

# Efecto de los aditivos utilizados en el pulpaje kraft sobre el blanqueo ECF de *Eucalyptus nitens*

Patrocinante: Sra. Silvana Mariani A.

Trabajo de Titulación presentado como parte de los requisitos para optar al Título de **Ingeniero en Maderas**.

# VÍCTOR FERNANDO FIGUEROA GARCIA

VALDIVIA 2006

### CALIFICACIÓN DEL COMITÉ DE TITULACIÓN

		Nota
Patrocinante:	Sra. Silvana Mariani Álvarez	6,5
Informante:	Sr. Alfredo Aguilera León	6,3
Informante:	Sr. Marco Torres Uribe	6,5

El Patrocinante acredita que el presente Trabajo de Titulación cumple con los requisitos de contenido y de forma contemplados en el reglamento de Titulación de la Escuela. Del mismo modo, acredita que en el presente documento han sido consideradas las sugerencias y modificaciones propuestas por los demás integrantes del Comité de Titulación.

Sra. Silvana Mariani Álvarez

#### **AGRADECIMIENTOS**

Expreso mis más sinceros agradecimientos a todos los profesores de la carrera de Ingeniería en Maderas, por el valioso aporte en mi formación profesional. En forma especial a mi profesora patrocinante Señora Silvana Mariani Álvarez por la confianza que depositara en mi para el desarrollo de este trabajo, así como también por su paciencia, constante apoyo y guía. Al profesor Señor Marcos Torres Uribe, por sus valiosos consejos, que me sirvieron para orientarme en el desarrollo de este trabajo, por su buena disposición en todo momento para atender mis inquietudes en el desarrollo práctico de esta investigación.

Agradezco también a todo el personal del Laboratorio de Productos Forestales, perteneciente a la Universidad de Concepción, por su cálida cogida, en especial a la profesora Señora Virginia Carrasco, por su ayuda y orientación en el desarrollo de las pruebas de laboratorio allí realizadas.

También mis agradecimientos a CMPC Cartulinas, en la persona de la Señora Agustina Campomanes, por su buena disposición para la realización de los ensayos de blancura.

Mi gratitud a mis hermanos Scouts, en especial a mis hermanos Jorge Jara y Aldo Guisti, por brindarme su amistad a toda prueba y su apoyo incondicional.

Y a todos quienes de alguna u otra manera contribuyeron a la realización de este trabajo, mis mas cordiales agradecimientos.

A mis padres. Por ser mi luz, mi apoyo y mi guía en esta aventura que es la vida.

# **ÍNDICE DE MATERIAS**

		Página
1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	MARCO TEÓRICO	4
2.1	Blanqueo Libre de Cloro Elemental	4
2.1.1	Blanqueo con dióxido de cloro	4
2.1.2	Extracción alcalina	6
2.1.3	Adición de agentes oxidantes en la extracción alcalina: Oxígeno y Peróxido	7
2.2	Control en las Propiedades de la Pulpa	8
2.2.1	Propiedades químicas de la pulpa	9
2.2.2	Propiedades físicas de la pulpa	9
2.3	Blanqueo de Eucalyptus nitens	11
2.4	Ácidos Hexenurónicos	11
3.	DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	13
3.1	Material	13
3.2	Metodología	13
3.2.1	Secuencias de blanqueo ECF	13
3.2.2	Control de las propiedades de la pulpa	14
3.3	Diseño Experimental	15
4	RESULTADOS	16
4.1	Resultados químicos y de consumo de reactivo de blanqueo	
	en secuencia D <sub>0</sub> -E <sub>0</sub> -D <sub>1</sub>	16
4.1.1	Resultados para la etapa inicial de dióxido de cloro (D <sub>0</sub> )	17
4.1.2	Resultados para la etapa de extracción alcalina (E <sub>0</sub> )	30
4.1.3	Resultados para la segunda etapa de dióxido de cloro (D <sub>1</sub> )	36
4.2	Resultados de propiedades de resistencia mecánica de las	
	pulpas blanqueadas en secuencia D₀-E₀-D₁	49
4.2.1	Índice de tracción	49
4.2.2	Índice de rasgado	52
4.2.3	Índice de explosión	55
5.	CONCLUSIONES	58
6.	BIBLIOGRAFÍA	60

# **ÍNDICE DE CUADROS**

Cuadro 1. Cuadro 2.	Condiciones de etapas de blanqueo Valores de la prueba F y p-valor por variable respuesta, según	<b>Página</b> 13
	etapa de blanqueo	16
	ÍNDICE DE FIGURAS	
<b>-</b> : ,		Página
Figura 1.	Valores observados para el porcentaje de ClO <sub>2</sub> consumido, para las distintos tratamientos en la etapa D <sub>0</sub>	17
Figura 2.	Análisis de medias para el porcentaje de consumo de $\text{ClO}_2$ , en la etapa $\text{D}_0$	18
Figura 3.	Diferencia entre promedios de consumo de ClO <sub>2</sub> , respecto del testigo	19
Figura 4.	Valores observados para el micro Kappa para las distintos tratamientos en la etapa D <sub>0</sub>	20
Figura 5. Figura 6.	Análisis de medias para el Micro Kappa, en la etapa D <sub>0</sub> Diferencias entre promedios de Micro Kappa, respecto del	21
Figura 7.	testigo Valores observados para la Viscosidad para los distintos	22
rigula 7.	tratamientos, en la etapa D <sub>0</sub>	23
Figura 8.	Análisis de medias para la Viscosidad en la etapa D <sub>0</sub>	24
Figura 9. Figura 10.	Diferencia entre promedios de Viscosidad, respecto del testigo Valores observados para Blancura para los distintos	25
<b></b>	tratamientos, en la etapa D <sub>0</sub>	26
Figura 11. Figura 12.	Análisis de medias para la Blancura en la etapa D <sub>0</sub>	27 28
Figura 12.	Diferencia entre promedios de Blancura, respecto del testigo Relación entre Porcentaje de CIO <sub>2</sub> consumido respecto de	
Figura 14.	micro Kappa, por tratamiento Valores observados para el Número de Micro Kappa, para los	29
Figura 15.	distintos tratamientos, en la etapa E <sub>0</sub> Análisis de medias para el número de Micro Kappa en la etapa	30
Figura 16.	E <sub>0</sub> Diferencias entre promedios de Micro Kappa, respecto de la	31
Figura 17.	muestra testigo Valores observados para la Viscosidad para los distintos	32
rigula 17.	tratamientos, en la etapa $E_0$	33
Figura 18.	Análisis de medias para la Viscosidad en la etapa E <sub>0</sub>	34
Figura 19.	Diferencia entre promedios de Viscosidad, respecto de la muestra testigo	35
Figura 20.	Valores observados para el porcentaje de CLO₂ consumido	55
Figura 21.	para los distintos tratamientos en la étapa D <sub>1</sub> Análisis de medias para el porcentaje de CLO <sub>2</sub> consumido, en	36
· g · · · · ·	la etapa $D_1$	37

