

PATRICIO ALEJANDRO MARTINEZ NEIRA

**EFFECTO DEL SOBRE ESPESOR DE LAS
ASTILLAS DE *Pinus radiata* EN EL PROCESO DE
COCCIÓN KRAFT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M385e
2012

Martinez Neira, Patricio Alejandro, 1960-
Efecto del sobre espesor de las astillas de Pinus radiata en
el proceso de cocción Kraft / Patricio Alejandro Martinez
Neira. – Viçosa, MG, 2012.
xii, 73f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 43-45

1. Polpa de madeira. 2. Lignina. 3. Polpação alcalina por
sulfato. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986114

PATRICIO ALEJANDRO MARTINEZ NEIRA

**EFFECTO DEL SOBRE ESPESOR DE LAS
ASTILLAS DE *Pinus radiata* EN EL PROCESO DE
COCCIÓN KRAFT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 17 de fevereiro de 2011

Jorge Luiz Colodette

Ericka Figueiredo Alves

Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho
(Orientadora)

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a mi familia, por el apoyo incondicional, y muy especialmente, al Laboratorio de control técnico de Planta Arauco, quienes colaboraron en el desarrollo de este trabajo.

SUMARIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABLAS.....	ix
LISTA DE NOMENCLATURA.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
RESUMEN	xiii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GENERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS MATERIAS PRIMAS	4
3.1.1 CARACTERÍSTICAS DE LA MADERA	4
3.1.1.1 IMPORTANCIA DE LA GRANULOMETRÍA DE LAS ASTILLAS EN LAS PROPIEDADES DE LA PULPA KRAFT.....	8
3.1.2 CARACTERÍSTICAS DEL LICOR BLANCO	9
3.2 PROCESO DE COCCIÓN KRAFT.....	9
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
4.1 ELECCIÓN DE LAS ASTILLAS	14
4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
4.2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	14
4.2.2 MATERIALES Y REACTIVOS.....	16
4.2.3 EQUIPOS	17
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ASTILLAS DE MADERA DE <i>PINUS</i> <i>RADIATA</i>	18

4.4	CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS Y LICORES	19
4.4.1	CARACTERIZACIÓN DE FIBRA	20
4.4.1.1	DETERMINACIÓN DEL NÚMERO KAPPA	20
4.4.1.2	DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA.....	20
4.4.1.3	DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE TENSIÓN.....	21
4.4.1.4	DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE RASGADO.....	21
4.4.1.5	DETERMINACIÓN DEL COARSENESS.....	21
4.4.2	CARACTERIZACIÓN DE LICOR.....	22
4.4.2.1	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE SÓLIDOS TOTALES	22
4.4.2.2	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ORGÁNICOS E INORGÁNICOS	22
4.4.2.3	DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD O ÁLCALI RESIDUAL	22
4.5	PARÁMETROS DE LAS COCCIONES.....	22
4.5.1	RENDIMIENTO CLASIFICADO.....	22
4.5.2	RECHAZO	23
5.	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	24
5.1	PARÁMETROS DE LAS COCCIONES.....	24
5.1.1	RENDIMIENTO CLASIFICADO.....	24
5.1.2	RECHAZO	26
5.1.3	NÚMERO KAPPA.....	27
5.2	CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.....	29
5.2.1	VISCOSIDAD INTRÍNSECA.....	29
5.2.2	ÍNDICE DE TENSIÓN.....	31
5.2.3	ÍNDICE DE RASGADO.....	32
5.2.4	COARSENESS.....	34
5.3	CARACTERIZACIÓN DEL SUBPRODUCTO	35

5.3.1	CONTENIDO DE SÓLIDOS TOTALES, ORGÁNICOS E INORGÁNICOS	35
5.3.2	ALCALINIDAD	38
6.	CONCLUSIONES	41
7.	SUGERENCIAS.....	42
8.	BIBLIOGRAFIA.....	43
	APÉNDICE A: DETERMINACIÓN DEL NÚMERO KAPPA.....	46
	APÉNDICE B: DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA	49
	APÉNDICE C: DETERMINACIÓN LA TENSIÓN Y ELONGACIÓN.....	52
	APÉNDICE D: DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE RASGADO	55
	APÉNDICE E: DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES BIOMÉTRICAS DE LA FIBRA.....	57
	APÉNDICE F: DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES	59
	APÉNDICE G: DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE ORGÁNICOS E INORGÁNICOS	60
	APÉNDICE H: DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD	61
	APÉNDICE I: INTERPRETACIÓN GRÁFICA DEL RENDIMIENTO TOTAL.....	62
	APÉNDICE J: ANÁLISIS ANOVA PARA EL RENDIMIENTO CLASIFICADO ..	63
	APÉNDICE K: ANÁLISIS ANOVA PARA EL RECHAZO	64
	APÉNDICE L: ANÁLISIS ANOVA PARA KAPPA	65
	APÉNDICE M: ANÁLISIS ANOVA PARA VISCOSIDAD INTRÍNSECA.....	66
	APÉNDICE N: ANÁLISIS ANOVA PARA ÍNDICE DE TENSIÓN.....	67
	APÉNDICE O: ANÁLISIS ANOVA PARA ÍNDICE DE RASGADO.....	68
	APÉNDICE P: ANÁLISIS ANOVA PARA COARSENESS	69
	APÉNDICE Q: ANÁLISIS ANOVA PARA SÓLIDOS TOTALES	70
	APÉNDICE R: ANÁLISIS ANOVA PARA CONTENIDO DE ORGÁNICOS.....	71
	APÉNDICE S: ANÁLISIS ANOVA PARA CONTENIDO DE INORGÁNICOS ...	72

APÉNDICE T: ANÁLISIS ANOVA PARA LA ALCALINIDAD	73
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de celulosa (GEISSMAN, 1973)	6
Figura 2: Azúcares componentes de hexosas, hemicelulosas (PABÓN, 2004)..	6
Figura 3: Unidad fundamental de Molécula de lignina (ARNALDOS, 2004)	6
Figura 4: Definición de las dimensiones de una astilla (GIACOMOZZI, 2010)....	7
Figura 5: Clasificador de astillas (Norma SCAN 40:01, revisada 2010)	7
Figura 6: Tamaño ideal para las astillas (Norma SCAM 40:01, revisada 2010)..	8
Figura 7: Proceso recuperación de reactivos (GIACOMOZZI, 2010)	10
Figura 8: Proceso de pulpage kraft (GIACOMOZZI, 2010)	11
Figura 10: Perfil de temperaturas en proceso de cocción kraft (GIACOMOZZI, 2010).....	13
Figura 11: Diseño experimental	15
Figura 12: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el rendimiento clasificado.	25
Figura 13: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el rechazo.....	26
Figura 14: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el número Kappa.	28
Figura 15: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado la viscosidad intrínseca.	30
Figura 16: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el Índice de tensión.	31
Figura 17: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el Índice de rasgado.	33
Figura 18: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado coarseness.....	34
Figura 19: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el porcentaje de sólidos totales.	36
Figura 20: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el porcentaje de orgánicos.	36
Figura 21: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el porcentaje de inorgánicos.	37

Figura 22: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado la alcalinidad.....	39
Figura 23: Análisis test ANOVA para el rendimiento clasificado	63
Figura 24: Análisis test ANOVA para el rechazo.....	64
Figura 25: Análisis test ANOVA para el Kappa	65
Figura 26: Análisis test ANOVA para la viscosidad intrínseca	66
Figura 27: Análisis test ANOVA para el índice de tensión	67
Figura 28: Análisis test ANOVA para el índice de rasgado	68
Figura 29: Análisis test ANOVA para el coarseness	69
Figura 30: Análisis test ANOVA para sólidos totales	70
Figura 31: Análisis test ANOVA para el contenido de orgánicos	71
Figura 32: Análisis test ANOVA para el contenido de inorgánicos.....	72
Figura 33: Análisis test ANOVA para la alcalinidad	73

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Composición de coníferas y latifoliadas (BIERMANN, 1993).....	4
Tabla 2: Densidad básica y humedad histórica de las astillas de <i>Pinus radiata</i>	19
Tabla 3: Composición química de las astillas de proceso.....	19
Tabla 4: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el rendimiento clasificado	25
Tabla 5: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el rechazo	27
Tabla 6: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el Kappa.....	28
Tabla 7: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para la viscosidad intrínseca	30
Tabla 8: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el Índice de tensión	32
Tabla 9: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el Índice de rasgado.....	33
Tabla 10: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el coarseness ..	35
Tabla 11: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para contenido de sólidos totales	37
Tabla 12: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para contenido de orgánicos	38
Tabla 13: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para contenido de inorgánicos.....	38
Tabla 14: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para la alcalinidad ...	39

NOMENCLATURA

Símbolo	Definición
DP	Degree Polimerization (Grado de polimerización)
g	gramo
KI	Yoduro de potasio
Kg	Kilogramo
Kg/m ³	Kilogramo / metro cúbico
KMnO ₄	Permanganato de potasio
N	Normalidad
Na ₂ OH	Hidróxido de Sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sodio
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de sodio
SCAM	Sacandinavian Pulp, Paper, and Board, testing committee
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry (Asociación técnica de la Industria de Pulpa y Papel).
°C	Grados Celsius
%	Porcentaje
η	Viscosidad intrínseca
η_{rel}	Viscosidad relativa
η_{sp}	Viscosidad específica
$\mu\text{g}/\text{m}$	Microgramo / metro

RESUMO

MARTINEZ NEIRA, Patricio Alejandro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Efeito da espessura dos cavacos de *Pinus radiata* no processo de cozimento kraft.** Orientadora: Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: José Lívio Gomide e Adair José Regazzi.

Os materiais fibrosos têm sido utilizados pelo homem durante séculos para a fabricação de papel e celulose. De modo que as fibras sejam úteis devem ser tratadas mecanicamente e/ou quimicamente, a fim de desenvolver suas propriedades de papel, pois em seu estado nativo estão envolvidos em uma matriz chamada *lignina*. As condições que influenciam os parâmetros de cozimento dos cavacos são: a umidade, a idade e, basicamente as dimensões dos mesmos. O objetivo desse trabalho foi determinar o efeito da espessura dos cavacos de *Pinus radiata* no processo de cozimento kraft, principalmente através da medição dos parâmetros de cozimento, propriedades mecânica física e biométrica da polpa e propriedades do licor. Foram comparados amostras de cavacos com diferentes composições de espessura adicional de 0 a 10%. De acordo com os resultados, mostramos que os parâmetros de cozimento foram afetados. O fator relevante mostra que se adiciona cerca de 6% da espessura dos chips, os parâmetros de cozimento mostram, o desempenho tende a diminuir, há aumento de rejeitos e do número Kappa, entre outros. Sabe-se que os cavacos com maior espessura terão dificuldade na impregnação do licor, fazendo difícil o processo de difusão. Este estudo conclui que adicionar até 6% de espessura na composição dos cavacos, não afeta os parâmetros do cozimento kraft.

ABSTRACT

MARTÍNEZ NEIRA, Patricio Alejandro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Thickness effect of *Pinus radiata* chips in the kraft cooking process.** Adviser: Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-Advisers: José Lívio Gomide and Adair José Regazzi.

For centuries fibrous raw materials have been used by the man for paper and pulp making. To achieve paper properties, fibers bound together by a substance called lignin, are treated by means of mechanical and chemical processes. To make the industrial process possible, wood is chipped and classified before it is cooked at proper chemical load, pressure, time and temperature. According to the experience moisture, age, and dimension of the chipped wood have an important effect over the result of the cooking process. This work consist in determining the effect of over thick fraction in the chip of *Pinus radiata* in the kraft cooking process, measuring the main cooking parameters, pulp resistance properties, biometrics parameters of the fibers, and liquor properties. This is done by cooking different chips samples with controlled fractions of over thick content at the same process conditions. In this case a range from zero up to 10% of over thick content has been used in the different samples, cooked in laboratory batch digesters. According to the results obtained, it is found that cooking result parameters are affected in relation with the thickness of the chips. It is observed that more than 6% of over thickness in the chips have a negative effect on parameters like, yield, fiber rejection and Kappa, among others.

RESUMEN

MARTÍNEZ NEIRA, Patricio Alejandro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, febrero de 2012. **Determinación del efecto del sobre espesor de las astillas de *Pinus radiata* en el proceso de cocción kraft.** Orientadora: Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho. Consejeros: José Lívio Gomide y Adair José Regazzi.

Las materias primas fibrosas han sido utilizadas por el hombre desde hace siglos para la elaboración de papel, así como también de celulosa. Para que estas fibras sean útiles deben tratarse mecánica y químicamente, para así desarrollar sus propiedades papeleras, pues en su estado nativo, se encuentran envueltas en una matriz denominada lignina. Por requerimiento de los procesos la madera sólida debe transformarse en astillas, las que son sometidas a la cocción. Dentro de las características de las astillas que más influyen en los parámetros de las cocciones están humedad, edad y fundamentalmente el tamaño. Este trabajo consiste en determinar el efecto del sobre espesor de las astillas de *Pinus radiata* en el proceso de cocción kraft, midiendo principalmente los parámetros de las cocciones, propiedades físico mecánicas y biométricas de la pulpa, así como también propiedades de los licores. Todo lo anterior se compara en muestras de astillas con diferentes composiciones de sobre espesor, desde un 0% hasta un 10%. Según los resultados obtenidos, se demuestra que los parámetros de las cocciones se ven afectados por el sobre espesor de las astillas en el proceso de cocción a un factor H constante. Se observa que sobre 6% de sobre espesor en las astillas, los parámetros de las cocciones empeoran; el rendimiento tiende a decaer, el rechazo y el número Kappa a aumentar, entre otros, pues es sabido que astillas con mayor sobre espesor presentan dificultad en la impregnación con el licor, entorpeciendo el proceso de difusión. De este estudio se concluye que adicionar hasta un 6% de sobre espesor en la composición de las astillas, no afecta en los parámetros de la cocción kraft.

1. INTRODUCCIÓN

Las materias primas fibrosas han sido utilizadas por el hombre desde hace siglos para la elaboración de papel, así como también de celulosa. La invención de la imprenta creó la evolución industrial de ésta área en donde se incorporó a la madera como fuente principal de fibra para estos fines.

Sin embargo para que estas fibras sean útiles deben tratarse mecánica y químicamente, para así desarrollar sus propiedades papeleras, pues en su estado nativo, se encuentran envueltas en una matriz denominada lignina.

La facilidad con la que se puede lograr la liberación de las fibras y dejarlas individualizadas, con un relativo grado de pureza y con buenas propiedades papeleras, se logra, teniendo astillas (al inicio del proceso) con una buena granulometría, humedad, sin corteza, entre otras características.

Por lo tanto una de las primeras opciones, sería optimizar los astilladores, trabajo que se realizó y se expuso en la monografía ***“Evaluación de una nueva tecnología de cuchillos, en el astillador de Pinus radiata en Planta Arauco”*** (MARTINEZ, 2010), el cual concluyó que una mejora en la tecnología de los cuchillos está directamente relacionada con el aumento en el porcentaje de astillas aceptada, por lo tanto una disminución en las astillas con sobre tamaño y sobre espesor.

Otro factor que influye en el rendimiento clasificado de la pulpa, corresponde al manejo de la madera, cuanto más fresca esté la madera a procesar (mayor humedad), mejor es la astilla que se produce, lo que se traduce en un mayor rendimiento clasificado de la pulpa, y al contrario, cuanto menos humedad contenga la madera a procesar, produce astillas más heterogéneas con un alto porcentaje de sobre tamaño y sobre espesor, lo que finalmente implica problemas de impregnación del licor, aumento en los rechazos, entre otros.

Por otra parte dado el alto valor de la madera, en instalaciones modernas la fracción de sobre espesor no es re-astillada sino que es acondicionada y re-inyectada al flujo de alimentación de astillas al digestor. Lo anterior sumado a que los resultados de un proceso de cocción dependen en una importante medida en como el licor de cocción difunde al interior de

los conductos de las astillas surge el interés en evaluar el efecto de realizar la cocción de astillas de pino con un contenido de sobre espesor conocido. Por esta razón en el presente trabajo se presenta el efecto del sobre espesor de las astillas de *Pinus radiata* en el proceso de cocción kraft.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Determinar el efecto del sobre espesor de las astillas de *Pinus radiata* en el proceso de cocción kraft.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto sobre el rendimiento clasificado, rechazo y Kappa para un factor H constante.
- Evaluar los efectos en las propiedades físico mecánicas y biométricas de la pulpa.
- Evaluar los cambios en las propiedades del licor negro.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Características de las materias primas

3.1.1 Características de la madera

La madera antes de ser ingresada al proceso productivo, debe ser descortezada, astillada y clasificada. La corteza provoca problemas en la cocción y blanqueo de la pulpa (mayor consumo de químicos), así como en la calidad del producto (pintas con coloración en la hoja de celulosa) (FÄRLIN, 2008).

Es necesario astillar la madera para asegurar una difusión homogénea de reactivos, lo que se traduce en una cocción uniforme de las astillas. Las astillas para la producción de celulosa deben estar libres de contaminantes, tales como, corteza, arena y además debe ser fácil su impregnación (FÄRLIN, 2008).

La madera para la fabricación del papel puede ser clasificada en dos grupos principales; Coníferas (Softwood) y Latifoliadas (Hardwood) (KARLSSON, 2006).

La composición química de la madera es mostrada en la Tabla 1, para el caso de las latifoliadas y las coníferas. Para la experiencia mostrada en este trabajo se va a trabajar con astillas de *Pinus Radiata* lo que implica seleccionar las condiciones de cocción para esta especie tal como se indica en el procedimiento experimental descrito en el punto 4.2:

Tabla 1: Composición de coníferas y latifoliadas (BIERMANN, 1993)

Componentes	Composición	
	Latifoliadas (%) <i>P. Ejemplo Eucaliptus</i>	Coníferas (%) <i>P. Ejemplo Pinus radiata</i>
Celulosa	40-50	45-50
Hemilcelulosas		
Galacto	2-5	20-25
Xilanos	15-30	5-10
Lignina	18-25	25-35
Extractivos	1-5	3-8
Cenizas	0,4-0,8	0,2-0,5

Celulosa

En fibras de plantas, es la sustancia que determina el carácter de la fibra y permite la fabricación del papel. La celulosa es un carbohidrato compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno.

