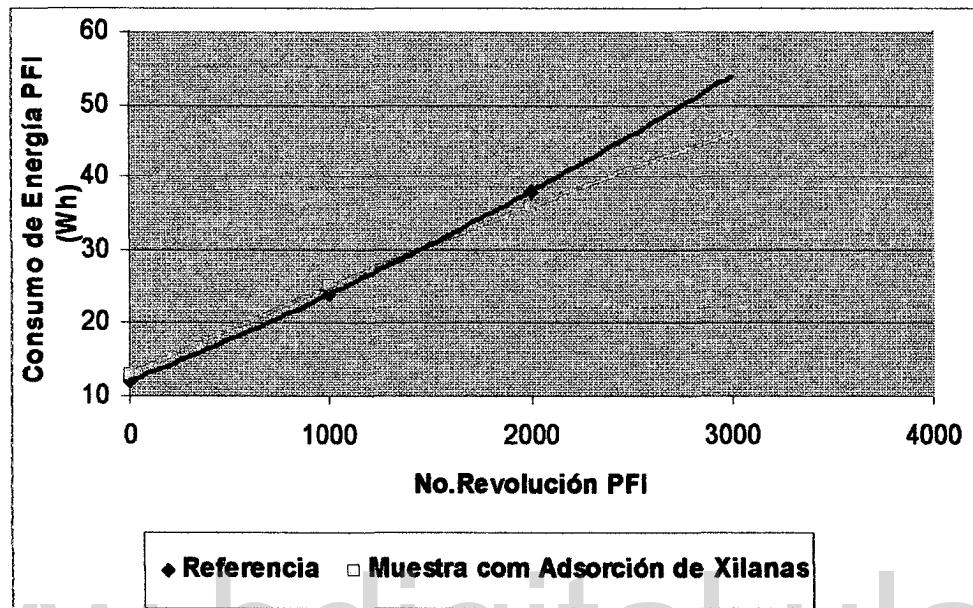
Dependent Variable: Blancura

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
--------	----	----------------	-------------	---------	--------

Model	14	68.65641949	4.90402996	49.85	0.0002
Error	5	0.49183551	0.09836710		
Corrected Total	19	69.14825500			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Blancura Mean
0.992887	0.355973	0.313635	88.10650

ANEXO 10. Gráfico relación del consumo de energía de refino con respecto a las pulpas estudiadas



www.bdigital.ula.ve

ANEXO 11. Propiedades físico-mecánicas de las diferentes pulpas analizadas

Muestras	Nº Revolución	Consumo Energía Wh	°SR	Espeso r μm	Peso Esp. Apariente Kg/m^3	Vol.Esp. Aparente cm^3/g	T.E.A. J/m^2	M.O.E. MNm/kg	Índice Tracción N.m/g	Índice Estallido kPa.m $^2/\text{g}$	Índice Rasgado mN.m $^2/\text{g}$	Elongación %	Blancura % ISO	Porosidad/100 cm^3
A Pulpa referencia	0	-	13,0	130,00	480,92	2,08	15,84	2,60	19,17	1,28	2,35	1,84	91,02	0,77
	1000	12	30,0	90,00	717,78	1,39	78,20	5,51	57,10	4,78	11,84	2,98	87,77	13,98
	2000	24	42,0	82,00	775,61	1,29	102,77	6,43	69,79	6,49	10,69	3,31	85,56	60,60
	3000	38	59,0	75,00	833,47	1,20	96,92	6,68	70,95	7,89	11,44	3,05	85,52	263,32
B Pulpa tratada a 20 g/l NaOH	0	-	13,0	125,00	495,44	2,02	16,00	2,59	19,10	1,56	4,47	1,81	90,86	0,68
	1000	12	23,0	94,00	656,28	1,52	56,38	4,54	46,03	4,03	10,24	2,75	87,48	4,12
	2000	25	38,0	83,00	773,01	1,29	107,08	6,35	64,87	5,43	13,86	3,59	86,32	27,28
	4000	50	57,0	71,00	889,86	1,12	85,11	7,16	66,25	7,07	20,40	2,84	85,93	251,32
C Pulpa tratada a 30 g/l NaOH	0	-	13,0	119,00	495,88	2,02	13,10	2,55	18,06	1,09	5,28	1,67	90,66	0,62
	1750	22	26,0	87,00	710,46	1,41	83,13	5,59	54,63	4,29	14,06	3,37	87,32	7,79
	2750	35	35,0	82,00	780,98	1,28	108,03	6,20	66,03	6,11	11,46	3,58	86,84	30,59
	4250	53	60,0	85,00	764,24	1,31	119,40	6,67	72,16	7,28	11,44	3,56	85,72	222,16
D Pulpa tratada a 40 g/l NaOH	0	-	13,0	124,00	474,35	2,11	11,11	2,54	16,87	1,68	3,72	1,52	90,99	0,55
	2500	31	25,0	88,00	725,34	1,38	57,84	5,72	48,97	4,55	11,17	2,50	88,64	9,11
	4000	52	38,0	81,00	803,21	1,25	97,94	6,02	62,91	5,78	12,05	3,33	87,96	45,45
	5550	71	53,0	76,00	838,55	1,19	75,51	6,39	60,06	6,80	12,30	2,71	87,10	124,69
E Pulpa con Readsorción de xilanás	0	-	22,0	123,00	510,49	1,96	21,13	2,86	21,79	1,54	4,83	2,05	90,65	1,29
	1000	13	29,0	96,00	674,27	1,48	76,41	5,12	49,83	3,77	7,15	3,35	88,83	6,23
	2000	25	40,0	83,00	791,93	1,26	92,17	5,45	57,21	5,12	10,53	3,53	88,23	32,87
	3000	36	54,0	84,00	775,36	1,29	74,00	5,97	59,47	6,15	11,99	2,79	88,73	51,51