Figura 22.	Diferencia entre promedios de porcentaje de CIO <sub>2</sub> consumido,	
	respecto de la muestra testigo	38
Figura 23.	Valores observados para el Micro Kappa para los distintos	
	tratamientos, en la etapa D₁	39
Figura 24.	Análisis de medias para el Micro Kappa, en la etapa D₁	40
Figura 25.	Diferencia entre promedios de Micro Kappa, respecto de la	
	muestra testigo	41
Figura 26.	Valores observados para la Viscosidad para los distintos	
	tratamientos, en la etapa D₁	42
Figura 27.	Análisis de medias para la Viscosidad en la etapa D₁	43
Figura 28.	Diferencia entre promedios de Viscosidad, respecto de la	
	muestra testigo	44
Figura 29.	Valores observados para la Blancura para los distintos	
	tratamientos, en la etapa D₁	45
Figura 30.	Análisis de medias para Blancura en la etapa D₁	46
Figura 31.	Diferencia entre promedios de Blancura, respecto de la muestra	
	testigo	47
Figura 32.	Relación entre porcentaje de ClO <sub>2</sub> consumido respecto del	
	Micro Kappa, por tratamiento	48
Figura 33.	Valores observado ara el Índice de Tracción paras los distintos	49
	tratamientos, en la etapa D <sub>1</sub>	
Figura 34.	Análisis de medias para el Índice de Tracción en la etapa D <sub>1</sub>	50
Figura 35.	Diferencia entre promedios de Índice de Tracción, respecto de	- 4
<b>-</b> ' 00	la muestra testigo	51
Figura 36.	Valores observados para el Índice de Rasgado, para los	
E: 0.7	distintos tratamientos, en la etapa D <sub>1</sub>	52
Figura 37.	Análisis de medias para el Índice de Rasgado en la etapa D <sub>1</sub>	53
Figura 38.	Diferencia entre promedios de Índice de Rasgado, respecto de	- 4
<b>-</b>	la muestra testigo	54
Figura 39.	Valores observados para el Índice de Explosión, para los	
Fig 40	distintos tratamientos, en la etapa D <sub>1</sub>	55
Figura 40.	Análisis de medias para el Índice de Explosión, en la etapa D <sub>1</sub>	56
Figura 41.	Diferencia entre promedios de Índice de Explosión, respecto de	
	la muestra testigo	57

#### **RESUMEN EJECUTIVO**

Las crecientes restricciones ambientales y de calidad de los productos aumentan los costos en la producción de pulpa blanqueada, debido a la alta inversión en tecnología para mantener niveles competitivos. Para reducir los costos se requiere evaluar el proceso de pulpaje, los reactivos de blanqueo y los aspectos de operación. En general se ha observado que el uso de aditivos para el pulpaje mejora las propiedades (resistencias y ópticas) en pulpa y papel, y hace más rápido el proceso de pulpaje. Se espera que el consumo de reactivos de blanqueo disminuya cuando los aditivos participan en el proceso de pulpaje, lográndose además altos niveles de blancura en la pulpa blanqueada y mejores resistencias físico mecánicas de acuerdo a lo exigible en el mercado. De ahí que el objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de los aditivos de pulpaje: surfactante (S), antraquinona (AQ), mezcla de surfactante-antraquinona (SAQ), y un control sin aditivos, sobre una secuencia de blanqueo Libre de Cloro Elemental (ECF).

Se obtuvo pulpa kraft de *Eucalyptus nitens* en el laboratorio bajo diferentes tratamientos, incluyendo el uso de aditivos de pulpaje: S, AQ, SAQ, y un control sin aditivos. Se aplicó una secuencia de blanqueo ECF de tres etapas: dióxido de cloro, extracción alcalina, dióxido de cloro (DED).

A la pulpa, después de cada etapa de la secuencia de blanqueo, se le determinó lignina remanente en pulpa (Nº de micro Kappa) y viscosidad, además, en la primera y última etapa se determinó el porcentaje de dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) consumido y la propiedad óptica de blancura. Luego la pulpa blanqueada fue evaluada respecto de sus propiedades físicas de espesor y de resistencia mecánica, esta última a través de los índices de tracción, rasgado y explosión. Los efectos de los tratamientos fueron estimados mediante análisis de varianza a una vía.

No se observaron efectos significativos de la utilización de aditivos en el pulpaje kraft sobre el proceso de blanqueo, ni en las propiedades mecánicas de la pulpa blanqueada. Aunque existió una reducción del consumo de reactivos de blanqueo (CIO<sub>2</sub>), ésta no fue estadísticamente significativa. Sin embargo, a pesar de ser estas diferencias no significativas a nivel estadístico, si lo son para las plantas industriales, de ahí que resulta interesante desde este punto de vista que al utilizar antraquinona (AQ) se obtienen mejores blancuras (1,2% por sobre del valor obtenido para la muestra testigo) y menores consumos de CIO<sub>2</sub>.

Palabras clave: Pulpa kraft, *Eucalyptus nitens*, blanqueo DED, aditivos de pulpaje.

#### 1. INTRODUCCIÓN

El hombre desde siempre ha sentido la necesidad de dejar un registro de las actividades que realiza: de sus acciones, de su historia y de los eventos más importantes de su vida. Esto lo ha dejado patente desde los inicios de los tiempos, con dibujos en cuevas, escrituras en tablas de arcilla, entre otros. Sin embargo, a medida que la sociedad se fue haciendo más compleja y las formas de escritura fueron evolucionando, se hizo necesario un medio para almacenar información que fuera más versátil y más fácil de transportar. Es así como, en el año 200 a.C. en China, Ts'ai Lun desarrolla por primera vez la fabricación de papel, extendiéndose luego por Asia. En Europa el papel fue introducido por los árabes, alrededor del año 1150 en España, y luego en el resto de los países europeos.