La fórmula química para la celulosa es $(C_6H_{10}O_5)^n$, donde n es el número de repeticiones de la unidad de azúcar o del grado de polimerización. El grado de polimerización varía entre un rango de 600 a 1500 (SMOOK, 1982).

Hemicelulosas

Al contrario de la celulosa, son polímeros de sólo glucosa, de cinco diferentes azúcares, de acuerdo al grado de polimerización:

- β -celulosa - Grado de polimerización entre 15 y 90
- γ -celulosa - Grado de polimerización menor a 15 (SMOOK, 1982).

Lignina

Sustancia altamente polimerizada, cuya función principal es “pegar” las fibras de celulosa entre ellas. La estructura química de la lignina es altamente compuesta y consiste principalmente un grupo fenil unido a un propano en tres dimensiones (SMOOK, 1982).

Extractivos

Corresponden a diversas sustancias que pueden estar presentes en las fibras nativas, las cuales dependen del origen de la planta y/o especie (resinas, ácidos, terpenos, entre otros). Muchas de estas sustancias son solubles en agua o solventes orgánicos neutros, y son colectivamente llamados extractivos (SMOOK, 1982).

Las estructuras de los grupos más importantes de la madera, se presentan a continuación (Figuras 1 a 3):

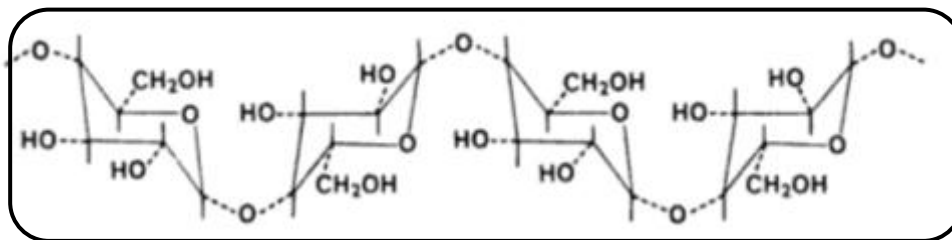


Figura 1: Molécula de celulosa (GEISSMAN, 1973)

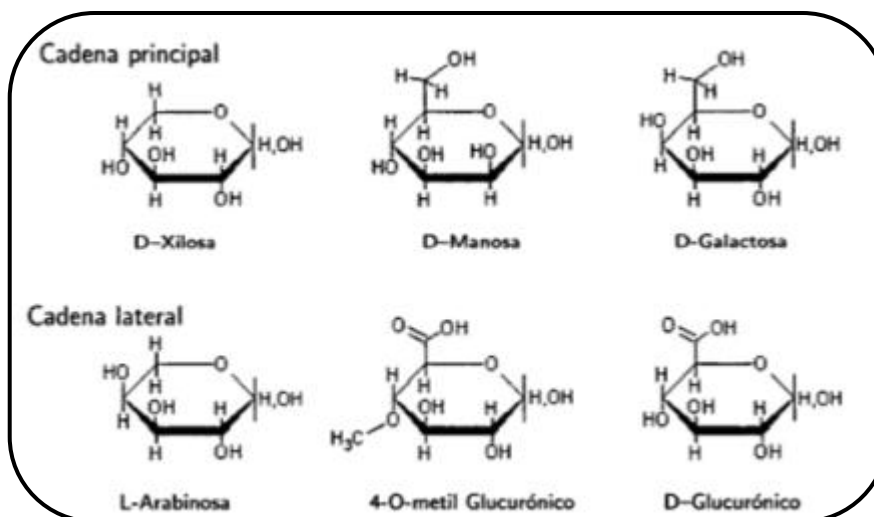


Figura 2: Azúcares componentes de hexosas, hemicelulosas (PABÓN, 2004)

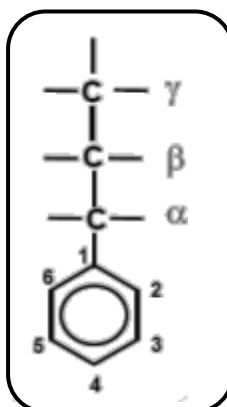


Figura 3: Unidad fundamental de Molécula de lignina (ARNALDOS, 2004)

Con el fin de iniciar el proceso de producción de Celulosa, las trozas de madera son convertidas en astillas, las cuales son clasificadas con el fin de tener astillas más homogéneas, lográndose una mejor cocción y por lo tanto mejores propiedades de fibra. En la Figura N°4, se presenta la definición de las dimensiones de las astillas.

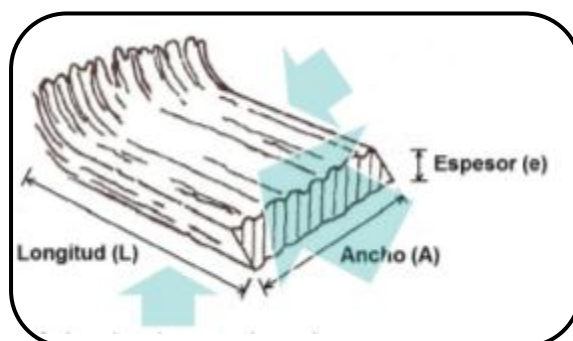


Figura 4: Definición de las dimensiones de una astilla (GIACOMOZZI, 2010)

Las astillas se clasifican por su tamaño de la siguiente manera, según la norma SCAM 40:01, revisada 2010:

Sobretamaño:	$\varnothing \geq 45 \text{ mm}$
Sobre espesor	$e \geq 8 \text{ mm}$
Aceptado	$7 \leq \varnothing \leq 45 \text{ mm}$ e $\leq 8 \text{ mm}$
Pin chip	$3 \leq \varnothing \leq 7 \text{ mm}$
Finos	$\varnothing \leq 3 \text{ mm}$

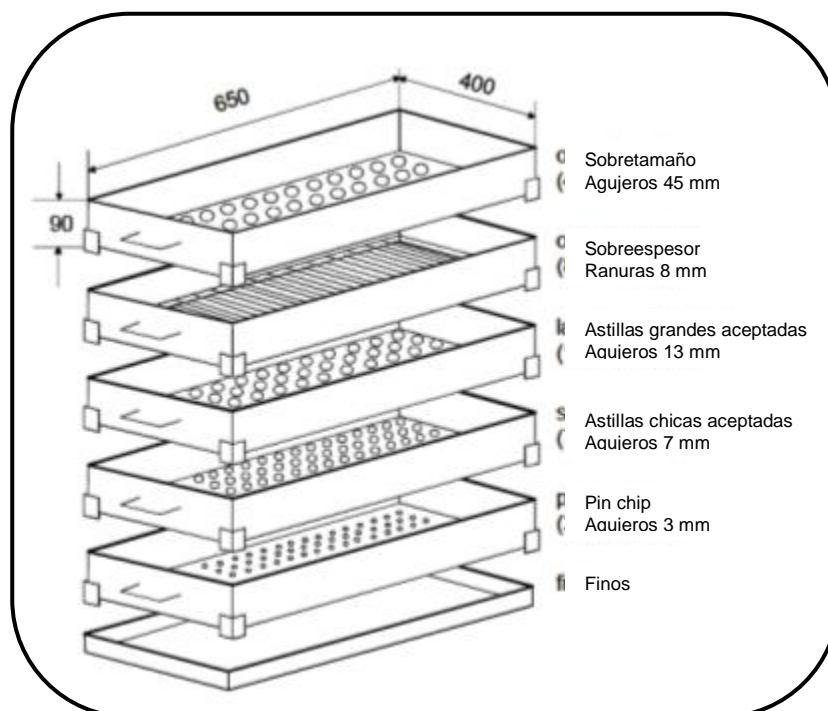


Figura 5: Clasificador de astillas (Norma SCAN 40:01, revisada 2010)

IMPORTANCIA DE LA GRANULOMETRÍA DE LAS ASTILLAS EN LAS PROPIEDADES DE LA PULPA KRAFT

En general, las astillas de mayor longitud originan mayor cantidad de fibras enteras, dado que, pocas fibras son cortadas en el astillado. Por otra parte astillas largas y anchas son difíciles de impregnar por los reactivos, lo que dificulta su cocción en el pulpaje kraft (FÄRLIN, 2008)

El espesor de las astillas debe ser adecuado, debido a que la cocción que se produce es incompleta, por la dificultad que tienen los reactivos en difundir hasta el centro de la astilla. De acuerdo a HOEKSTRA et al., 1983, el espesor óptimo está en el intervalo de 3,5 a 6 mm.

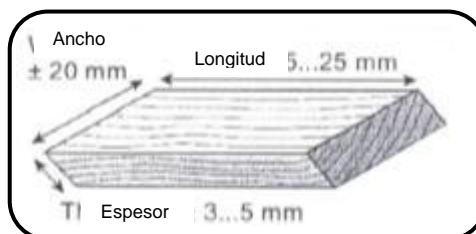


Figura 6: Tamaño ideal para las astillas (Norma SCAM 40:01, revisada 2010)

La importancia de un buen tamaño de astillas es que se obtiene una cocción uniforme, bajo porcentaje de rechazo, aumento en el rendimiento, disminución en los costos de producción entre otros.

Estudios de fracciones de astillas con diferentes espesores mostraron un retardo en la deslignificación en astillas con un aumento en el espesor (sobre 8 mm). La deslignificación es retardada con el incremento del espesor de las astillas. La formación del rechazo ocurre sólo con astillas de espesor sobre 8 mm. (SVEDMAN et al, 1996).

La variación del espesor en las astillas tiene notables efectos sobre los resultados de cocción (KOKKO, 2003). El espesor de la astilla es la dimensión más crítica para la deslignificación, rendimiento de pulpa y rechazo. (AKHTARUZZAMAN et al, 1979, Parte II).

El rendimiento decrece drásticamente con el aumento del número kappa a un mayor espesor de astilla (AKHTARUZZAMAN et al, 1979, Parte II).

3.1.2 Características del licor blanco

Corresponde a una solución alcalina usada en la cocción de la madera del proceso kraft compuesta por una mezcla de NaOH (Hidróxido de Sodio) y Na₂S (Sulfuro de Sodio).

3.2 Proceso de cocción kraft

Sistema de cocción alcalina presurizada a altas temperaturas introducidos en la industria en la década del 50 (SJÖSTRÖM, 1981).

El Proceso de cocción kraft también es conocido como pulpaje kraft o proceso de sulfato, el cual corresponde a una tecnología para la conversión de madera en pulpa de celulosa. Proceso que se logra a través de la influencia de dos factores; el primero, reactivo químicos, denominado licor blanco y el segundo, temperatura. Con estos factores se alcanza la disolución de la lignina presente en las astillas de madera, permitiendo individualizar las fibras, este proceso se denomina Proceso de pulpaje kraft ó proceso al sulfato (GIACOMOZZI, 2010).

El Licor blanco es una solución acuosa compuesta por sulfuro de sodio (Na₂S) e hidróxido de sodio (NaOH). El rango de temperatura de cocción varía entre 130 a 170°C.

El proceso genera fibras individuales con menor contenido de lignina y más flexibles, además de un licor residual que contiene reactivos que no han reaccionado, lignina disuelta, extractivos disueltos y carbohidratos disueltos, denominado licor negro, el cual se recuperan en otro sector de la planta (GIACOMOZZI, 2010).

Tal como se indica en la figura 7, el proceso kraft está compuesto por una línea de fibra y dos ciclos prácticamente cerrados: el de energía/recuperación de reactivos y el de horno de cal/ caustificación

(GIACOMOZZI, 2010). La línea de fibra inicia su proceso con la madera convertida en astillas, la cual es sometida a cocción produciéndose la pulpa. Posteriormente esta pulpa es harneada para eliminar los nudos, lavada, blanqueada y depurada para finalmente en forma de hoja seca embalada en fardos. En forma paralela los reactivos de la cocción son recuperados como licor negro débil el cual es concentrado por evaporación. Este licor concentrado es quemado (orgánicos) en la caldera de recuperación y los inorgánicos (químicos agotados en la cocción) recuperados como licor verde. Este último en el ciclo de recaustificación es regenerado a licor blanco (NaOH + Na₂S) para ser usado nuevamente en la cocción. (GIACOMOZZI, 2010).

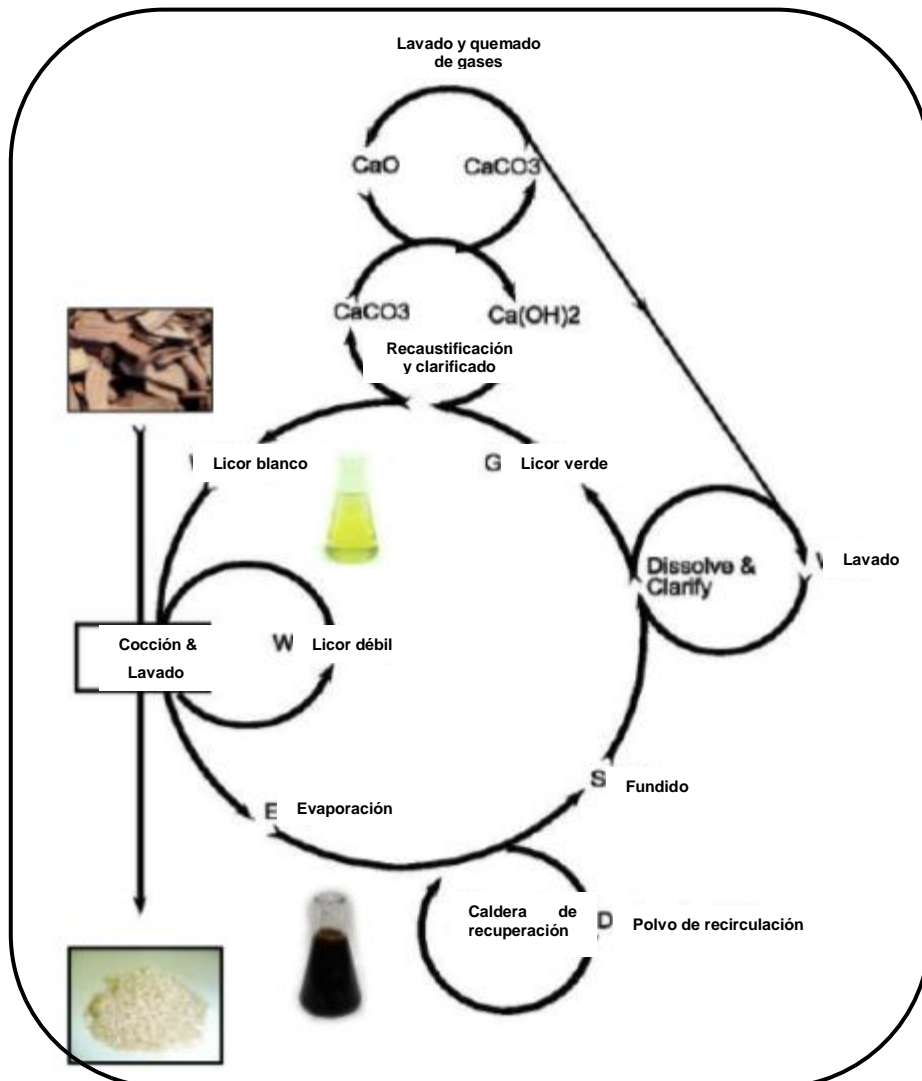


Figura 7: Proceso recuperación de reactivos (GIACOMOZZI, 2010)

A continuación como se indica en la figura 8, se esquematiza el proceso de cocción kraft. Este proceso está simulado en el Laboratorio y es el que permitió realizar las cocciones experimentales para este trabajo.

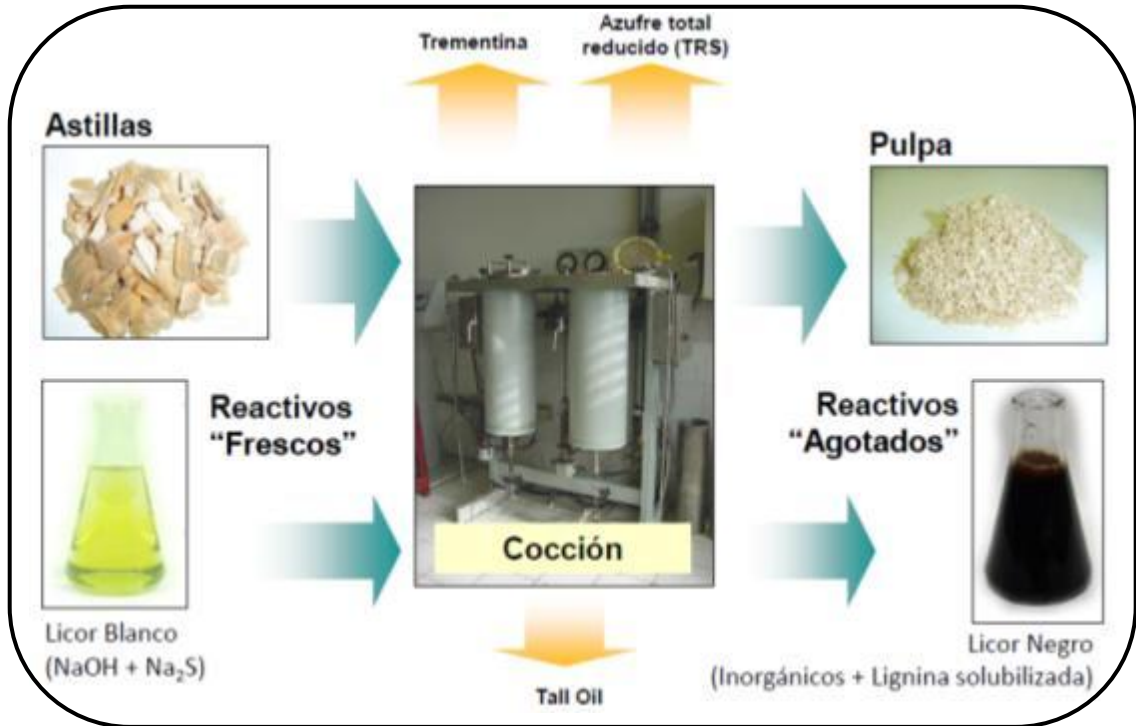


Figura 8: Proceso de pulpage kraft (GIACOMOZZI, 2010)

De acuerdo a Giacomozzi, 2010 el proceso de cocción kraft tiene una cinética de reacción que se subdivide en cinco etapas.

Etapa 1: Transporte de iones en licor de cocción a la superficie de las astillas a la capa de líquido estática.

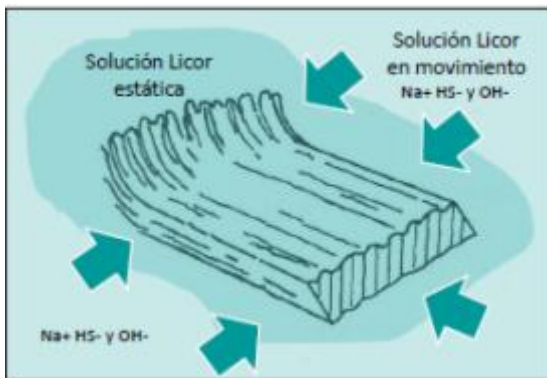
Etapa 2: Difusión de los iones al interior de las astillas.

Etapa 3: Reacciones química entre iones y componentes de la madera.

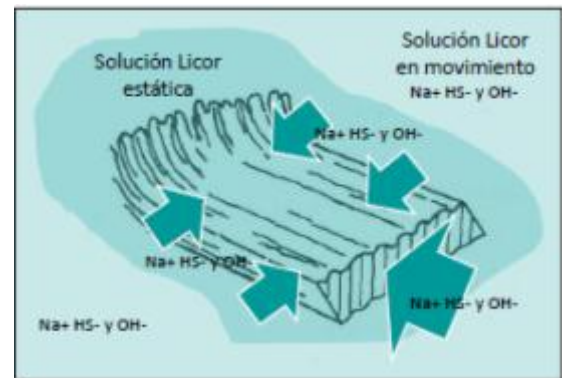
Etapa 4: Difusión de los productos de reacción al exterior de las astillas.

Etapa 5: Transporte de los productos de reacción al licor de cocción.

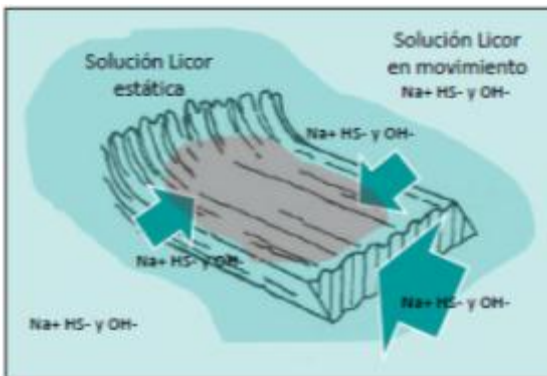
Estas etapas están indicadas a continuación en la figura 9.



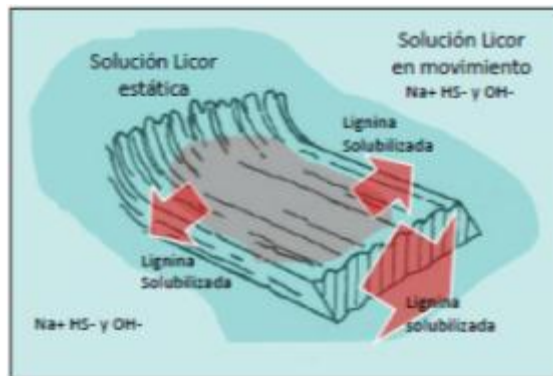
Etapa 1



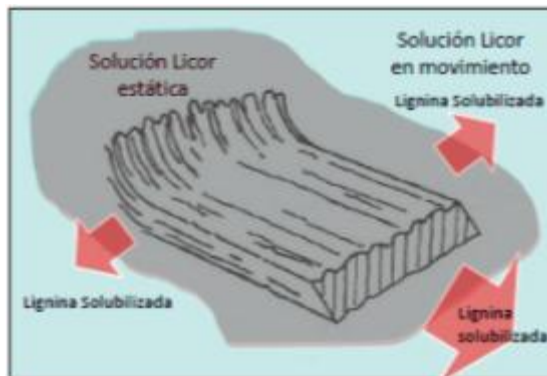
Etapa 2



Etapa 3



Etapa 4



Etapa 5

Figura 9: Etapas de la cinética de cocción kraft (GIACOMOZZI, 2010)

El proceso de cocción de las astillas en un digestor industrial se lleva a cabo en etapas con el fin de facilitar los fenómenos de penetración y

difusión de los químicos en la madera para producir la reacción de deslignificación. Como se indica en la figura 10 este proceso debe realizarse en un determinado tiempo con aumento gradual de la temperatura. La variación de las dimensiones de las astillas podrá entonces introducir perturbaciones en este proceso a nivel industrial, afectando la productividad de la planta.

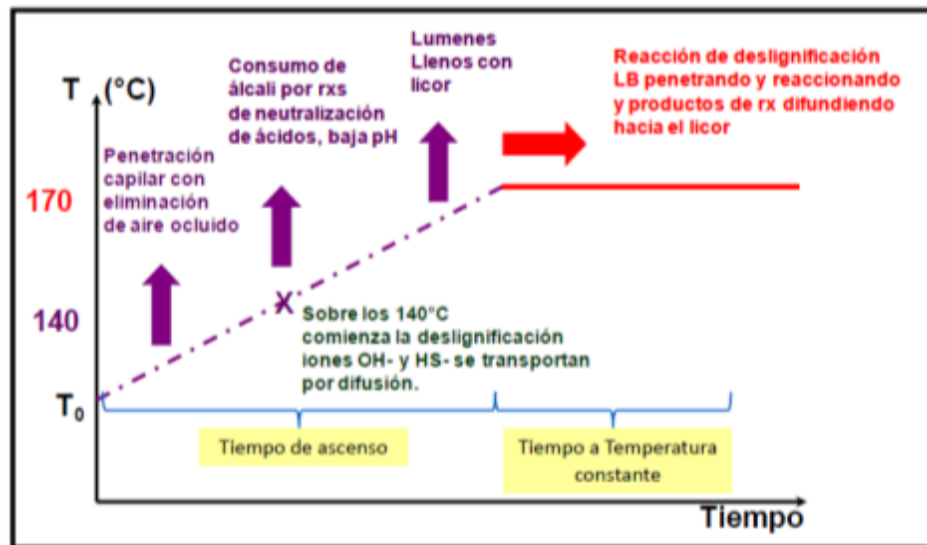


Figura 9: Perfil de temperaturas en proceso de cocción kraft (GIACOMOZZI, 2010)

Propiedades que afectan el proceso de pulpaje (GIACOMOZZI, 2010) son:

- Contenido de humedad: baja humedad en astilla afecta difusión de licor. Bajo rendimiento de cocción. Alto porcentaje de rechazo.
- Contenido de inorgánicos y metales: Iones inorgánicos como el calcio y potasio favorecen la formación de incrustaciones, mientras que metales como el Fe, Cu y Mn descomponen reactivos de blanqueo y favorecen la revisión de pulpa.
- Tiempo de almacenamiento: Degradación de madera por hongos causa pérdida de rendimiento y altos consumos de álcali.
- Factores de crecimiento: Madera de compresión o nudos disminuyen rendimiento, aumentan rechazos y consumo de álcali en cocción.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Elección de las astillas

Estudios anteriores (AVEDMAN et al, 1996), concluyen que la granulometría de las astillas está directamente relacionada con las propiedades finales de la pulpa, a menor porcentaje de astillas con sobre espesor y sobretamaño, mayor es el porcentaje de rendimiento de la pulpa y por lo tanto, menor es el porcentaje de rechazo.

De esta manera, se desea conocer fehacientemente el efecto de la granulometría de las astillas en las propiedades finales de la pulpa, para lo que se propone evaluar 4 tipos de mezclas de astillas con: 10%, 6%, 2% y 0% de sobre espesor.

4.2 Procedimiento experimental

4.2.1 Diseño experimental

Se realizarán cocciones con diferentes granulometrías de astilla, a fin de evaluar el efecto que tienen éstas en las propiedades de salida de la pulpa; rendimiento clasificado, kappa, además de las propiedades de la fibra y licor.

Las composición normal de las astillas que entran al proceso, están formadas por un 90% de astillas clasificadas y 10% de astillas de aserradero, en adelante las denominaremos "**astillas de proceso**".

Cocción 1: Denominada 10%, corresponden a 90% de astillas de proceso y 10% de astillas con sobre espesor.

Cocción 2: Denominada 6%, corresponden a 94% de astillas de proceso y 6% de astillas con sobre espesor.

Cocción 3: Denominada 2%, corresponden a 98% de astillas de proceso y 2% de astillas con sobre espesor.

Cocción 4: Denominada referencia, corresponden a 100% de astillas de proceso.

OBS: Todas las cocciones antes mencionadas se realizarán en triplicado.

Las condiciones de operación fijas para el trabajo experimental son las siguientes:

Temperatura de cocción : 170 °C.
 Tiempo de cocción : 57 min.
 Alkali Activo (Na₂O) : 18 %
 Sulfidez : 30%
 Factor H : 800

Las etapas a seguir para realizar las cocciones de las astillas en el digestor discontinuo (batch) convencional a escala piloto, se presentan en la siguiente figura 11:

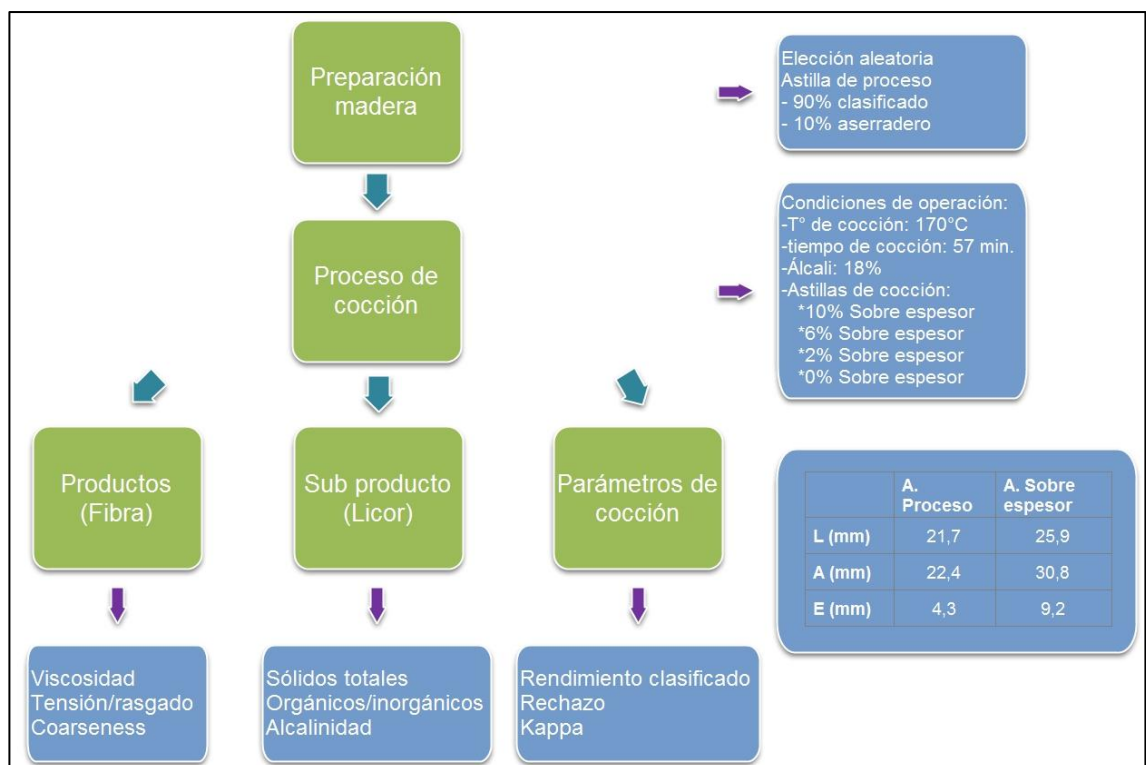


Figura 10: Diseño experimental

Posterior a la cocción se determinarán variables como: rendimiento de clasificado, el porcentaje de rechazo además de análisis tanto para la fibra como para el licor, los que se muestran a continuación:

Parámetros proceso:

- Rendimiento clasificado
- Rechazo
- Kappa

Para la fibra:

- Viscosidad
- Tensión/rasgado
- Coarseness

Para el licor:

- Sólidos totales
- Orgánicos e inorgánicos
- Alcalinidad

4.2.2 Materiales y reactivos

Dentro de los materiales a utilizar en la metodología experimental están:

- Astillas. Astillas de madera de *Pinus radiata* con una humedad ambiente, dentro de los cuales se diferencian 3 tipos de astillas que se utilizarán en este estudio; *clasificado*, *aserradero* y *sobre espesor*.
- Licor blanco. Licor formado por una mezcla de Hidróxido de Sodio (Na_2OH) y Sulfato de Sodio (NaSO_4)
- Licor negro. Licor obtenido del proceso de cocción, el cual contiene un gran porcentaje de lignina.
- Fenolftaleína. Reactivo utilizado como indicador para determinar la cantidad de álcali efectivo en el licor.
- Formaldehido. Reactivo utilizado como indicador para determinar la cantidad de álcali activo en el licor. La fenolftaleína y el formaldehido en conjunto, se utilizan para determinar el porcentaje de sulfidez del licor.

- Ácido clorhídrico, 1N. Reactivo utilizado para la titulación en la determinación del álcali activo y efectivo.
- Bandejas de aluminio. Destinada a contener las astillas para la determinación humedad.
- Naranja de metilo. Destinado a la determinación del contenido de orgánicos e inorgánicos en las muestras de licor negro.
- Ácido sulfúrico, 0,1N. Destinado a la determinación del contenido de orgánicos e inorgánicos en las muestras de licor negro.
- Ácido sulfúrico, 4N. Destinado a la determinación del índice kappa.
- Solución estandarizada de permanganato de potasio (KMnO_4) 0,1N. Destinado a la determinación del índice kappa.
- Solución estandarizada tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,2N. Destinado a la determinación del índice kappa.
- Yoduro de potasio (KI) 1N. Destinado a la determinación del índice kappa.
- Solución indicador de almidón al 0,4%. Destinado a la determinación del índice kappa.

4.2.3 Equipos

Dentro de los equipos a utilizar en la metodología experimental están:

- Balanza. Balanza técnica digital, de precisión 0.1 g, pesa hasta 12 Kg. Destinada a la medición del peso en los ensayos de determinación de humedad.
- Estufa con recirculación de aire. Destinada para la determinación de humedad de las astillas, opera a 105°C, con una precisión de 0.1°C.
- Digestor a escala piloto. Digestor batch o discontinuo programado automáticamente para asegurar que ocurra la penetración capilar y la posterior deslignificación. Destinado a la producción de pulpa de madera a partir de astillas de *Pinus radiata*.

- Sistema de clasificado de fibra a escala piloto. Destinado a la separación y clasificación de las fibras de madera
- Centrífuga. Destinada a filtrar la fibra húmeda.
- Termobalanza, marca Precisa, modelo XM-60. Destinada a la determinación de sólidos totales en la muestra de licor negro.
- Horno Mufla. Destinada a la determinación del contenido de orgánicos e inorgánicos en la muestra de licor negro.
- Medidor tensión-elongación, marca Lorentzen and Wettre, modelo SE 060 Alwetron TH1. Destinado a la determinación de las propiedades de hoja de ensayo.
- Guillotina de hoja doble. Destinado a la determinación de propiedades de tensión.
- Balanza analítica, con precisión de 0,01 g. Destinada a la determinación del peso, en uno de los caso de un set de hojas.
- Medidor de rasgado marca LW, modelo SE 009.
- Guillotinas de rasgado de hojas simple y doble.

4.3 Caracterización de las astillas de madera de *Pinus radiata*

La madera *Pinus radiata* para generar las astillas se obtienen de rollizos recopilados desde la VIII Región del país: La edad de los rollizos varían entre los 10 y 13 años.

La densidad básica y humedad histórica de las astillas de *Pinus radiata* del año 2011, son las que se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2: Densidad básica y humedad histórica de las astillas de *Pinus radiata*

	Densidad (kg/m ³)		Humedad (%)	
	Clasificada	Aserradero	Clasificada	Aserradero
Febrero	364	404	56,8	54,3
Marzo	371	408	53,8	53,8
Abril	363	396	52,7	55,8
Mayo	363	406	51,2	55,9
Junio	362	407	52,5	56,9
Julio	359	398	53,5	57,3
Agosto	366	405	53,6	57,8
Septiembre	366	411	54,4	57,5
Octubre	366	408	55,6	55,5
Noviembre	364	406	57,0	54,2
Promedio	364	405	54,1	55,9
D. estándar	3	5	1,9	1,5

Los valores promedios de la composición química de las astillas que son ingresadas al proceso productivo, son los que se muestran en la Tabla 3. Estos valores fueron obtenidos según la siguiente metodología: Método de caracterización de azúcares: Cromatografía líquida en base al procedimiento WALLIS 1196.

Método de caracterización de lignina soluble: TAPPI UM250.

Método de caracterización de lignina insoluble: TAPPI T22 om-98.

Tabla 3: Composición química de las astillas de proceso

Componentes	Composición (%)
	<i>Pinus radiata</i>
Glicana	49,95
Xilosa	5,85
Manosa	11,10
Galactosa	2,80
Arabinosa	1,25
Lignina	29,00

4.4 Caracterización de las fibras y licores

Las fibras y licores obtenidos de las cocciones son sometidos a análisis a fin de poder caracterizarlos y compararlos.