Posteriormente, la introducción de la imprenta, a mediados del siglo XV, abarató enormemente la impresión de libros, generando un gran estímulo para la fabricación de papel y una gran demanda de materia prima para su fabricación, que para ese entonces era a base de trapos. Esto provocó una escasez de esta materia prima entre los siglos XVII y XVIII, originándose una búsqueda por materiales alternativos para la producción de papel, como fibras de algodón, fibras de paja de cereales, fibras de algunos arbustos, o fibras de madera, que es el material que actualmente se utiliza en la industria para la fabricación de pulpa y papel (Cagliani M. 1998).

Conjuntamente con la mayor demanda, que exigió la búsqueda de materias primas alternativas, se fue requiriendo además una mayor calidad, siendo una de sus características fundamentales la blancura y el brillo. Es precisamente que para dar cumplimento a este propósito se han utilizado, a través de la historia, distintos métodos para el blanqueo de la fibra, con el fin de eliminar la lignina de estas, aumentando su blancura y su brillo, sin afectar sus propiedades mecánicas. Las primeras fibras en ser blanqueadas fueron las de algodón y lino, utilizándose como medio alcalino para su tratamiento cenizas vegetales o suero de leche, y jugo de bayas como tratamiento ácido.

Posteriormente, en el año 1798, se descubre al cloro como un agente que contribuye a la disolución de la lignina. Este elemento fue utilizado extensamente en el blanqueo de pulpas obtenidas tanto por procesos kraft y de sulfito (Dence y Reeve 1996). Sin embargo, por el gran impacto que produce sobre la salud humana y el medio ambiente, debido a la generación de compuestos órgano-clorados y sales de cloro que se generan en la etapa de blanqueo con este gas, se dejó de utilizar (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), 2004).

Lo anterior provocó la generación de nuevos procesos de blanqueo que son los que se utilizan hoy en día, como son los libre de cloro elemental (Elemental Chlorine Free (ECF)), que utilizan dióxido de cloro, peróxido o hipoclorito para el blanqueo, y los totalmente libres de cloro (Totally Chlorine Free (TCF)), que utilizan oxígeno u ozono para el blanqueo. Es así que para el año 2002, la producción de pulpa ECF, se encontraba sobre los 64 millones de toneladas, representando las tres cuartas partes del mercado mundial. En comparación con la producción de pulpa blanqueada

TCF, que hasta esa fecha representaba sólo alrededor del 5% de la producción de pulpa mundial (Alliance of Environmental Technology, 2002).

En el caso de Sudamérica, según la misma fuente citada anteriormente, la producción de pulpa ECF ha aumentado rápidamente, representando, en el año 2002, sobre el 60% de la pulpa química blanqueada, y se estima que el mercado se incrementará dentro de los próximos años por sobre los 1,4 millones de toneladas de nueva pulpa ECF, proveniente, principalmente, de Chile y Brasil. En Chile, la producción tanto de pulpa mecánica como de pulpa química, para el año 2002, fue de 409 y 2.282 miles de toneladas respectivamente, existiendo un incremento de 2,1% y -0,2% respectivamente, en relación al año anterior (Instituto Forestal (INFOR), 2002).

En lo que dice relación con la materia prima, las principales especies utilizadas en Chile para obtener dichas pulpas hasta el año 2003, son fundamentalmente, el Pinus el Eucalyptus globulus. Sin embargo, el Eucalyptus nitens, se ha introducido como una especie alternativa para la producción de pulpa así como también para la elaboración de otros productos madereros dada sus características forestales, debido a que posee una mejor tolerancia a las bajas temperaturas, tolerando incluso temperaturas bajo cero grados Celsius, además posee un rápido crecimiento, obteniéndose en promedio 35 m³ por hectárea año, en comparación con el Eucalyptus globulus que solo posee un promedio de crecimiento de 25 m<sup>3</sup> por hectárea año, para el mismo período. En Chile, existen actualmente alrededor de 130 mil hectáreas plantadas con esta especie, que corresponden a poco más de un tercio de las 376.786 hectáreas plantadas con Eucalyptus. El producto de estas plantacines esta siendo utilizado por tres plantas de celulosa que utilizan una mezcla de Eucalyptus nitens con Eucalyptus globulus y además está proyectada una nueva planta y la ampliación de otra para la producción de celulosa de fibra corta con 100% de Eucalyptus nitens (Corporación Chilena de la Madera (CORMA), 2005).

Por otra parte, debido a la creciente demanda de papel blanqueado y sus derivados que existe hoy en día, y al aumento en las exigencias tanto ambientales como de calidad, obliga a las empresas productoras de pulpa y papel a incurrir en mayores costos de inversión en tecnología de punta para cumplir estas exigencias y mantenerse en este mercado competitivo. Es por esta razón que se hace indispensable evaluar la posibilidad de disminuir algunos costos ya sea de insumos y de operación.

Por lo mencionado anteriormente, evaluar el efecto de los aditivos utilizados en el pulpaje kraft y su incidencia en el consumo de reactivos sobre el blanqueo se hace importante, pues esto permitiría determinar con que aditivos en el pulpaje se logra reducir el consumo de reactivos en el blanqueo ECF, para niveles de blancura superiores a 90% y viscosidades de pulpa superiores a 15 cP. La evaluación de dicho efecto permite establecer además, mediante la determinación del grado de deslignificación, los grados de blancura de la pulpa blanqueada, en relación a los procesos de obtención de pulpa, que combinación de aditivos es la más adecuada para obtener pulpa blanqueada de calidad.

Por las razones especificadas anteriormente, se plantea para el desarrollo de este trabajo de investigación el siguiente objetivo general:

Evaluar el efecto de los aditivos utilizados en el pulpaje kraft de *Eucalyptus nitens* sobre una secuencia de blanqueo ECF.

Para llevar a cabo el cumplimiento del objetivo general, es necesario cumplir con los siguientes objetivos específicos:

- Cuantificar el consumo de agentes blanqueantes en cada etapa del blanqueo ECF, aplicada a cada pulpa obtenida por proceso kraft con cada uno de los aditivos específicos de pulpaje.
- Correlacionar los grados de deslignificación de cada pulpa kraft cruda con el consumo de reactivo de blanqueo en cada etapa.
- Analizar las propiedades químicas de micro Kappa y viscosidad y óptica de blancura, de la pulpa blanqueada, con el tipo de aditivo utilizado en el pulpaje ktaft.
- Analizar las propiedades de resistencia mecánicas, el índice de tracción, rasgado y explosión, de la pulpa blanqueada, con el tipo de aditivo utilizado en el pulpaje kraft.

#### 2. MARCO TEÓRICO

La pulpa kraft cruda se obtiene después que las astillas han sido tratadas en una etapa de cocción que individualiza las fibras de la madera, por medio de la adición de un licor de cocción, la aplicación de temperatura durante un determinado periodo de tiempo, en que se elimina la mayor cantidad de lignina, que unía a las fibras y les otorgaba rigidez (Compañía Manufacturera de Papeles y Cartones (CMPC), 2004).

La celulosa obtenida (pulpa cruda), aún contiene una pequeña cantidad de lignina remanente, lo que le otorga una coloración café muy característica, es por esta razón que se procede a blanquear dicha celulosa con el fin de obtener una mayor blancura de ésta, evitando degradar y acortar las cadenas de celulosa y por ende no reducir las propiedades de resistencia físico-mecánica de las fibras (CMPC, 2004).

Actualmente y por el impacto que ha causado la utilización de cloro gas en el proceso de blanqueo, al medio ambiente y a la salud humana, se ha reducido ostensiblemente su uso y se han reemplazado las secuencias de blanqueo estándar por secuencias libre de cloro elemental (Elemental Chlorine Free (ECF)), y totalmente libres de cloro (Totally Chlorine Free (TCF)).

#### 2.1 Blanqueo Libre de Cloro Elemental<sup>1</sup> (ECF)

Las secuencias de blanqueo ECF se realizan en una serie de etapas sucesivas, en donde la pulpa puede ser sometida al contacto con diferentes reactivos químicos, como son dióxido de cloro ( $ClO_2$ ); peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), Oxígeno ( $O_2$ ), e hidróxido de sodio (NaOH), con el objetivo de eliminar la lignina remanente que queda del proceso de cocción y lograr una pulpa más blanca, sin afectar sus propiedades mecánicas.

Dado que los reactivos que se utilizan no son selectivos hacia la lignina, se producen pérdidas en el rendimiento de la pulpa que se encuentra entre un 5 y un 9% del peso de la pulpa inicial, para alcanzar blancuras de entre 87 y 92% de acuerdo a las normas ISO (CMPC, 2004).

#### 2.1.1 Blanqueo con dióxido de cloro

El dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>), es un gas, de olor picante, que al ser respirado puede causar irritación en ojos, nariz, garganta y pulmones. Altamente corrosivo, es soluble en agua, de color verde al igual que el cloro pero más oscuro a las mismas concentraciones. Se descompone en cloro y oxígeno en presencia de calor, a presiones menores o iguales a 300 mm Hg es explosivo al producirse su descomposición (Dence y Reeve, 1996).

Este gas puede ser obtenido por medio de la reducción del ión clorato (ClO<sub>3</sub>-) en medio ácido o por medio de la oxidación del ión clorito (ClO<sub>2</sub>-). Pero el segundo caso

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Para mayor detalle sobre los temas a tratar en este apartado ver Dence y Reeve 1996.

se considera que no es económico pues es una reacción reversible, además el ión clorito es obtenido habitualmente de la síntesis de dióxido de cloro. Para la producción de dióxido de cloro en la industria se utilizan agentes reductores tales como dióxido de sulfuro (SO<sub>2</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH), ión de cloro (Cl <sup>-</sup>) (Dence y Reeve, 1996).

En cuanto a las condiciones de reacción, se tiene que el dióxido de cloro reacciona con la lignina en aquellos lugares donde esta última tiene una mayor concentración de electrones, principalmente en los anillos fenólicos, cadenas laterales y en los grupos etilos. Para estos casos se pueden producir dos reacciones como son de oxidación y de sustitución de anillos aromáticos.

La temperatura por otra parte, se controla regulando la temperatura de la pulpa que ingresa a la etapa de blanqueo. Lo anterior se logra controlando la temperatura del agua que se utiliza para lavar la pulpa antes del proceso de blanqueo, la cual usualmente fluctúa entre 40 y 70 °C, y se busca mantener la presión bajo 100 mm de Hg, utilizando aire o vacío y vapor, dado que este gas, como se dijo anteriormente es explosivo al producirse su descomposición a ciertas presiones.

En cuanto al tiempo necesario para que el dióxido reaccione con la lignina depende de la temperatura, la consistencia y el factor Kappa. Este, junto con la temperatura determina la cantidad de reactivo que se consume durante el blanqueo. Si estos son muy bajos el dióxido no se consume completamente, no lográndose con esto los niveles de blancura deseados. El tiempo en que se mantiene la celulosa en contacto con el gas fluctúa entre los 20 y 60 minutos.

En relación a la carga de dióxido de cloro, esta debe encontrarse en los rangos en donde se obtenga la máxima eficiencia en el blanqueo. Esto se debe a que la adición de una mayor cantidad de reactivo llega a un punto tal, que se hace menos efectivo, disminuyendo con esto la eficiencia en el blanqueo. Los rangos de carga para la primera etapa de dióxido ( $D_0$ ), se encuentra entre 8 y 12 kg/Adt, cuando se utiliza en las siguientes etapas de dióxido el rango se encuentra entre 2 y 3%.

La consistencia, en esta etapa es importante pues un aumento de esta permite aumentar la eficiencia en el blanqueo. Se ha demostrado que aumentar la consistencia de baja a media y de media a alta, aumenta la eficiencia en el blanqueo, para pulpa kraft de maderas de coníferas con un Nº de Kappa de entre 30 y 35, disminuyendo además la formación de clorato. Es habitual que se utilicen consistencias que se encuentren entre un 3 y un 4%.