4.4.1 Caracterización de fibra

4.4.1.1 Determinación del número Kappa

El número kappa indica la cantidad de lignina remanente en la pulpa química, corresponde al indicador del grado de deslignificación alcanzado en el pulpaje.

Altos números kappa indican altos contenidos de lignina (BIERMANN, 1993)

$$\% \text{ lignina en pulpa} = 0,15 \times \text{número kappa}$$

Se debe tener en cuenta que el análisis Kappa indica la suma del contenido de lignina, ácidos hexenurónicos y azúcares de bajo peso molecular.

La determinación del índice kappa está basada en las normas Tappi T236 om-99 e ISO 302.

4.4.1.2 Determinación de la viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca de la pulpa es una medida de la longitud promedio de la cadena de celulosa (o grado de polimerización, DP) (BIERMANN, 1993).

La viscosidad intrínseca es el valor límite de viscosidad específica (η_{sp}) cuando la concentración (c) de la pulpa se aproxima a cero. Este valor es convertible en grado de polimerización (DP).

Se termina en primer lugar la viscosidad relativa (η_{rel}) y el resultado se convierte en viscosidad intrínseca (η) por medio de la fórmula de Martín.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

$$[\eta] = \text{Lim } \eta_{sp} / c$$

La determinación de la viscosidad intrínseca está basada en las normas Scan-C 15:62, ASTM D1795 e ISO 5351/1. Para ver más detalladamente el procedimiento, ver Apéndice B.

4.4.1.3 Determinación del índice tensión

El índice de tensión se mide como la longitud de una tira de papel, de un ancho definido, suspendida desde un extremo, causará su ruptura por efecto de su propio peso (Nm/g).

La determinación de tensión y otras propiedades en una hoja de ensayo está basado la norma Tappi 220 sp-01, Tappi 494 om-01 e ISO 1924-2. Para ver más detalladamente el procedimiento, ver Apéndice C.

4.4.1.4 Determinación del índice rasgado

Corresponde al número de m² de papel, cuyo peso aplicado a una hoja, produce un aumento de una rasgadura ya formada (mNm²/g).

La determinación del rasgado en hoja de ensayo esta basado en las normas Tappi 220 sp-01 e ISO 1974. Para ver más detalladamente el procedimiento, ver Apéndice D.

4.4.1.5 Determinación del coarseness

Corresponde a la masa que posee un metro de fibras, ordenadas consecutivamente. Se mide en microgramos por metro (μg/m).

La determinación del coarseness está basado en el manual del usuario del equipo Fiber tester. Para ver más detalladamente el procedimiento, ver Apéndice E.

4.4.2 Caracterización de licor

4.4.2.1 Determinación del contenido de sólidos totales

Corresponde a la cantidad de sólidos totales contenidos en el licor negro, medidos en este caso por medio de una termobalanza.

La determinación de sólidos totales en el licor negro está basado en el manual de operación de la termobalanza (marca Precisa, modelo XM-60). Para ver más detalladamente el procedimiento, ver Apéndice F.

4.4.2.2 Determinación del contenido de orgánicos e inorgánicos

Corresponde a la cantidad de orgánicos e inorgánicos contenidos en la muestra de licor negro, medidos en este caso por medio de un horno mufla.

La determinación del contenido de orgánicos e inorgánicos de una muestra de licor negro, está basado en la norma TAPPI T625 cm-85. Para ver más detalladamente el procedimiento, ver Apéndice G.

4.4.2.3 Determinación de la alcalinidad o álcali residual

Corresponde a la concentración (g NaOH/L) que no se consumieron en el proceso de cocción y están remanentes en el licor.

La determinación de la alcalinidad o álcali residual de una muestra de licor negro, está basado el método Kamyr S-636-50-02. Para ver más detalladamente el procedimiento, ver Apéndice H.

4.5 Parámetros de las cocciones

4.5.1 Rendimiento clasificado

El rendimiento clasificado corresponde la razón entre la masa de las fibras individualizadas (clasificadas) y la masa total de madera cargada al digestor, ambas en base seca.

$$\% \text{ Rendimiento Clasificado} = \frac{\text{Masa de pulpa clasificada}}{\text{Masa de madera seca}} \times 100$$

4.5.2 Rechazo

Corresponde a la razón entre la masa de haces de fibras que no lograron individualizarse (rechazadas) durante la cocción y la masa total de madera cargada al digestor, ambas en base seca.

$$\% \text{ Rechazo} = \frac{\text{Masa de pulpa rechazada}}{\text{Masa de madera seca}} \times 100$$

5. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados y discusión de los parámetros de las cocciones y caracterización tanto de las fibras como de los licores.

En todos los casos los datos fueron analizados estadísticamente por medio del análisis de varianza o test de ANOVA. Las medias fueron comparadas por medio del test de Duncan a un nivel de 5% de probabilidad.

El test ANOVA es un método para probar la igualdad o desigualdad de grupos, analizando la variación de cada grupo y la de la población.

Dentro de los gráficos que se mostrarán en las siguientes secciones se observan diferentes letras. Las letras distintas muestran las diferencias significativas entre las cocciones a un nivel de 5% de probabilidad por medio del test de Duncan al contrario, las letras iguales indican que no hay diferencias significativas entre los valores de cada una de las cocciones.

5.1 Parámetros de las cocciones

En primer lugar se muestran los resultados de los principales parámetros de las cocciones obtenidos de las cocciones realizadas con astillas con los diferentes contenidos de sobre espesor.

5.1.1 Rendimiento clasificado

En la figura 12 se muestran los resultados para el rendimiento clasificado luego de realizar las cocciones con distintos contenidos de sobre espesor. Se aprecia una clara tendencia a una disminución del rendimiento clasificado en la medida en que va aumentando el contenido de sobre espesor en la mezcla de astillas.

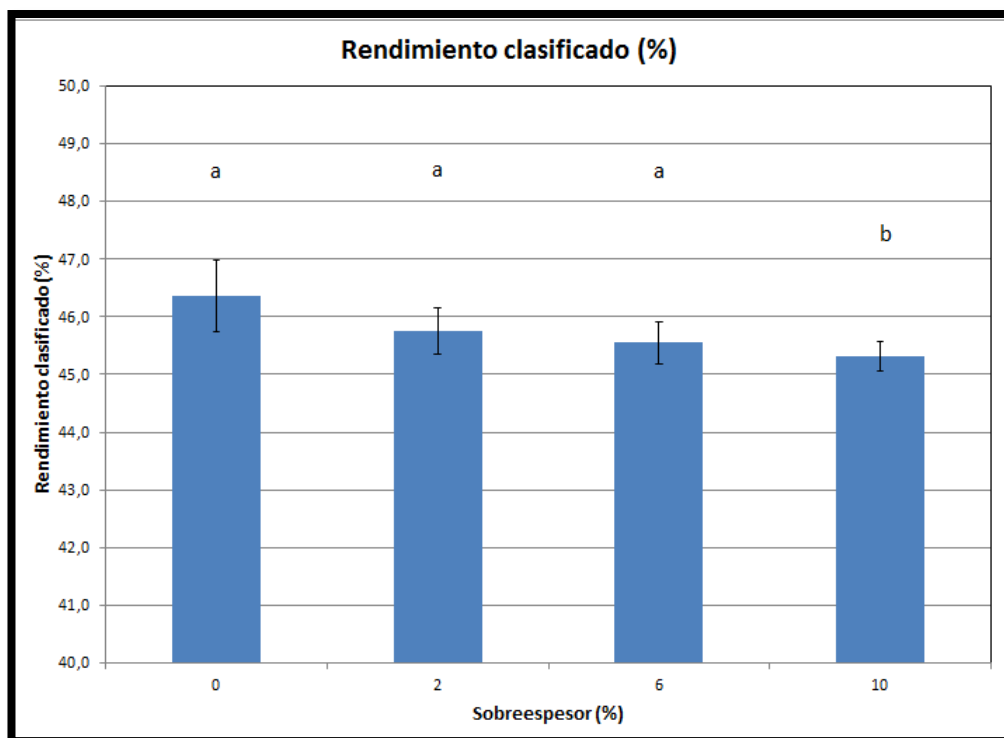


Figura 11: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el rendimiento clasificado.

OBS: En el Apéndice I, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, como se indica en la tabla 4 se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 4: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el rendimiento clasificado

% de sobre espesor	Media (%)	Desviación estándar (%)	Grupo 1	Grupo 2
0%	46,360	0,622		a
2%	45,760	0,403	b	a
6%	45,553	0,365	b	a
10%	45,323	0,258	b	

Al analizar el Grupo 1, es posible observar que el rendimiento clasificado se ve afectado al incorporar astillas con sobre espesor en las mezclas estudiadas, pues las astillas con 2%, 6% y 10% de sobre espesor son no difieren significativamente entre ellas en un nivel de 5% de

probabilidad según el test de Duncan. Al analizar el grupo 2, es posible observar que el rendimiento clasificado no difiere significativamente hasta la cocción con un 6% de sobre espesor.

Se espera que a mayores porcentajes de sobre espesor (>10%) en las cocciones el rendimiento tienda a disminuir aun mas.

5.1.2 Rechazo

En la figura 13 se muestra el comportamiento de los rechazos para los distintos valores de sobre espesor. Se aprecia una clara tendencia al alza de los rechazos en la medida que aumenta el sobre espesor. Esto es consecuente con el resultado obtenido para el rendimiento clasificado mostrado en la figura 12.

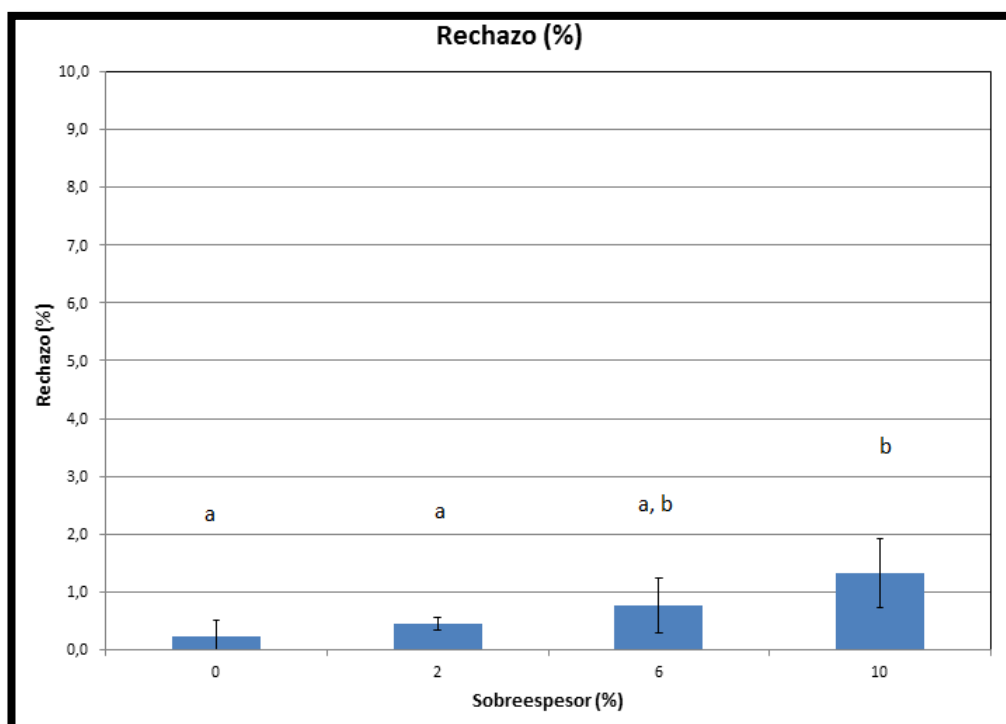


Figura 12: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el rechazo.

OBS: En el Apéndice J, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 5: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el rechazo

% de sobre espesor	Media (%)	Desviación estándar (%)	Grupo 1	Grupo 2
0%	0,230	0,269	a	
2%	0,450	0,115	a	
6%	0,770	0,478	a	b
10%	1,323	0,597		b

Al analizar el Grupo 1, es posible observar que el rechazo se ve afectado a un 10% de sobre espesor en la astilla.

Al analizar el Grupo 2, es posible observar que el rechazo es significativamente igual a un 6% y 10% de sobre espesor y ligeramente mayor a los rechazos de las otras cocciones (0 y 2%).

De ambos análisis se verifica que a mayor porcentaje de sobre espesor, la impregnación de las astillas no es buena, lo que se ve reflejado en un aumento del porcentaje de fibra rechazada después de la cocción.

Se espera que a mayores porcentajes de sobre espesor (>10%) en las cocciones el rechazo tienda a aumentar considerablemente.

Del rendimiento clasificado y del rechazo se obtiene lo que se denomina "rendimiento total", que corresponde a la suma de ambos parámetros. El gráfico del rendimiento total y el análisis de test ANOVA se puede observar en el Apéndice I, de los cuales es posible observar que en el sistema de cocción y clasificación de fibra no existen pérdidas de fibra.

5.1.3 Número Kappa.

En la figura 14 se observa que el número Kappa no muestra variación para contenidos de sobre espesor de hasta un 6%. Para 10% de sobre espesor se produce un claro aumento, de lo que se puede inferir que la impregnación fue inadecuada. Esto sumado a que el rendimiento para este caso fue menor, implica que la fibra resultante de esta cocción debe haber tenido una alta dispersión en los valores Kappa de las fibras, habiendo entre

ellas algunas con un valor muy alto de Kappa (no cocidos) dando una media del valor encontrado.

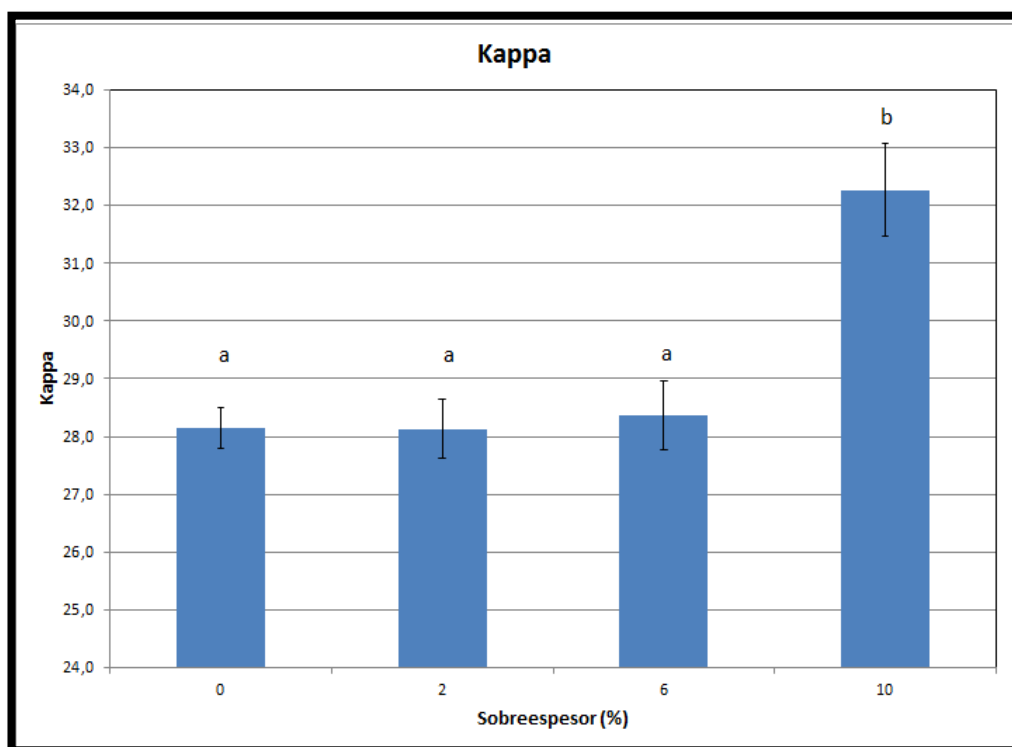


Figura 13: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el número Kappa.

OBS: En el Apéndice L, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 6: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el Kappa

% de sobre espesor	Media	Desviación estándar	Grupo 1	Grupo 2
0%	28,150	0,354	a	
2%	28,133	0,503	a	
6%	28,367	0,603	a	
10%	32,267	0,808		b

Al analizar ambos grupos simultáneamente, se observa que el Kappa es significativamente igual hasta la cocción con un 6% de sobre espesor,

luego se observa una diferencia significativa entre ellos donde el número Kappa de la cocción con 10% de sobre espesor aumenta significativamente. Se espera que a mayores porcentajes de sobre espesor (>10%) en las cocciones el Kappa tienda a aumentar, debido a los problemas de impregnación que conlleva utilizar mayor cantidad de astillas con sobre espesor.

Analizando las tres variables agrupadas; rendimiento clasificado, rechazo y Kappa, es posible observar que hasta agregar hasta un 6% de sobre espesor en las astillas de cocción no tiene efectos en los parámetros de cocción, sin embargo estas propiedades comienzan a alterarse sobre el 10% de sobre espesor.

Tendencia que es de esperar ya que a mayor porcentaje de sobre espesor en las astillas de cocción, se dificulta aún más la impregnación del licor en la astilla y por lo tanto, disminuye el rendimiento, aumenta el rechazo y el Kappa.

5.2 Caracterización del producto

5.2.1 Viscosidad intrínseca

En la figura 15 podemos observar el comportamiento de la viscosidad el que a pesar de indicar una cierta tendencia a aumenta en función de la cantidad de sobre espesor, su proporción es irrelevante en relación a los valores que se obtienen en la práctica industrial.