El pH, por otra parte, bajo pH 3 y sobre pH 4, el dióxido de cloro se transforma en oxidantes (ClO<sub>3</sub>-, ClO<sub>2</sub>-), no reactivos los cuales no blanquean, sin embargo se minimiza la presencia de ellos entre pH 3 y 4.

#### 2.1.2 Extracción alcalina

El objetivo de la extracción alcalina es lograr, por medio de la utilización de hidróxido de sodio<sup>2</sup> (NaOH), eliminar la lignina que ha reaccionado con el dióxido de cloro luego de una etapa de extracción ácida. Además neutraliza y extrae los productos generados durante la cloración, elimina resinas, pentosanos y carbohidratos de bajo peso molecular y reactiva la celulosa para favorecer la oxidación.

En la etapa de extracción alcalina ocurren una serie de reacciones químicas, como la oxidación de la lignina con hidróxido, las reacciones de neutralización, sin embargo, la hidrólisis de cloro que generan clorato de sodio son las reacciones que ocurren en una primera etapa con mayor rapidez (10 minutos). Las reacciones de eliminación de ácidos carboxílicos para generar carbonato de sodio, son las reacciones que ocurren en una segunda etapa con mayor lentitud (entre 4 a 5 horas).

Si durante la primera fase se aumenta la temperatura y la alcalinidad, se puede obtener una mejor extracción, es por esta razón que se sugiere que se aumente la concentración de hidróxido en esta primera fase, lo que permite que aumente la consistencia y se mejore el grado de deslignificación de la pulpa.

La cantidad de hidróxido de sodio a utilizar, para una pulpa que fue blanqueada en una primera etapa con dióxido de cloro, debe ser la necesaria para lograr un pH final mínimo de 10,5. Este pH indica que el hidróxido se ha consumido casi totalmente.

Con respecto a la consistencia, una baja consistencia trabajando a una baja concentración de álcali permite que el hidróxido de sodio penetre por difusión más fácilmente en la fibra y en las paredes, en la fase más lenta de reacción.

En general se utilizan consistencias que fluctúan entre los 8% y los 12%, entre estos rangos se encuentran los mejores beneficios de la alta concentración de hidróxido de sodio.

La temperatura en esta etapa permite aumentar la acción de la extracción alcalina a medida que esta aumenta. Esta temperatura en una etapa de extracción no debe exceder los 95°C, para evitar las reacciones de degradación y peeling<sup>3</sup> de las cadenas de celulosa.

El hidroxido de sodio (NaOH) es un compuesto sólido, soluble en agua, de color blanco, inodoro, que expuesto al ambiente absorbe la humedad del aire. Este compuesto es altamente corrosivo y puede causar quemaduras graves en los tejidos en los que entra en contacto. Al ser inhalado en forma de polvo, puede causar irritación en las vías respiratorias.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Las reacciones de peeling ocurren durante hidrólisis alcalina y corresponden a una reacción de degradación de la celulosa, que comienza con una reacción de solvatación de grupos hidroxilos en el extremo reductor de la cadena de celulosa.

El tiempo en la extracción alcalina está dado tanto por el tamaño de la torre de extracción, como por la cantidad de pulpa a blanquear. Este tiempo se encuentra entre los 60 a 90 minutos.

En secuencias más largas de blanqueo también se utiliza una segunda etapa de extracción alcalina. Esta segunda etapa de extracción, tiene por propósito activar la celulosa para favorecer la oxidación, permitiendo con esto disminuir la cantidad de oxidantes a utilizar en las siguientes etapas de blanqueo.

La concentración de álcali que se utiliza en esta etapa determina el grado de blancura que se obtiene en la segunda etapa de dióxido y la cantidad de este último necesaria para lograr dicha blancura.

En esta etapa, la carga de soda es controlada por el pH, siendo este menor que al utilizado en la etapa de extracción anterior, correspondiendo normalmente a un 0,5% de NaOH en la pulpa. Esta menor carga de hidróxido se debe a que existe una menor cantidad de elementos en la pulpa con que reacciona esta, dada las anteriores etapas de oxidación.

El tiempo y la temperatura utilizados en esta segunda etapa, son menores a las de la primera, es por esta razón que la blancura obtenida en la segunda etapa de dióxido es menor.

Al igual que para la primera etapa de extracción, en esta etapa también es posible adicionar agentes oxidantes.

2.1.3 Adición de agentes oxidantes en la extracción alcalina: Oxígeno y Peróxido La adición de oxígeno y peróxido en la extracción alcalina permite reducir la cantidad de hidróxido de sodio residual que queda durante este proceso, esto producto de la generación de una mayor cantidad de carbonatos. Lo anterior se debe a que el grado de oxidación de la lignina es mayor, aumentando también la generación de ácidos carboxílicos.

El oxígeno en la extracción alcalina, actúa como refuerzo de esta etapa, reduciendo el número de Kappa, sin afectar significativamente la viscosidad de la pulpa. Esto permite disminuir la cantidad de dióxido de cloro a utilizar en la siguiente etapa. Por ejemplo, 5kg de  $O_2$  utilizados en la primera etapa de extracción ( $E_0$ ), permiten disminuir en 3kg la cantidad de dióxido de cloro a utilizar en la primera etapa de dióxido ( $D_0$ ).

Para lograr una disminución del número de Kappa a niveles deseados con el refuerzo de oxígeno en la extracción alcalina, es necesario mantener como mínimo presiones de 0,14 MPa durante 3 minutos. Además es necesario mantener una buena mezcla, pues al ser el oxígeno poco soluble, necesita distribuirse bien en la pulpa para que la reacción ocurra uniformemente.

La cantidad de oxígeno a utilizar comúnmente en la pulpa es de 0,5%, la cual es consumida casi completamente. Esta cantidad de oxígeno a aplicar se determina considerando un punto tal que la adición de una mayor cantidad de oxígeno no presenta ningún beneficio en lo que se refiere a la disminución del número de Kappa o en la disminución de la utilización de dióxido de cloro en etapas posteriores.

En relación a los aspectos negativos que tiene el refuerzo con oxígeno en esta etapa, es que el proceso de lavado de la pulpa se dificulta por la presencia de  $O_2$  residual en la suspensión de fibras.