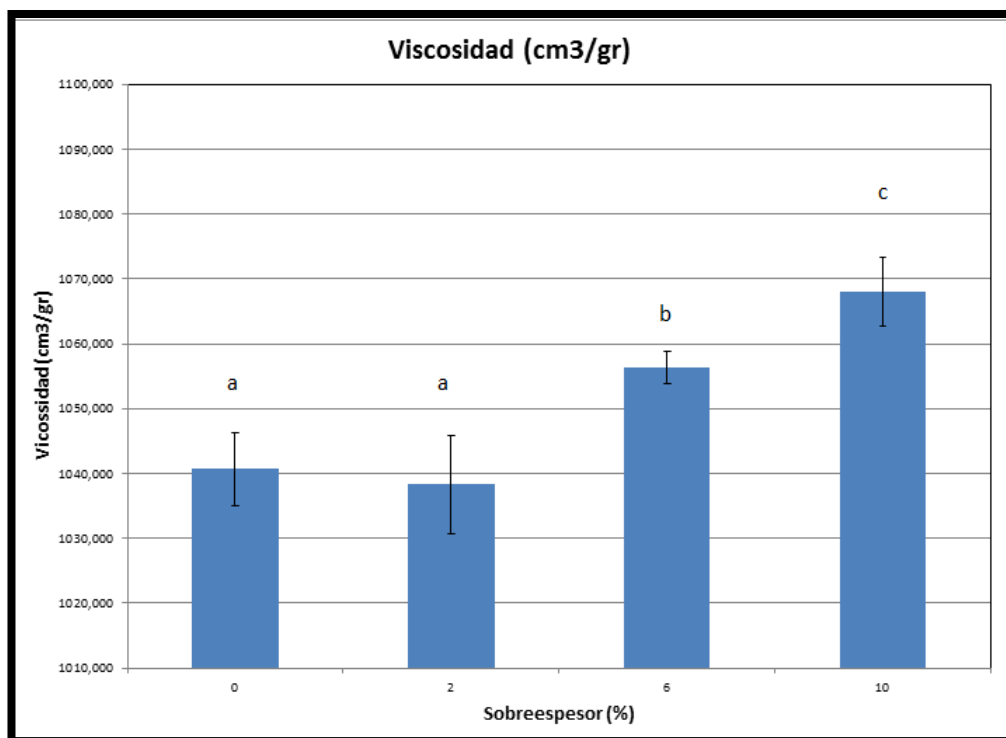


Figura 14: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado la viscosidad intrínseca.

OBS: En el Apéndice M, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 7: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para la viscosidad intrínseca

% de sobre espesor	Media (cm ³ /g)	Desviación estándar (cm ³ /g)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
0%	1040,667	5,686	a		
2%	1038,333	7,572	a		
6%	1056,333	2,517		b	
10%	1068,000	5,292			c

Al analizar los 3 grupos simultáneamente, es posible observar que la viscosidad tiende a aumentar cuando aumenta el porcentaje de sobre espesor en las astillas de cocción. Esto se explicaría debido a que cuanto más sobre espesor tenga la muestra, más difícil se hace la cocción de esta,

por lo que existe una menor degradación de la muestra, lo que se traduce en fibras más enteras, y por lo tanto una mayor viscosidad intrínseca.

5.2.2 Índice de tensión

En la figura 16 se muestra que la tensión no se vio afectada por efecto de variar la proporción de sobre espesor. Los ensayos se realizaron con un grado de refinación equivalente a 25 °SR.

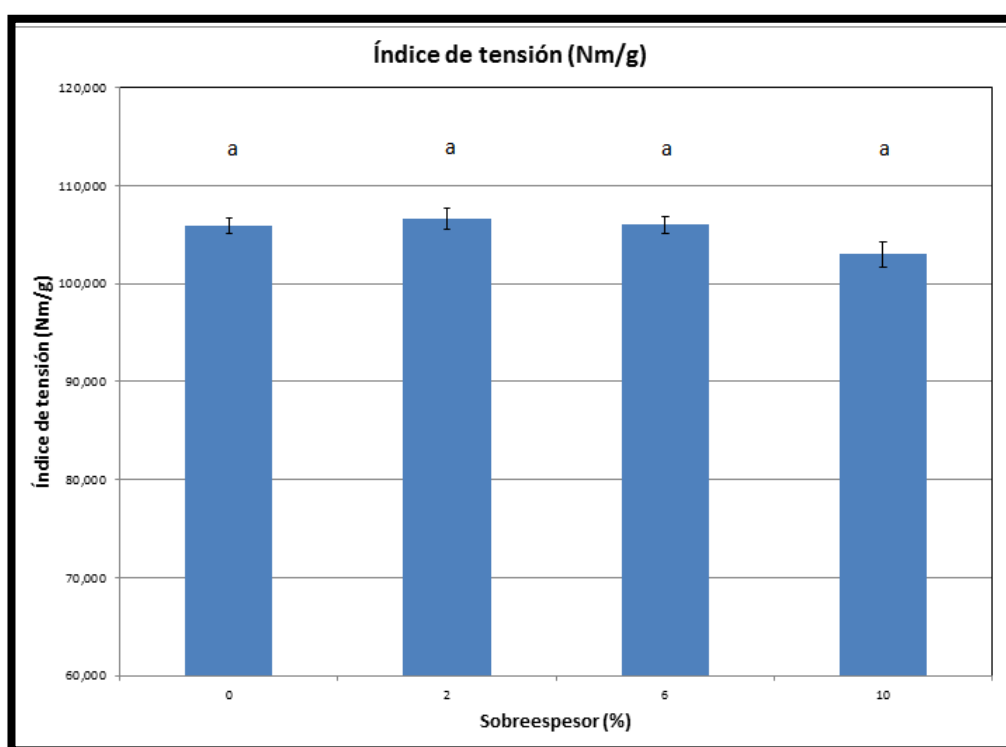


Figura 15: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el Índice de tensión.

OBS: En el Apéndice N, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 8: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el Índice de tensión

% de sobre espesor	Media (Nm/g)	Desviación estándar (Nm/g)	Grupo 1
0%	105,867	0,808	a
2%	106,667	1,041	a
6%	106,000	0,866	a
10%	103,000	1,323	a

Es posible observar que no hay diferencias significativas entre la cocción sin sobre espesor y las cocciones con sobre espesor. Por lo que se concluye que el sobre espesor en las astillas de cocción no tiene efecto en el Índice de tensión.

5.2.3 Índice de rasgado.

El comportamiento del índice de rasgado se muestra en la figura 17. No se aprecia efecto de importancia sobre esta variable, respecto de la práctica industrial. Esta propiedad se analizó en pulpa refinada a 25 °SR.

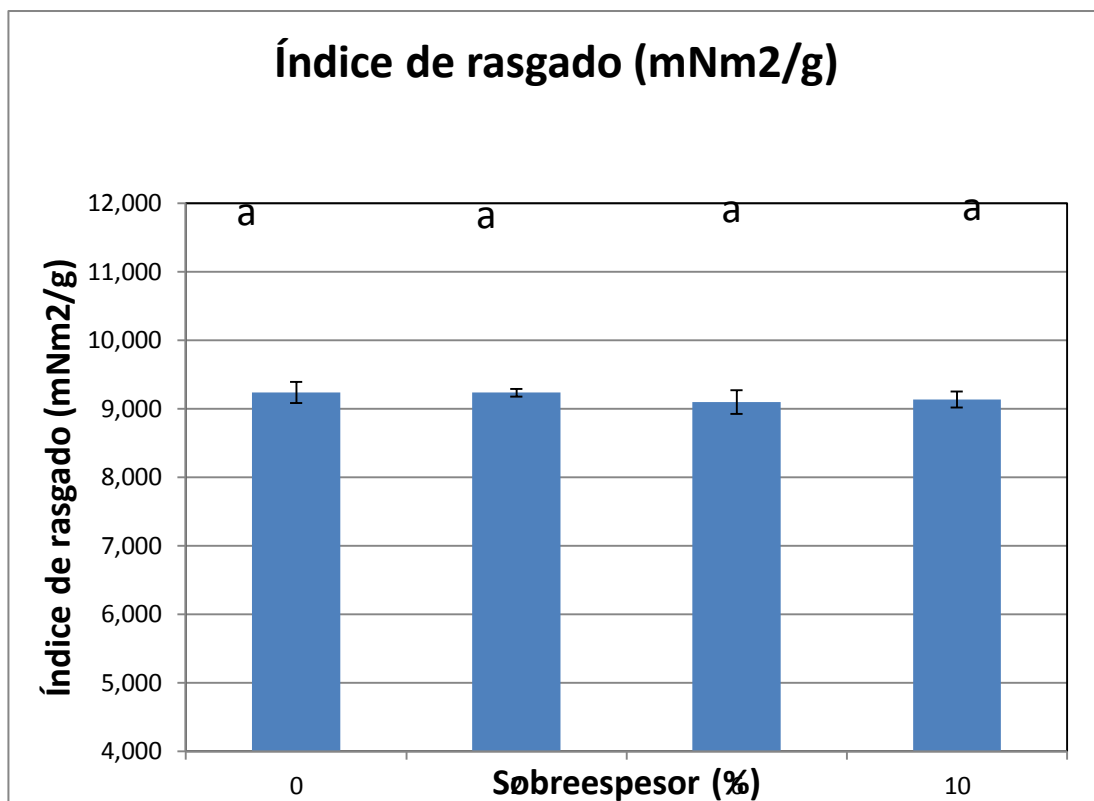


Figura 16: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el Índice de rasgado.

OBS: En el Apéndice O, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 9: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el Índice de rasgado

% de sobre espesor	Media (mNm ² /g)	Desviación estándar (mNm ² /g)	Grupo 1
0%	9,233	0,153	a
2%	9,233	0,058	a
6%	9,100	0,173	a
10%	9,133	0,115	a

Se observa que el Índice de rasgado es significativamente igual hasta la cocción con un 6% de sobre espesor, luego se observa una diferencia significativa entre el índice de rasgado de las cocciones 0, 2 y 6% de sobre espesor respecto de la cocción con 10% de sobre espesor. Esto se

explicaría debido a que cuanto más sobre espesor tenga la muestra, más difícil se hace la cocción de esta, por lo que existe una menor degradación de la muestra, lo que se traduce en fibras más enteras, una menor superficie de contacto y por lo tanto un menor índice de rasgado, asociado a su vez a un mayor número Kappa.

Se espera que a mayores porcentajes de sobre espesor (>10%) en las cocciones el índice de rasgado tienda a disminuir.

5.2.4 Coarseness.

En la figura 18 se presenta el resultado del coarseness para las distintas cocciones. No hay diferencia de esta propiedad en los distintos casos presentados.

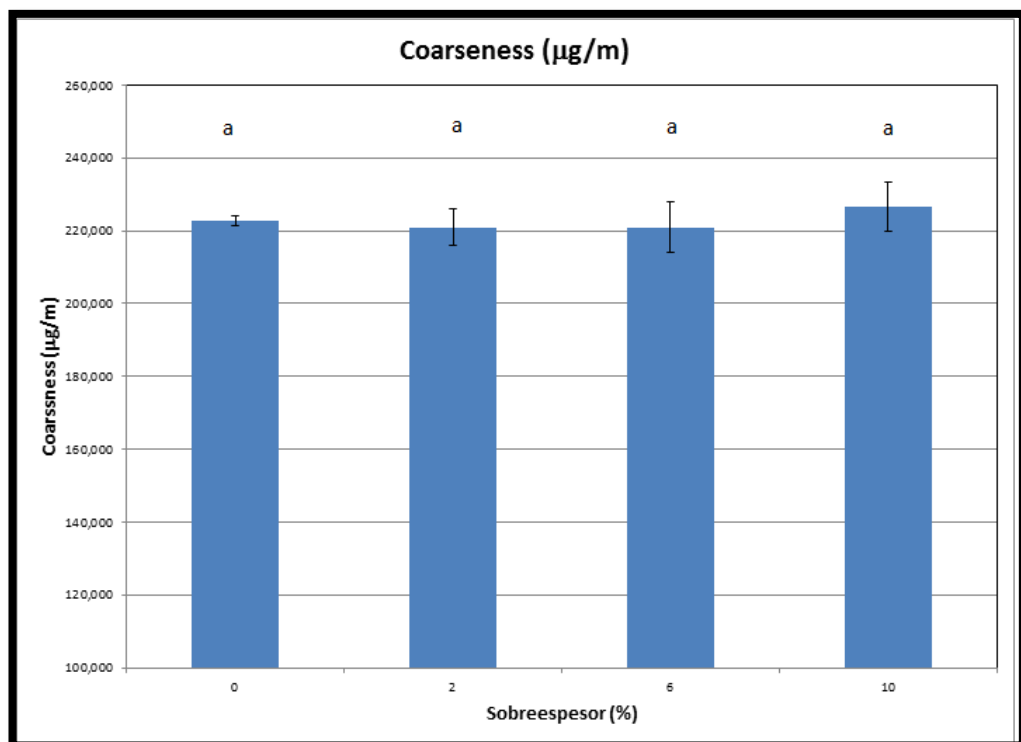


Figura 17: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado coarseness.

OBS: En el Apéndice P, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 10: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para el coarseness

% de sobre espesor	Media (µg/m)	Desviación estándar (µg/m)	Grupo 1
0%	222,700	1,308	a
2%	220,967	4,885	a
6%	220,900	6,920	a
10%	226,567	6,698	a

Es posible observar que no hay diferencias significativas entre la cocción sin sobre espesor y las cocciones con sobre espesor. Por lo que se concluye que el sobre espesor en las astillas de cocción no tiene efecto en el coarseness.

5.3 Caracterización del subproducto

5.3.1 Contenido de sólidos totales, orgánicos e inorgánicos.

En las figuras número 19, 20 y 21 que se presentan a continuación se muestra el resultado del contenido de sólidos totales, cantidad de orgánicos y cantidad de inorgánicos respectivamente para el licor de cocción.

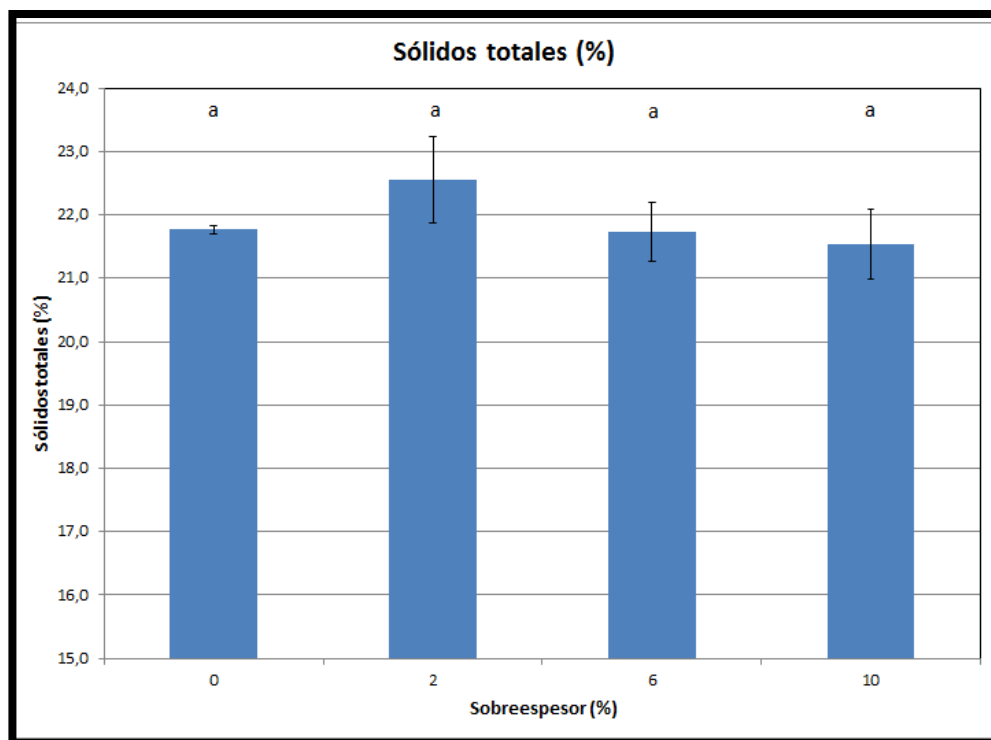


Figura 18: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el porcentaje de sólidos totales.

OBS: En el Apéndice Q, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

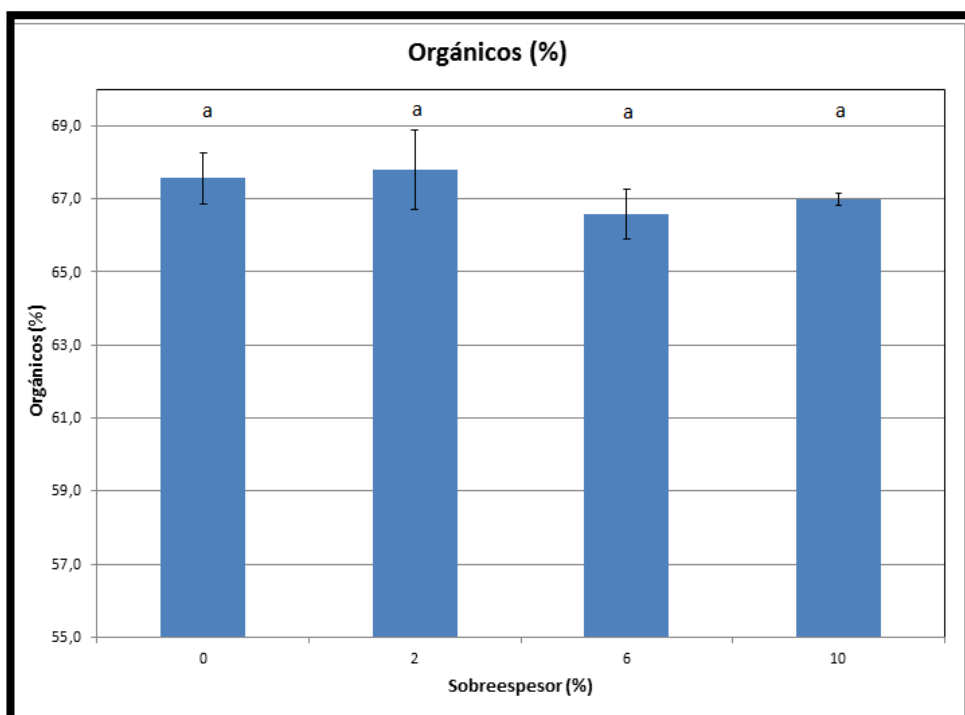


Figura 19: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el porcentaje de orgánicos.

OBS: En el Apéndice R, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

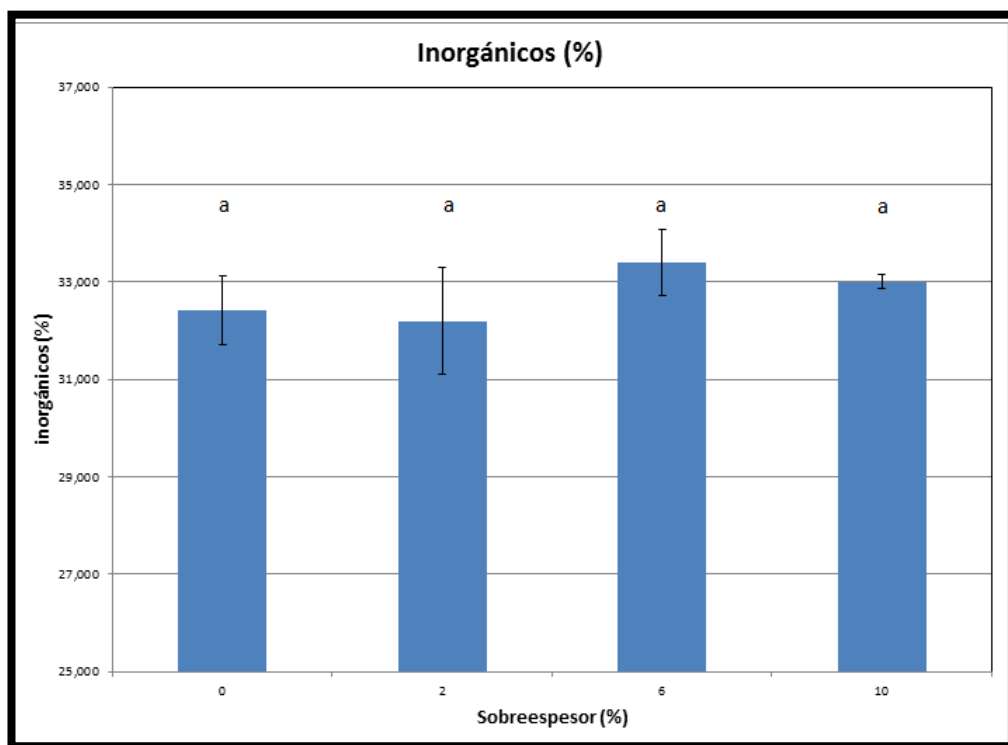


Figura 20: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado el porcentaje de inorgánicos.

OBS: En el Apéndice S, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 11: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para contenido de sólidos totales

% de sobre espesor	Media (%)	Desviación estándar (%)	Grupo 1
0%	21,773	0,064	a
2%	22,550	0,678	a
6%	21,733	0,464	a
10%	21,535	0,544	a

Tabla 12: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para contenido de orgánicos

% de sobre espesor	Media (%)	Desviación estándar (%)	Grupo 1
0%	67,567	0,705	a
2%	67,807	1,094	a
6%	66,593	0,679	a
10%	66,990	0,156	a

Tabla 13: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para contenido de inorgánicos

% de sobre espesor	Media (%)	Desviación estándar (%)	Grupo 1
0%	32,433	0,705	a
2%	32,193	1,094	a
6%	33,407	0,679	a
10%	33,010	0,156	a

De los gráficos y tablas anteriores; contenido de sólidos totales, orgánicos e inorgánicos es posible apreciar que en cada uno de ellos, no hay diferencias significativas entre las respuestas y el porcentaje de sobre espesor en las astillas de cocción. Por lo que se concluye que no hay efectos del sobre espesor en el contenido de sólidos totales, contenido de orgánicos e inorgánicos.

5.3.2 Alcalinidad.

En la figura siguiente se muestra el comportamiento de la alcalinidad del licor producto de la cocción. No se aprecia efecto alguno para sobre espesores entre 0 y 6%. Para un sobre espesor de 10% se observa un menor valor lo cual puede estar ligado a una mala difusión del licor en las astillas, consumiéndose el álcali en forma no homogénea en las astillas de menor espesor.

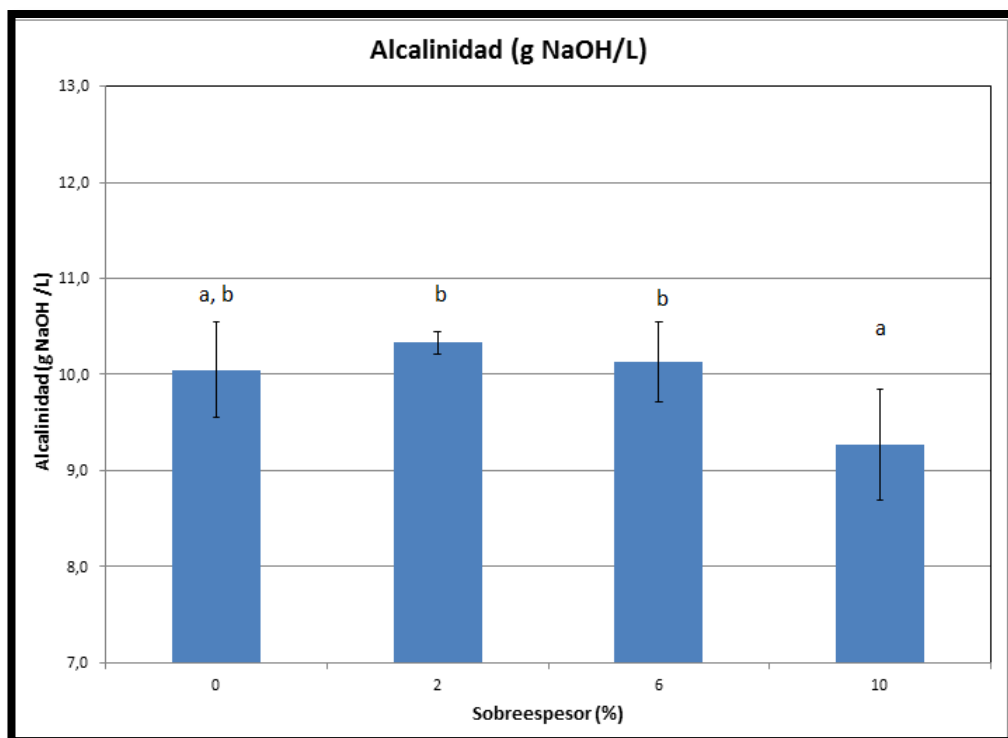


Figura 21: Comparación entre las cuatro diferentes cocciones, evaluando como resultado la alcalinidad.

OBS: En el Apéndice T, se muestra el gráfico de caja y bigotes y la representación por código de nivel del análisis de varianza mediante el test de ANOVA.

Del análisis estadístico test ANOVA, se obtienen los siguientes grupos homogéneos:

Tabla 14: Tabla resumen de contraste múltiple de rango para la alcalinidad

% de sobre espesor	Media (gNaOH/L)	Desviación estándar (gNaOH/L)	Grupo 1	Grupo 2
0%	10,050	0,495	a	b
2%	10,333	0,115		b
6%	10,133	0,416		b
10%	9,267	0,577	a	

Se observa que la alcalinidad de los licores son significativamente iguales hasta la cocción con un 6% de sobre espesor, luego se observa una diferencia significativa de las alcalinidades anteriores respecto de la cocción con 10% de sobre espesor, el cual presenta una disminución en la

alcalinidad, lo cual se debería a un mayor consumo de reactivo (en en caso de astillas con un 10% de sobre espesor) en las astillas con mayor porcentaje de sobre espesor, lo que se ve reflejado en una menor alcalinidad en el licor.

Se espera que a mayores porcentajes de sobre espesor (>10%) en las cocciones la alcalinidad tienda a disminuir considerablemente.

6. CONCLUSIONES

Este trabajo permite concluir que el sobre espesor tiene efectos importantes sobre algunos de los parámetros de cocción de la pulpa de astillas de pino, para condiciones de cocción constantes en el laboratorio, como se indica a continuación:

En primer lugar se aprecia que el rechazo clasificado aumenta en 0,1 % por cada punto porcentual de aumento de la cantidad de sobre espesor.

Consecuentemente con lo anterior el rendimiento clasificado disminuye con el aumento de los rechazos y corresponde a una disminución de 0,104 puntos porcentuales por cada punto porcentual de aumento en el sobre espesor. Este es un valor muy relevante a escala industrial dado que la madera representa sobre el 50% del costo directo de producción.

El aumento en 4 puntos del Kappa resultante en la cocción con un 10% de sobre espesor es interesante ya que indica que hay una mala distribución de la impregnación del licor en las astillas. Probablemente se obtienen fibras de madera sin cocer que afectan el valor Kappa al alza.

Respecto de las propiedades físico mecánicas se concluye que no hay cambios de estas propiedades lo cual es esperable si consideramos que todas las cocciones se hicieron en similares condiciones.

No se apreciaron efectos en la concentración de sólidos totales, contenido de orgánicos e inorgánicos con la variación de la proporción de sobre espesor en las astillas de cocción.

De este estudio es posible concluir, que al utilizar proporciones de astillas hasta un 6% de sobre espesor, no hay un efecto en los parámetros de las cocciones ni en las características de las fibras.

Este estudio demuestra que algunos parámetros (rendimiento clasificado, rechazo, kappa, entre otros), se ven afectados negativamente a proporciones de sobre espesor mayor a un 6%.

7. SUGERENCIAS

Se sugiere considerar la incorporación de astillas con sobre espesor hasta un 6% de proporción, pues se concluyó en este trabajo, que hasta este valor no hay efectos considerables en los parámetros de las cocciones y propiedades de la fibra. Por otra parte para valores de sobre espesor mayores a 6% que se dan en la industria, es altamente conveniente estudiar la forma de minimizar esta fracción en la producción de astillas.

Estudiar el efecto en la limpieza de la pulpa dado que como se observó en las cocciones con 10% de sobre espesor, un mayor Kappa sugiere la generación de shives.

8. BIBLIOGRAFIA

- Akhtaruzzaman A. y Virkola N. “*Influence of Chip dimensions in kraft pulping*”
Parte I. Paperi ja Puu 61 (9) : 578-580 (1979).
- Akhtaruzzaman A. y Virkola N. “*Influence of Chip dimensions in kraft pulping*”
Parte II. Paperi ja Puu 61 (10) : 629-634 (1979).
- Arnaldos J., “*Manual de Ingeniería Básica para la prevención y extinción de incendios forestales*”, Editorial Mundi-Prensa Libros, 2004.
- ASTM-D 1795 “*Standard Test Method for Intrinsic Viscosity of Cellulose*”
- Barahona G. Memoria para optar al Título de Ingeniero Forestal “*Variación de la composición química en albura, duramen y altura de madera pulpable de Eucalyptus globulus provenientes de monte alto y monte bajo*”. Universidad de Chile. 2005
- Biermann C., “*Essentials of Pulping and Papermaking*”. Department of Forest Products and Center for Advanced Materials Research Oregon State University Corvallis, Oregon. 1993.
- Costa M., Gomide J.L., Zanuttini, Souza E. y Neto M.B., “*Mecanismo de Impregnacao alcalina dos cavacos de Eucalytus spp*”. ABTCP 2004.
- Färlin A., Master Thesis “*Analysis of chip quality and value of Norske Skog pisa mill*”. Department of Forest Products, Swedish University of Agricultural Sciences. 2006
- Geissman T.A., “*Principios de la química orgánica*” Editorial Reverte. 1973.
- Giacomozzi D., Manual Bioforest, Celulosa, Grupo Arauco “*Unidad 3: Procesos de Cocción Pulpaje Kraft*”, Agosto 2010.
- Hoekstra P., Veal Lee P., “*TAPPI Journal the effects of chip size on mechanical pulp properties and energy consumption*” Vol. 66(9), pp. 119-122 (1983)
- Informe técnico, “*Análisis de la utilización de madera con alto tiemo de almacenamiento Línea 2 Planta Arauco*”, Superintendencia técnica, Planta Arauco, Junio de 2011.

- ISO 1924-2 - Paper and board - *“Determination of tensile properties -- Part 2: Constant rate of elongation method”*
- ISO 1974- Paper – *“Determination of tearing resistance (Elmendorf method)”*
- ISO 2469 - Paper, board and pulps – *“Measurement of diffuse reflectance factor”*
- ISO 2470 - Paper, board and pulps – *“Measurement of diffuse blue reflectance factor -- Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness)”*
- ISO 3688 - Pulps – *“Preparation of laboratory sheets for the measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness)”*
- ISO 5351/1 - Pulps – *“Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution”*
- Karlsson H., *“Fibre Guide: Fibre Analysis and process applications in the pulp and paper industry”*. 2006.
- Kokko P. *“Optimizing the chip for cooking through chipping & screening processes”*. Fall Technical Conference (2003).
- Lee Q. F. *“The effect of particle size distribution on pressure drop through packed beds of cooked wood chips”*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 83, August 2005.
- Martínez P. Monografía *“Evaluación de una nueva tecnología de cuchillos, en el astillador de Pinus radiata en Planta Arauco”*. Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Especialista*. Mayo 2010.
- Pabón M. *“Notas de clase, Bioquímica Ruminant”*, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, 2004.
- SCAM 40:01, *“Woods chips for pulps production, Size Distribution”*.
- SCAN-C 15:62 *“Viscosity of Cellulose in Cupriethylenediamine Solution (CED)”*.

Sergey M, "*Studies on Liquid Penetration into Softwood Chips – Experimental models and Applications*". PhD Thesis Department of Forest Products Technology Helsinki University of Technology 2002.

Sjöström E., "*Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*". Laboratory of Wood Chemistry, Forest Products Department, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland. 1981

Smook G., "*Handbook for Pulp and Paper Technologists*", Joint Textbook Committee of the Paper Industry.. 1982

Svedman M., Tikka P. y Luhtanen M., "*Effect of softwood morphology and chip thickness on pulping with displacement kraft batch cooking*". Pulping Conference (1996).

TAPPI 220 sp-01 "*Laboratory Beating of Pulp (Valley beater method)*"

TAPPI 220 sp-01 "*Physical Testing of Pulp Handsheets (2001).*"

TAPPI 494 om-01 "*Tensile Breaking Properties of Paper and Paperboard*"
(Using Constant Rate of Elongation Apparatus),

TAPPI T 625 cm-85 "*Solid content of black liquor*".

APÉNDICE A: DETERMINACIÓN DEL NÚMERO KAPPA

Preparación de la muestra

1. Obtenga una muestra representativa de pulpa cruda.
2. Coloque una porción de la muestra en un canastillo de malla y lave con abundante agua limpia.
3. Vacíe la pulpa lavada en el vaso de plástico y dilúyala con agua.
4. Inserte un filtro de 15 cm en el embudo Büchner del equipo de filtración, humedézcalo con un poco de agua, y vierta todo el contenido del vaso de plástico. Aplique vacío hasta producir una completa filtración de la pulpa.
5. Retire el queque de pulpa formado en el embudo Büchner, desprenda el papel filtro, colóquelo sobre hojas de celulosa y aplique presión con el rodillo metálico para eliminar más hasta lograr una hoja plana de humedad homogénea.
6. Coloque el queque de pulpa ya prensado en una plancha de secado rápido hasta obtener un secado total. Normalmente esta condición se logra aprox. luego de 10 min. de secado.
7. Saque el queque seco de la plancha y pese de inmediato la cantidad de pulpa a analizar en una balanza analítica, con una precisión de 0,001g (pesada A).
8. La cantidad de pulpa a pesar se debe ajustar de tal modo que se obtenga un consumo de KMnO_4 cercano al 50%. Los límites mínimos y máximos permisibles de permanganato deberán estar entre 40 y 60%. Si queda fuera de estos límites repita el análisis.
9. Una regla práctica para la estimación del peso seco, dentro del límite de consumo de permanganato es calcular:

$$\text{Peso seco (g)} = \frac{50}{\text{kappa estimado}}$$

Análisis

1. Una vez efectuada la pesada (A), lleve la muestra a una licuadora doméstica de velocidad regulable. Mida en una probeta 800 mL de agua desmineralizada (a 25°C).
2. Vierta en el vaso de la licuadora aproximadamente 400 mL de agua de la probeta, coloque la tapa y proceda a la desintegración de la muestra, primero a velocidad 1 para luego aumentarla a velocidad 2. El proceso de desintegración de la muestra no debe durar más allá de unos 30 segundos.
3. Vierta la suspensión de fibra de la licuadora en un vaso precipitado de reacción de 2000 mL.
4. Lave cuidadosamente las paredes y aspas de la licuadora con otros 200 mL de agua de la probeta y viértalos también en el vaso de reacción de 2000 mL.
5. Coloque una barra magnética en el vaso de reacción, ubíquelo sobre un agitador magnético de velocidad regulable e inicie la agitación, evitando formar un vórtice mayor que 1 cm de profundidad en la superficie del líquido.
6. Mezcle separadamente, en un vaso de 250 mL, 100 mL de ácido sulfúrico 4N y 100 mL de permanganato de potasio 0,1N, medido éste último con pipeta aforada clase A, o dosificador automático de escala ajustable. Vierta esta mezcla sobre el vaso de reacción e inicie de inmediato el control del tiempo de reacción (10 min.) por medio de un cronómetro digital.
7. Lave el vaso de 250 mL con los 200 mL restantes de la probeta (punto 1) y viértalos también en el vaso de reacción.
8. Aproximadamente a 5 min. de iniciada la reacción, controle y registre la temperatura de la reacción, precisión de 1°C, por medio de un termómetro centígrado.
9. Exactamente a los 10 min. de reacción, agregue con un dosificador 20 mL de yoduro de potasio 1 N (la solución se tornará de color café-rojizo debido a la liberación de yodo) y titule de inmediato con tiosulfato de sodio 0,2N hasta obtener un color amarillo pálido.