Con respecto a la adición de peróxido en la extracción alcalina, este, al igual que en la adición de oxígeno, actúa como refuerzo en esta etapa, permitiendo reducir el número de Kappa y aumentar la blancura de la pulpa.

Esta disminución del número de Kappa también genera un ahorro en el consumo de dióxido de cloro que se utiliza en etapas posteriores. Por Ejemplo, 1,5kg de  $H_2O_2$  en la etapa  $E_1$  permite un ahorro de 3kg de  $CIO_2$  en la etapa  $D_1$ .

En la actualidad se está utilizando el oxígeno y el peróxido en la extracción alcalina, esto permite obtener una disminución aún mayor del número de Kappa en comparación con las extracciones que utilizan uno u otro oxidante.

Al utilizar oxígeno y peróxido en la etapa de extracción oxidativa se disminuye la necesidad de agentes oxidantes clorados en la primera etapa de blanqueo, no generando dioxinas y furanos, y por ende la carga de estos compuestos a los efluentes.

# 2.2 Control en las Propiedades de la Pulpa<sup>4</sup>

Los productos de celulosa y papel son exportados hoy en día a un sin número de países, entre ellos se destacan, Estados Unidos, Australia, los países Europeos, entre otros. Dada la gran oferta y demanda de estos productos, los mercados importadores de celulosa y papel han intensificado sus exigencias en cuanto a la calidad de los mismos, en lo que respecta a propiedades de resistencia físico-mecánicas y ópticas.

Por lo anteriormente mencionado, se generó la necesidad de establecer metodologías que permitieran establecer un único parámetro de comparación, con procedimientos entendidos y aplicados por todos. Es por ello que instituciones de una serie de países han elaborado normas y estándares para lograr esto, entre los que destacan las normas TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) y las ASTM (American Society for Testing and Materials), de Estados Unidos, las normas DIN (Deutscher Normenausschuβ), de Alemania.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Para mayor detalle sobre los temas a tratar en este apartado ver Sanjuán R. 1993 y 1997.

Estas propiedades que se controlan habitualmente a la pulpa y al papel corresponden a propiedades tanto químicas como físicas.

#### 2.2.1 Propiedades químicas de la pulpa

Las propiedades químicas de la pulpa blanqueada son importantes pues afectan directamente a las propiedades físicas y mecánicas de la pulpa y el papel, y dependen principalmente del tipo de materia prima utilizada para el pulpaje, así como también de los procesos de pulpaje y blanqueo.

Las propiedades químicas que más comúnmente se controlan son:

- ➤ El Número de micro Kappa (TAPPI T 236 cm-85).
- Viscosidad (TAPPI T 230 om-94).

El *Número de micro Kappa*, que es expresado como un porcentaje, permite la medición de la lignina remanente en la pulpa blanqueada, y se mide por norma TAPPI T 236 cm-85.

En cuanto a la *viscosidad*, esta determina el grado de polimerización de la pulpa, es decir, el grado de ataque a las cadenas de celulosa que ocurren durante el blanqueo y se miden por norma TAPPI T 230 om-94.

#### 2.2.2 Propiedades físicas de la pulpa

Es importante conocer las propiedades físicas de la pulpa pues estas permiten determinar, dependiendo del producto final que se desee obtener, la calidad de esta, es decir, si se encuentra dentro de los rangos establecidos para su fabricación.

Para medir estas propiedades físicas se elabora una hoja especial la que se denomina "hoja hecha a mano", según la norma TAPPI 205. Las características de esta hoja es que posee una orientación de las fibras al azar, su gramaje es estándar y las condiciones de humedad y temperatura son fijas al realizar el muestreo.

Las principales propiedades físicas que se miden son:

- ➤ El gramaje (TAPPI T 410 om-98).
- La resistencia a la explosión (TAPPI T 403 om-97).
- ➤ La resistencia al rasgado (TAPPI T 414 om-98).
- La resistencia a la tracción (TAPPI T 404 cm-92).
- ➤ Blancura (TAPPI T 525 om-92).

El *gramaje* es la masa de la hoja expresada en unidades de área. Para el caso del sistema métrico, este se expresa en gramos por metro cuadrado (g/m²). El *gramaje* real o peso base, también expresado en la masa de la hoja por unidad de área, considera la masa como masa anhidra. La importancia del gramaje radica en su efecto sobre las propiedades físicas y en algunas de las propiedades ópticas y eléctricas de la hoja de pulpa.

La *resistencia a la explosión*, corresponde a la máxima presión requerida, aplicada uniformemente sobre la superficie de una hoja por medio de una membrana de goma a un área circular de 30,5mm de diámetro y un ángulo recto, para lograr el reventamiento de la muestra, bajo condiciones estandarizadas. Esta resistencia se mide en kilo Pascales, lb/pulg² o en kg/cm² y depende principalmente del tipo y cantidad de fibras presentes en la hoja.

Para la realización de estos ensayos se utiliza un equipo Müllen.

La *resistencia al rasgado*, determina la fuerza perpendicular al plano de la hoja, necesaria para rasgar esta luego de haberle hecho un corte inicial.

A partir de los valores de resistencia obtenidos se calcula:

- Factor de rasgado, que corresponde a la fuerza necesaria para rasgar una hoja de papel en 100gf (gramos fuerza), dividido entre el gramaje en g/m².
- ➤ Índice de rasgado, corresponde a la resistencia al rasgado medida en kPa, dividido entre el peso base en g/m².

La *resistencia a la tracción*, determina la fuerza de tracción requerida para romper una tira de papel de dimensiones estándar. Esta hoja sufre un estiramiento que va aumentando a medida que aumenta la carga aplicada hasta que se rompe, pudiéndose determinar con esto el alargamiento de rotura a la tracción.

La carga de rotura es la carga, es la carga que soporta directamente la tira de papel, expresada en kilogramos fuerza (kgf), libras fuerza (lbf), o en Newton (N).

Con esta carga se pueden realizar una serie de cálculos, como son:

- Resistencia a la tracción, corresponde a la máxima fuerza de tensión que se aplica sobre la hoja, por unidad de ancho, para lograr su rotura. Las unidades en que esta resistencia se expresa es en kgN/m.
- Longitud de ruptura, corresponde a la longitud necesaria para que una hoja de pulpa o papel de ancho uniforme, suspendida por sus extremos, se rompa por su propio peso. El resultado obtenido se expresa en m o en km.
- Índice de tracción, determina la relación que existe entre la tensión y el gramaje o peso base de la hoja de papel o pulpa. Este índice se expresa en Nm/g.