10. Agregue 5 mL de solución de almidón (la solución se tornará de color azul oscuro) y continúe titulando con tiosulfato de sodio 0,2N hasta viraje de azul a incoloro.

11. Realice un blanco de reactivos, usando la misma metodología anterior pero excluyendo la muestra y la espera del tiempo de reacción de 10 min.

Cálculos

$$\text{Índice kappa} = \frac{(B - A) \times 2 \times F_1 \times F_2}{P_s}$$

Donde:

B: mL de tiosulfato de sodio 0,2N consumidos en el blanco de reactivos.

A: mL de tiosulfato de sodio 0,2N consumidos por la muestra.

F₁: Factor de corrección para 50% de consumo de KMnO₄ 0,1n.

F₂: Factor de corrección de temperatura.

P_s: Peso seco de muestra.

APÉNDICE B: DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA

El procedimiento para la determinación de la viscosidad intrínseca está basada en las normas SCAN-C 15:62, ASTM-D 1795 y la norma ISO 535171.

La viscosidad intrínseca es el valor límite de viscosidad específica (η_{sp}) cuando la concentración (c) de la pulpa se aproxima a cero. Este valor es convertible en grado de polimerización (DP).

Se termina en primer lugar la viscosidad relativa (η_{rel}) y el resultado se convierte en viscosidad intrínseca (η) por medio de la fórmula de Martín.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

$$[\eta] = \text{Lim } \eta_{sp}/c$$

Análisis

1. Introduzca la muestra en una probeta de 25 mL y agregue 12.5 mL de agua desmineralizada. Inserte el extremo libre de la varilla de cobre del agitar en la probeta a unos 3 mm del fondo aproximadamente.
2. Agite suavemente por 30 seg. Aproximadamente y agregue exactamente 12.5 mL de solución de cuprietilendamina 1M. Agite la mezcla a una velocidad aprox. de 800 rpm, hasta lograr la completa disolución de la celulosa, usualmente bastan 10 min. Revise la mezcla para verificar su completa disolución. En el caso en que se hubiera grumos, continúe agitando 5 min. más.
3. Elija un viscosímetro N°100 con valor t_0 conocido. Invierta y llene el viscosímetro por su extremo de menor diámetro, sumergiéndolo en la disolución de cuprietilendiamina-celulosa y succionando por el otro extremo con un aspirador manual de goma.
4. Llene con la mezcla hasta superar la segunda marca o aforo.
5. Vuelva el viscosímetro a su posición normal y limpie los restos de la mezcla.

6. Coloque el viscosímetro en un baño termostatado a $25 \pm 0,1$ °C, y ambiéntelo durante aprox. 5 min.
7. Mediante succión lleve la solución al bulbo superior hasta sobrepasar su aforo superior, donde se inicia la lectura del cronómetro.
8. Deje escurrir la solución por la superficie interna del viscosímetro y determine el tiempo (en seg.) que demora el líquido en pasar entre los dos aforos del bulbo (t).

Cálculos

Calcule la viscosidad relativa de la muestra

$$\eta = \frac{\eta}{\eta_0} = t/t_0$$

Donde:

t: tiempo que demora en escurrir la disolución de celulosa

t₀: tiempo que demora en escurrir el reactivo solo

Con el valor de viscosidad relativa, obtenga de la tabla adjunta, en la hoja siguiente, el valor del producto $[\eta] c$ (viscosidad intrínseca por concentración de celulosa).

Calcule la concentración **c** de la muestra analizada, corregida a peso seco, según fórmula:

$$muestra\ seca(g) = \frac{c}{25} (g/mL)$$

Dividida finalmente por **c** el producto $[\eta] c$ para obtener la viscosidad intrínseca $[\eta] (\frac{cm^3}{g})$

Producto $[\eta] \cdot c$

$[\eta] \cdot c$ a diferentes valores de viscosidad relativa η_{rel}
o radio de viscosidad η/η_0

η_{rel} (η/η_0)	$[\eta] \cdot c$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
7,0	2,686	2,688	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,759	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,806	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,166	3,168	3,170
9,2	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,249
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,266	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,296	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
9,9	3,307	3,309	3,311	3,313	3,315	3,316	3,318	3,320	3,322	3,324

Fuente: Norma ISO 5351/1- 1981 Anexo B

APÉNDICE C: DETERMINACIÓN LA TENSIÓN Y ELONGACIÓN

El procedimiento para la determinación tensión y elongación están basadas en las normas Tappi 220 sp-01, Tappi 494 om-01 e ISO 19211-2.

Preparación de la muestra

Basado en las normas Tappi 220 sp-01 e ISO 5270.

1. Seleccione un set de hojas de ensayo ambientadas en la sala climatizada.
2. Mediante la guillotina doble, corte por la mitad el conjunto de hojas de cada set.

Preparación del equipo

1. Encienda el medidor media hora antes de su uso, por medio del interruptor ON/OFF ubicado en la parte posterior derecha del equipo.
2. Verifique que el manómetro de la línea de aire que alimenta al equipo aproximadamente 4 bares de presión.

Medición de tensión y elongación

1. Secuencia dialogada de pasos para medir una muestra.

PROGRAM REV.6.5_	YES
PAPER IN PRINTER?_	YES
CHOOSE PROGRAM_	PF2
SPEC N°?_	1, YES
GRAMMAGE g/m2,?	(INSERTAR VALOR \bar{x} DEL SET)
TEST PIECE N°1?_	(INSERTAR MUESTRA) YES
(MEASURING...)	(SE INICIA MOVIMIENTO DE MORDAZA MÓVIL HASTA LA RUPTURA DE LA MUESTRA)

2. Producida la ruptura de la muestra, la mordaza móvil vuelve a su posición original y el medidor presenta en la pantalla digital los siguientes parámetros, ordenados de izquierda a derecha.

Fuerza máxima ruptura	Elongación	Energía consumida	Tiempo	hasta
(F, kN/m)	(l, %)	(W, J/m ²)	(t, seg)	

3. Use el primer valor (F) para el cálculo del índice de tensión, el segundo para obtener la elongación o estiramiento de la muestra y el

último (t), para verificar si se cumplió el tiempo estandarizado del ensayo (15 a 20 seg.).

4. Confirme los resultados presionando la tecla **YES**.
5. Si el tiempo (t) no estuvo dentro del rango indicado, o la ruptura de la muestra se produjo en los puntos de fijación de las mordazas, rechace el ensayo, respondiendo:

TEST PIECE N°2?_	NO
CALCULATE NEX VELOCITY	YES
TEST PIECE N°3?	(INSERTAR MUESTRA) YES
(MEASURING...)	(SE INICIA MOVIMIENTO DE MORDAZA MÓVIL HASTA LA RUPTURA DE LA MUESTRA)
6. Si el tiempo (t) estuvo dentro del rango indicado y la ruptura de la muestra presenta características normales, confirme los resultados presionando la tecla **YES**.
7. Repita el proceso de medición con nuevas muestras hasta completar 10 mediciones aceptables.

Medición del gramaje

Basado en las normas Tappi 410 om-68 e ISO 536.

1. Determinar el peso ambientado del set de 10 hojas por medio de una balanza analítica.
2. El área de cada hoja es constante y corresponde a 200 cm².

Cálculo gramaje

$$\text{Peso base o gramaje } \left(\frac{g}{cm^2} \right) = 5 \times W$$

Donde:

W=Peso en gramos del set de 10 hojas de ensayo.

Cálculos tensión y elongación

1. Calcule la media de F e l y sus respectivas desviaciones estándar.
2. Índice de tensión:

$$\text{Índice tensión } \left(\frac{Nm}{g}\right) = \bar{X}Lectura F \left(\frac{kN}{m}\right) \times Gramaje(g/m^2)$$

3. Elongación:

$$Elongación (\%) = \bar{X}Lectura I(\%)$$

APÉNDICE D: DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE RASGADO

El procedimiento para la determinación tensión y elongación están basadas en las normas Tappi 220 sp-01 e ISO 1974.

1. Seleccione un set de hojas de ensayo ambientadas en sala climatizada y efectúe los cortes con guillotina para ensayo de índice de rasgado.
2. Separe y marque las secciones para rasgado en grupos de 4 unidades. El número de hojas de ensayo por set debe permitir ejecutar a lo menos 10 pruebas de rasgado.
3. Coloque el primer grupo entre las mordazas abiertas del equipo, manteniendo la mayor parte de la muestra sujeta por la mordaza fija, con su lado satinado hacia el equipo y frente a la línea de corte de la primera prueba; luego presione CLAMP. Si desea liberar las hojas para ordenarlas, presione CLAMP una vez más.
4. A continuación cargue hasta el fondo la palanca del cuchillo para producir un corte inicial en el borde de las hojas. En pantalla señalará:

<u>4</u>	<u>B</u>	<u>Test Nº1</u>	<u>0</u>
Nº de hojas	Tipo de péndulo	Medición	Resultados en memoria

5. Libere el péndulo presionando PEND y al retorni de la oscilación, sujete el péndulo con la mano izquierda mientras aprieta CLAMP, para luego depositarlo suavemente contra el mecanismo liberador.

En pantalla se leerá, por ejemplo:

Str: 690 mN D: ± 0 OK

6. Elimine la sección rasgada y deslice sobre las mordazas el resto de sección, hasta la siguiente posición de corte. Apriete nuevamente las mordazas y repita el paso a partir del punto 6.5. Haga lo mismo hasta completar la medición de todas las secciones del set.
7. Si desea empezar una nueva serie de lecturas, limpie la memoria presionando las teclas NO o CLAMP. La pantalla indicará la sentencia del punto 4.

Cálculo

1. Calcule la media y la desviación estándar, de los datos de rasgado obtenidos en milinewtons.

$$\text{Índice rasgado} \left(\frac{mNm^2}{g} \right) = \frac{\bar{X} \text{ Lectura (mN)}}{\text{Gramaje (g/m}^2\text{)}}$$

APÉNDICE E: DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES BIOMÉTRICAS DE LA FIBRA

Preparación de muestra

1. Diluya y desintegre una cantidad representativa de la muestra en el desintegrador Tappi a 2500 rpm, con una consistencia no superior al 1.5%.
2. Filtre una porción de la muestra desintegrada a través de un disco de papel filtro Whatman 4 o similar, por medio del equipo de filtración a vacío, formando un hoja delgada equivalente a 1 gr. seco.
3. Ponga a secar la hoja húmeda durante unos 15 min. en la estufa de aire forzado a 105°C. Retire la hoja seca, ambiéntela junto a la balanza digital y luego pese la cantidad que necesita para análisis.
4. En forma paralela, pese y seque el resto de la muestra húmeda hasta peso constante en una plancha de secado rápido, y determine el factor de corrección de humedad ($f = \text{peso seco} / \text{peso húmedo}$).

Preparación del medidor Fiber Tester

Encienda el equipo y el computador.

Abra e inicie el programa del equipo.

Anote los datos de la muestra, como se mostrará en la pantalla del equipo.

Sampletite: *digital nombre de la muestra*

Sampled: *digital fecha de la muestra*

Weight: *digital peso seco de la pulpa*

Type of simple: *seleccionar el origen de la pulpa (Pinus radiata, eucalipto, entre otros)*

Análisis

1. Pese entre 100 mg de muestra para el análisis.
2. Vierta la muestra desintegrada a un agitador de varilla y diluya adicionando 25 mL de agua desmineralizada.
3. Mantenga la suspensión en agitación por algunos minutos y complete hasta 200 mL con agua desmineralizada.

4. Presione la tecla start para iniciar el proceso de medición.
5. Al finalizar el análisis, pida por medio de la tecla print un reporte de la muestra donde aparecen las propiedades biométricas de la fibra.
6. Grabe el análisis por medio de la tecla store. El computador asignará automáticamente un número de archivo.

APÉNDICE F: DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES

El procedimiento definido es el siguiente:

1. Verifique que el equipo esté adecuadamente nivelado inspeccionando la burbuja de nivel ubicada debajo de la tapa en la parte superior de la termobalanza. Si no es así ajuste las patas de nivelación ubicadas en la parte trasera del analizador.
2. Conecte el equipo a la red eléctrica (220V, 50Hz), enciéndalo presionando la tecla ON/OFF del panel frontal.
3. Automáticamente, se encenderá el sistema de secado de la cámara de secado a fin de eliminar la humedad presente en ésta. Espere a que se apague la resistencia de secado o levante la tapa para detener el proceso.
4. Presione la tecla T (tara) para llevar el registro de peso del visor a 0,000 g (con el platillo y portaplatillo centrados correctamente en la cámara de secado).
5. Vierta aproximadamente 2,5 a 4,5 g de licor concentrado ó 5 a 6 g de licor diluido sobre el platillo, distribuyéndolo sobre su superficie lo más homogéneamente posible.
6. Cierre la tapa suavemente. Se encenderá de inmediato la resistencia de secado y aparecerá en el visor Lectura 100%, tiempo en minutos y temperatura en °C.
7. El proceso de secado terminará cuando la muestra llegue a peso constante.
8. Lea en la pantalla digital el porcentaje de sólidos de su muestra y registre este valor con una precisión de 0,1%.
9. Levante la tapa, retire el platillo y elimine o lave el residuo seco. Seque y reinstale el platillo limpio.

APÉNDICE G: DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE ORGÁNICOS E INORGÁNICOS

1. Comience con el horno mufla frío o con una llama muy baja.
2. Caliente la muestra desde la determinación de sólidos totales hasta la materia orgánica. No caliente excesivamente.
3. Enfríe y humedezca el residuo con agua y agregue una gota de naranjo de metilo, luego agregue gota a gota de ácido sulfúrico concentrado hasta que el indicador se torne rosado.
4. Evapore la muestra hasta secar en un baño de vapor o en un radiador.
5. Caliente a una temperatura alta hasta eliminar el exceso de ácido sulfúrico.
6. Finalmente, caliente la muestra hasta el rojo o hasta la destrucción del material orgánico.
7. Enfríe a temperatura ambiente en un desecador y registre su pesar.
8. Humedezca con agua y agregar una gota de naranjo de metilo, si el color es rosado, calcinar nuevamente, repetir hasta eliminar el ácido, enfríe y pese como se describió anteriormente.

OBS: Se asume que el residuo es sulfato de sodio puro.

Cálculos:

$$\begin{aligned} \% \text{ Inorgánicos} &= \text{Ceniza sulfatada (como NaOH)}^* \\ &= \frac{\text{Residuo de ceniza sulfatada (g)} \times 0,563}{\text{Residuo de sólidos totales (g)}} \times 100 \end{aligned}$$

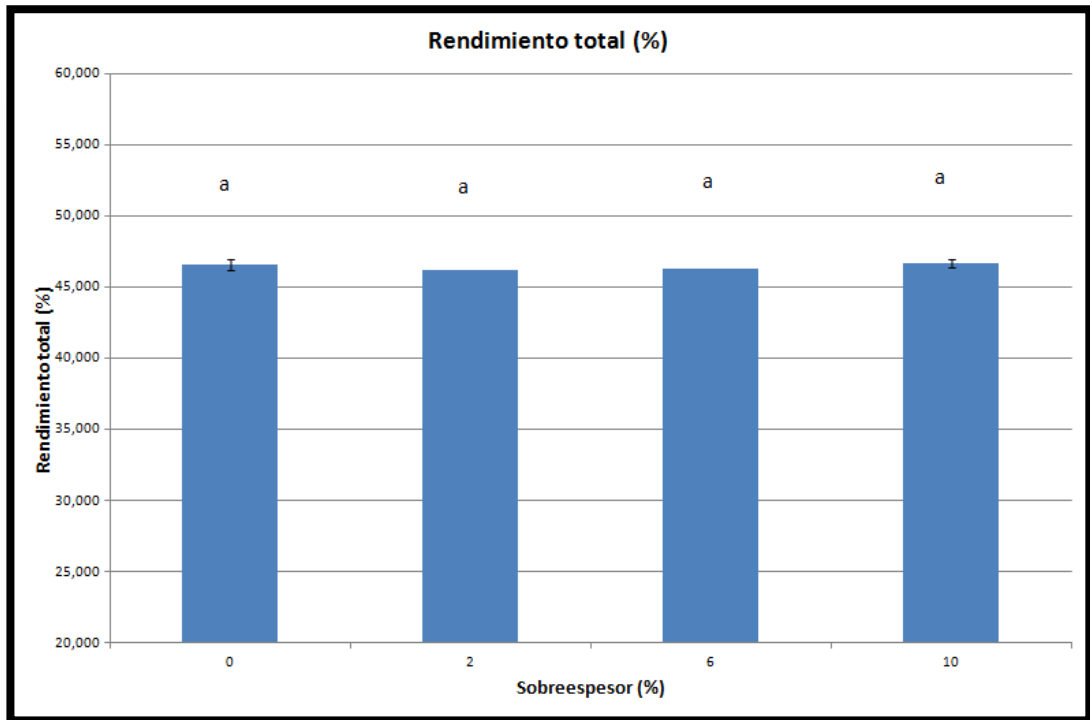
$$\% \text{ Orgánicos} = 100 - \% \text{ Inorgánicos}$$

APÉNDICE H: DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD

1. Tome una muestra representativa de licor. En digestores MKSystems, 250 mL, en digestor Ellet, al menos 500 mL.
2. Pipetee 20 mL de muestra en un vaso de 250 mL que contenga 50 ml de agua destilada o desmineralizada y 60 mL de cloruro de bario al 10% medidas con dosificador.
3. Coloque el vaso sobre el agitador magnético, inserte una barra de agitación e inicie una agitación suave para producir una mezcla homogénea de los componentes.
4. Verifique en la tarjeta de calibración que el medidor de pH tenga su calibración vigente.
5. Inserte el electrodo del medidor de pH en la mezcla del vaso y mida la temperatura.
6. Por medio del compensador de temperatura, ajuste el instrumento al valor de temperatura medido.
7. Titule lentamente con ácido clorhídrico 1N hasta estabilizar el medidor en pH 11.0. Registre el consumo de ácido de la titulación.
8. Al término de la titulación, limpie el electrodo sumergiéndolo en HCl 0,1N durante algunos segundos y luego enjuagando abundantemente con agua. Adicionalmente, elimine cualquier adherencia de materia orgánica con un trozo de papel toalla empapado en etanol y/o ácido clorhídrico diluido.