La Blancura es una de las propiedades ópticas de la pulpa y el papel, su valor indica el valor de reflectancia bajo una sola longitud de onda (457nm), teniendo como punto de comparación el óxido de magnesio. 100% de reflectancia a todas las longitudes de onda visibles, corresponden al blanco perfecto.

#### 2.3 Blanqueo de Eucalyptus nitens

Estudios realizados por la Compañía Manufacturera de Papeles y Cartones (CMPC), para distintas mezclas de *Eucalyptus globulus y Eucalyptus nitens*, que van desde un 75% *Eucalyptus globulus y* 25% *Eucalyptus nitens* hasta un 100% *Eucalyptus nitens*, indican que a medida que se aumenta el porcentaje de *nitens* en la mezcla aumenta la blanqueabilidad de la pulpa. Las blancuras alcanzadas en las pruebas industriales se encuentran por sobre los 95% ISO (Reyes, J. 2005).

Sin embargo esta blancura obtenida podría revertirse debido principalmente a una reacción incompleta del dióxido de cloro y a la oxidación de carbohidratos. Las variables principales que inciden directamente sobre esta reversión son la temperatura con que se realiza el blanqueo en la D<sub>1</sub>, la carga de dióxido de cloro, el tiempo de residencia, y el pH final en la D<sub>1</sub>. Otro factor importante que incide sobre la reversión de blancura, es la presencia de ácidos hexenurónicos<sup>5</sup> que se generan en el pulpaje kraft (Sánchez, C. 2005).

Se puede lograr una disminución en los niveles de reversión de blancura, si se mantiene una temperatura en la etapa  $D_1$  de  $70^{\circ}$ C, la carga de dióxido de cloro se encuentra entre 10 kg/Adt y 12kg/Adt, tiempos de residencia no inferiores a 3 horas y pH final a la salida de la  $D_1$  cercano a 4 (Sánchez C. 2005).

Con respecto a las propiedades de resistencia de la pulpa, se encontró que un aumento en la cantidad de *Eucalyptus nitens* en la mezcla, aumentan estas propiedades. Además al tener estas mezclas de pulpa mayor opacidad y menor volumen específico, es posible con ellas fabricar papeles para impresión y escritura.

#### 2.4 Ácidos Hexenurónicos

Los ácidos hexenurónicos (HexA), se producen durante la cocción en el proceso de pulpaje kraft, de madera de latifoliadas. Estos ácidos se generan bajo condiciones de alcalinidad, a partir de los ácidos metilglucurónicos que se encuentran en las cadenas de xilanas de la pared secundaria S<sub>1</sub> de la fibra (Petit, X. 2005).

Los HexA afectan la determinación del número de Kappa, pues consumen parte del permanganato de potasio utilizado para la determinación de este, lo que provoca que el número de Kappa obtenido no corresponda sólo a la lignina remanente en pulpa. Estos ácidos afectan también el blanqueo con dióxido de cloro, dado que los HexA reaccionan con el dióxido provocando mayor consumo de este. Además causan reversión de blancura, ligan iones metálicos y generan ácidos oxálicos (Valdevenito, F. 2005).

Es por esta razón que se hace importante evitar la presencia de los ácidos hexenurónicos durante el proceso de blanqueo. Para lograr esto se han desarrollado

11

\_

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Más detalles acerca de los ácidos hexenurónicos se entregará en apartado Nº 2.4.

una serie de procedimientos. Uno de ellos, y el que se ha utilizado más extensamente es el de la hidrólisis ácida. Este procedimiento busca, bajo condiciones constantes de pH, temperatura y consistencias, hidrolizar los HexA, produciendo ácido 2-furoico y ácido 5-formil 2-furico, logrando con esto remover estos ácidos de la pulpa. Las condiciones que se utilizan industrialmente para la hidrólisis ácida son, un pH que se encuentre entre 3 y 5, temperaturas entre 90 y 110°C por el período de 1 a 3 horas (Pereira, M. et al. 2003).

Otro procedimiento utilizado para remover los HexA de la pulpa, es realizar una etapa de dióxido de cloro a alta temperatura. Lo anterior permite que la reacción entre el dióxido y la lignina sea más rápida que la del dióxido con el ácido. Para obtener una remoción completa de los ácidos hexenurónicos se utilizan períodos de tiempo de 6 horas a una temperatura de 110°C, para esta etapa. (Pereira, M. et al. 2003).

Finalmente un tercer procedimiento utilizado para eliminar los HexA, consiste en utilizar en una etapa inicial de blanqueo una solución de ácido peroximonosulfúrico, que es un ácido altamente reactivo con los HexA, la celulosa y la lignina. Los rangos de temperatura utilizados para esta etapa se encuentran entere 70 y 90°C y pH entre 2 y 3, por un período de tiempo de 2 horas (Petit, X. 2005).

#### 3. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

#### 3.1 Material

Para realizar los ensayos y mediciones se utilizó como materia prima pulpa kraft cruda de *Eucalyptus nitens* con Kappa  $15\pm2$ , obtenidas con 3 aditivos distintos, los cuales los cuales fueron adicionados en carga de 0,05g bms.

- Surfactante
- Antraquinona
- SAQ (Mezcla de surfactante y antraquinona).

Tomando en cuenta las secuencias planteadas por los autores Dence y Reeve 1996, Longue D. et al. 2005, Ventorim G. et al. 2004 y Sánchez C. 2005 y seleccionando las condiciones más adecuadas respecto del tipo de pulpa cruda a utilizar, se definieron las que se presentan en el Cuadro 1.

 $D_0$ Eο D₁ Consistencia (%) 10 10 10 Temperatura (°C) 60 80 75 Tiempo (minutos) 30 60 180 Carga (%) 0,22(k)\* 2 8,0

Cuadro 1: Condiciones de etapas de blanqueo

#### 3.2 Metodología

Cada pulpa obtenida con cada aditivo, más la muestra testigo, esta última obtenida sin aplicar aditivos, estará caracterizada por su número de Kappa.