Cálculos:

$$\text{Álcali residual } \left(\frac{g}{L} NaOH \right) = mL HCl, 1N \times 2$$

APÉNDICE I: INTERPRETACIÓN GRÁFICA DEL RENDIMIENTO TOTAL

APÉNDICE J: GRÁFICO DE CAJAS PARA EL RENDIMIENTO CLASIFICADO

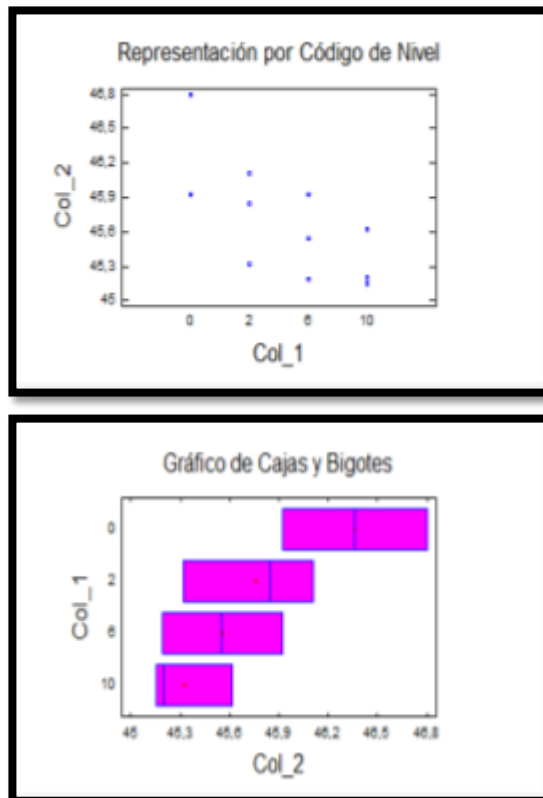


Figura 22: Análisis test ANOVA para el rendimiento clasificado

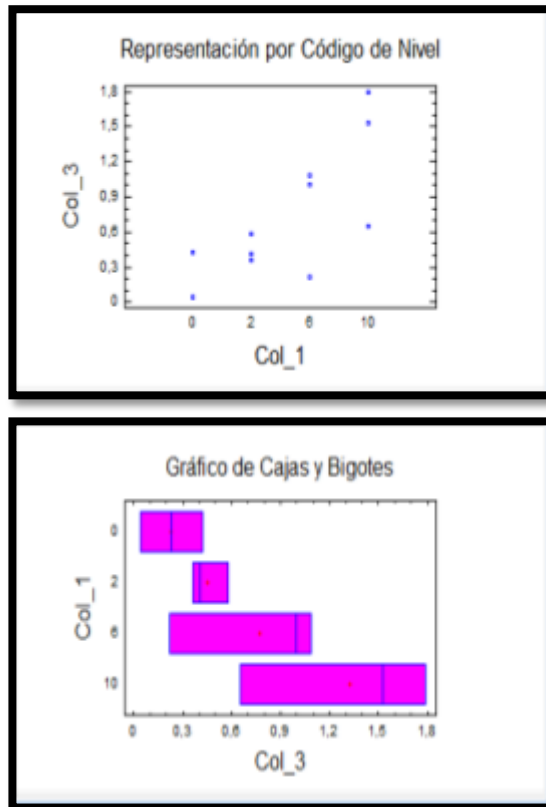
APÉNDICE K: GRÁFICO DE CAJAS PARA EL RECHAZO

Figura 23: Análisis test ANOVA para el rechazo

APÉNDICE L: GRAFICO DE CAJAS PARA KAPPA

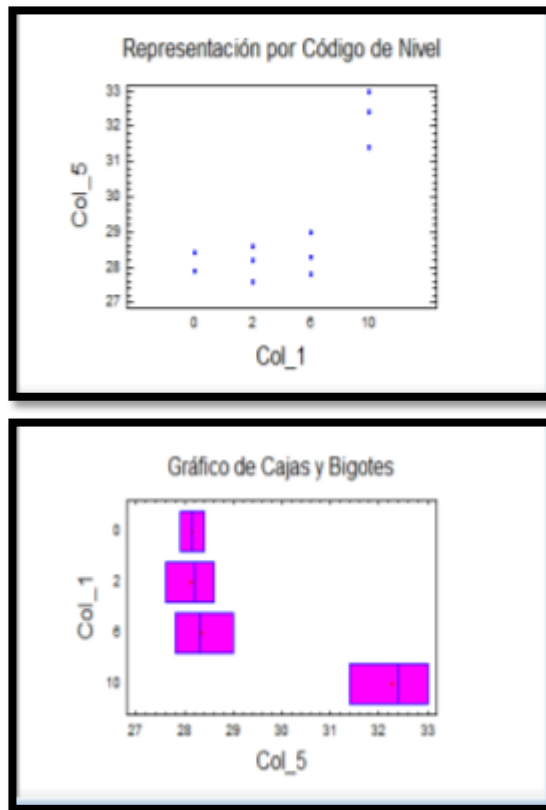


Figura 24: Análisis test ANOVA para el Kappa

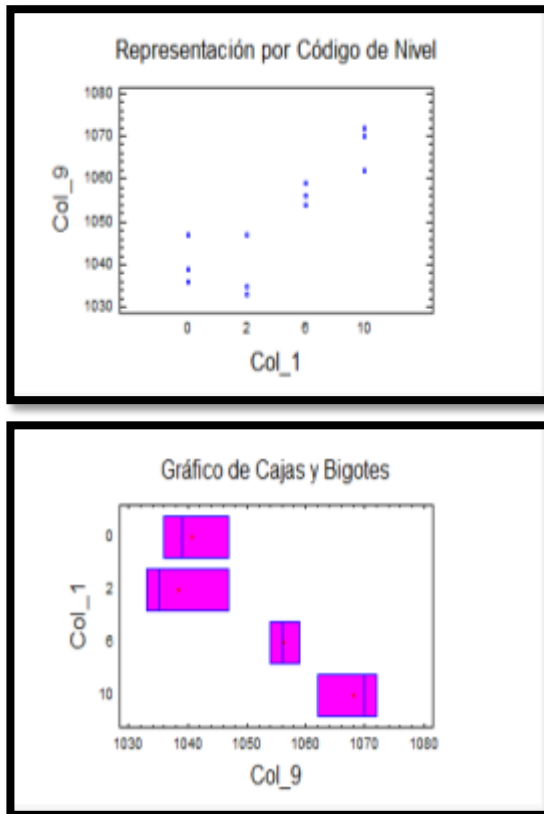
APÉNDICE M: GRAFICO DE CAJAS PARA VISCOSIDAD INTRÍNSECA

Figura 25: Análisis test ANOVA para la viscosidad intrínseca

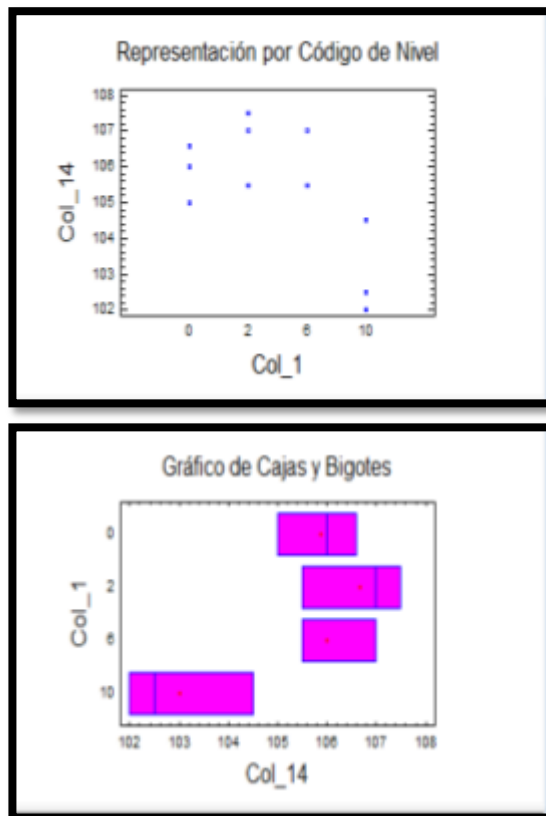
APÉNDICE N: GRAFICO DE CAJAS PARA ÍNDICE DE TENSIÓN

Figura 26: Análisis test ANOVA para el índice de tensión

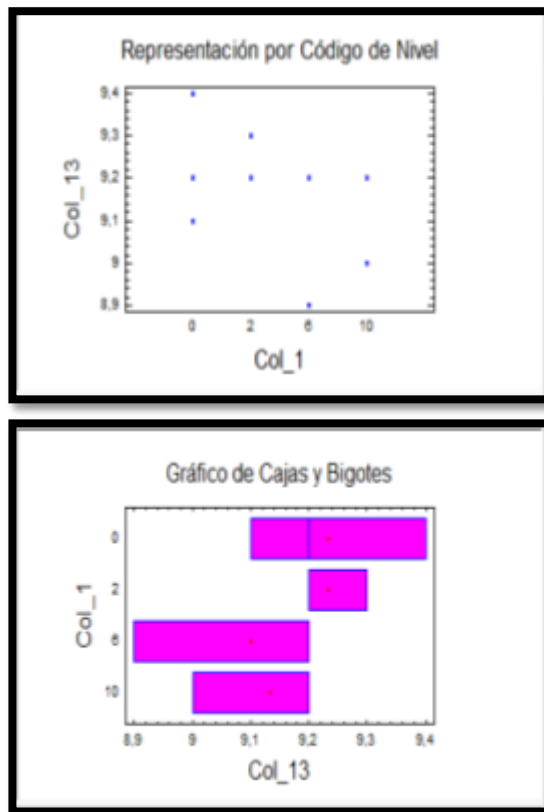
APÉNDICE O: GRAFICO DE CAJAS PARA ÍNDICE DE RASGADO

Figura 27: Análisis test ANOVA para el índice de rasgado

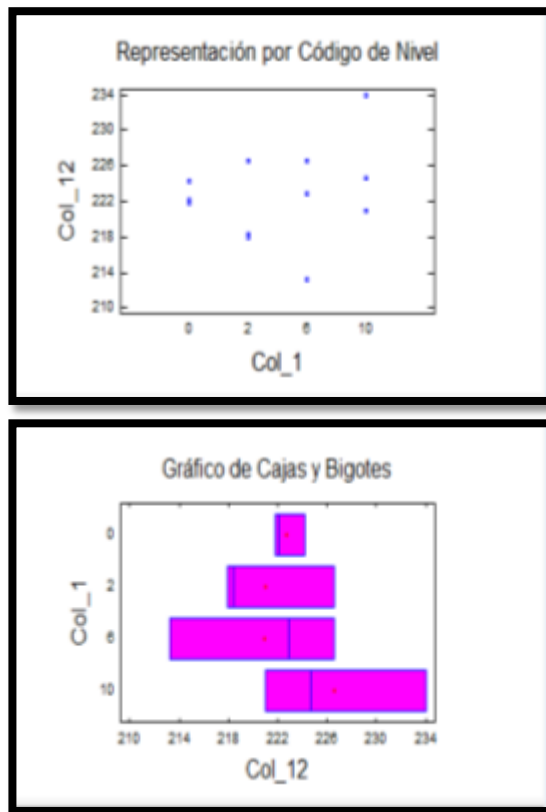
APÉNDICE P: GRAFICO DE CAJAS PARA COARSENESS

Figura 28: Análisis test ANOVA para el coarseness

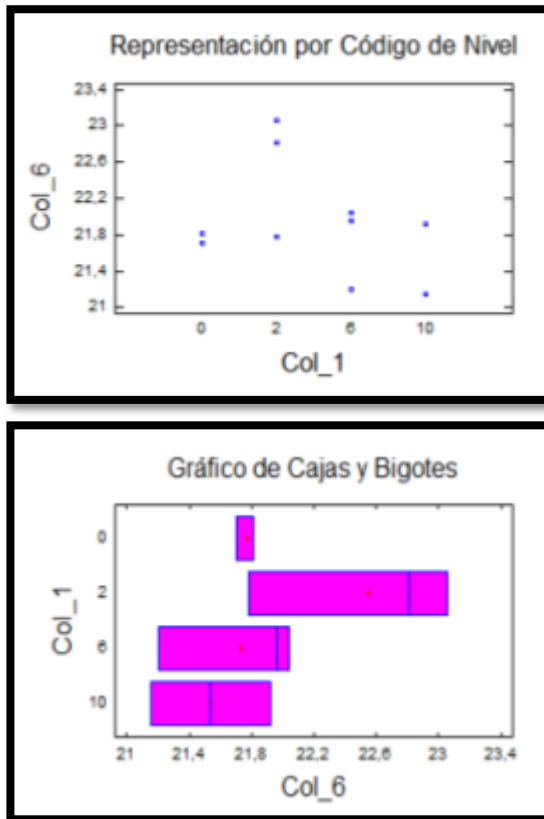
APÉNDICE Q: GRAFICO DE CAJAS PARA SÓLIDOS TOTALES

Figura 29: Análisis test ANOVA para sólidos totales

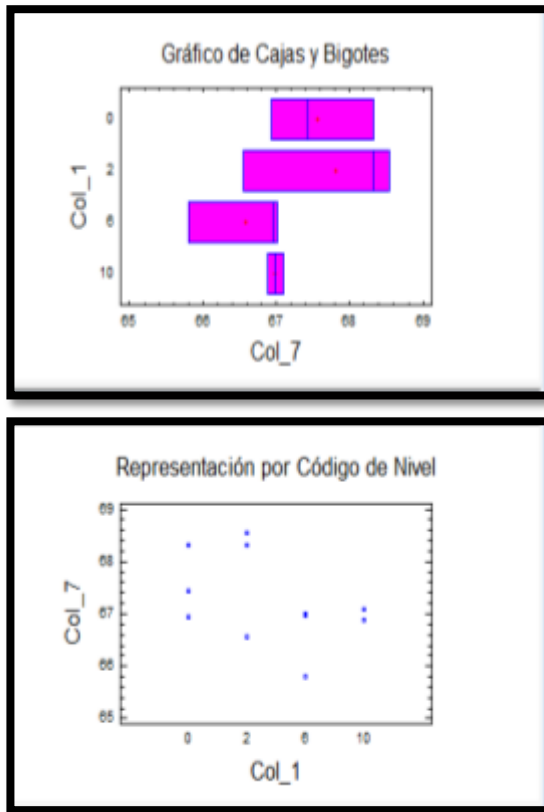
APÉNDICE R: GRAFICO DE CAJAS PARA CONTENIDO DE ORGÁNICOS

Figura 30: Análisis test ANOVA para el contenido de orgánicos

APÉNDICE S: GRAFICO DE CAJAS PARA CONTENIDO DE INORGÁNICOS

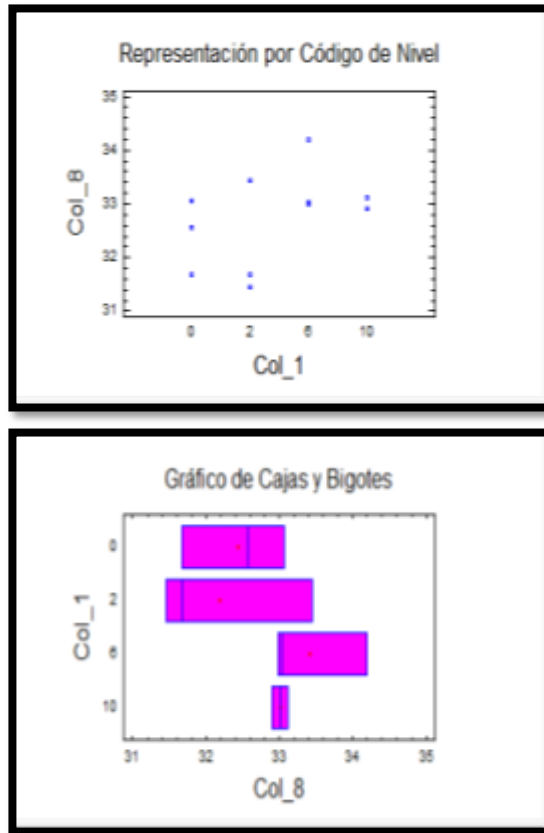


Figura 31: Análisis test ANOVA para el contenido de inorgánicos

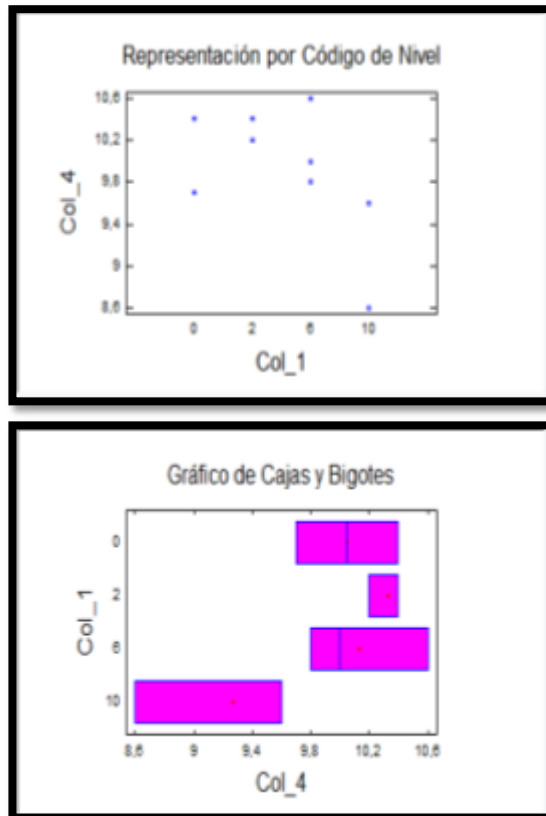
APÉNDICE T: GRAFICO DE CAJAS PARA LA ALCALINIDAD

Figura 32: Análisis test ANOVA para la alcalinidad