#### 3.2.1 Secuencias de blanqueo ECF

Etapa inicial de dióxido  $(D_0)$ : A la pulpa cruda se le determina contenido de humedad y con la carga de  $ClO_2$  calculado, expresado en porcentaje y en base pulpa seca, se obtendrá la carga de dióxido de cloro para esta etapa. En una bolsa de polietileno se agrega el agua, calculada para la consistencia de trabajo, a temperatura de reacción, se carga la pulpa y la solución de dióxido. Se sella y se coloca en un baño termostático a una temperatura dada. Se espera el tiempo de reacción y se controla el pH final de la suspensión.

Del licor residual de blanqueo de esta etapa, se toma una alícuota para medir el reactivo (ClO<sub>2</sub>) residual de la pulpa.

<sup>\*</sup>La carga en la etapa D<sub>0</sub>, se encuentra en función del contenido de lignina remanente de la pulpa cruda (Nº de micro Kappa (k)).

A continuación la pulpa se lava con abundante agua y se extrae una muestra para análisis de blancura, micro-Kappa y viscosidad.

Etapa de extracción alcalina ( $E_0$ ): A la pulpa ya lavada proveniente de la etapa  $D_0$ , se le determina contenido de humedad y con el porcentaje, base pulpa seca, de NaOH calculado, se determina los gramos de hidróxido de sodio a cargar.

En una bolsa de polietileno se agrega pulpa, el agua y el hidróxido de sodio hasta llegar a la consistencia de trabajo. La bolsa se introduce en un baño termostático a temperatura de trabajo (80°C) y se espera el tiempo de reacción.

Una vez transcurrido este tiempo se toma una alícuota de licor residual para medir el hidróxido residual, la pulpa se lava con abundante agua. Luego se toma una muestra para analizar micro-Kappa y viscosidad.

Segunda etapa de dióxido  $(D_1)$ : A la pulpa ya lavada se le determina contenido de humedad y en base al porcentaje de  $CIO_2$  calculado, en base pulpa seca, se determina la carga de dióxido para esta etapa.

En una bolsa de polietileno se agrega el agua a la temperatura de trabajo y calculada la consistencia de trabajo, se agrega la pulpa, se agrega la solución de dióxido de cloro, luego se homogeniza esta. Se espera el tiempo de reacción, se saca una alícuota del licor residual para medir el dióxido residual. Luego la pulpa es lavada con abundante agua y se saca una muestra de pulpa para análisis de blancura y viscosidad.

#### 3.2.2 Control de las propiedades de la pulpa

Para la pulpa blanqueada se confeccionan los set de hojas según las normas TAPPI anteriormente mencionadas.

A continuación una vez climatizadas las hojas se realizan los ensayos físicos de espesor y de resistencia mecánica de:

- Índice de Tracción.
- Índice de Explosión.
- Índice de Rasgado

#### 3.3 Diseño Experimental

Para llevar a cabo el análisis de los datos obtenidos mediante los distintos ensayos descritos en el apartado anterior, se utilizará como herramienta estadística el análisis de varianza (ANOVA), por medio del software STATGRAPHICS.

Este análisis permite comparar varias medias poblacionales, permitiendo con esto establecer si un factor controlable influye en el valor de la variable respuesta, es decir, permite demostrar si existen diferencias significativas entre los promedios de varios grupos. (Lind, D. et al. 2001).

Para este caso en particular se utilizara el análisis de varianza de una vía, que considera como factor controlable el tratamiento de la pulpa con los distintos aditivos y como variable de respuesta las propiedades químicas y físicas, descritas en los apartados 2.2.1. y 2.2.2, respectivamente.

Adicionalmente a lo anterior, el análisis de varianza será complementado con cuatro tipos de ilustraciones gráficas. La primera corresponderá a gráficos de dispersión de tratamientos por variables respuesta, donde los tratamientos corresponden a las pulpas tratadas con los diferentes aditivos utilizados en el pulpaje kraft, estos son:

- Tratamiento 1, testigo (pulpa sin aditivo).
- Tratamiento 2, pulpa tratada con surfactante.
- Tratamiento 3, pulpa tratada con SAQ.
- Tratamiento 4, pulpa tratada con antraquinona.

La segunda ilustración gráfica será un grafico de control de tratamientos por medias de las variables respuesta, donde las respectivas medias serán comparadas con tres límites de decisión al 95% de confianza, un límite central (CL), un límite inferior (LDL) y un límite superior (UDL). Valores entre de los límites de decisión serán indicativos de ausencia de diferencias significativas, por el contrario la presencia de una o más observaciones fuera de los límites de decisión indicarán la existencia de diferencias significativas.

La tercera ilustración gráfica será un gráfico de diferencias de los tratamientos con respecto al testigo, esto permitirá apreciar magnitudes y tendencias de dichas diferencias, las cuales aún sin ser significativas, pueden ilustrar patrones determinados.

Por último, y con el objetivo de ilustrar relaciones entre el consumo de dióxido de cloro y el micro Kappa, se utilizó el gráfico de barras.

#### 4. **RESULTADOS**

# 4.1 Resultados químicos y de consumo de reactivo de blanqueo en secuencia $D_0$ - $E_0$ - $D_1$

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados con pulpas tratadas con diferentes aditivos, para cada etapa de blanqueo.

Para cada etapa de blanqueo el resultado del análisis de varianza, en el que se sometió a prueba el efecto del tratamiento de la pulpa con los distintos aditivos, sobre las distintas variables respuestas consideradas en el análisis, se presentan en el Cuadro 2.

Cuadro 2: Valores de la prueba F y p-valor por variable respuesta, según etapa de blanqueo.

Etapas de	% CIO2	МісгоКарра	Viscosidad
Blanqueo	consumido		(cP)
D <sub>0</sub>	1,37	1,62	0,85
	(0,32)	(0,26)	(0,51)
E <sub>o</sub>	(5,52)	2,75 (0,11)	2,78 (0,11)
D <sub>1</sub>	1,33	1,91	1,79
	(0,33)	(0,21)	(0,23)

Los valores de la prueba F y el p-valor, este último encerrado entre paréntesis, nos permiten contrastar la hipótesis nula  $(H_0)$ , que postula que no existen diferencias significativas entre las medias de los distintos tratamientos, es decir, las medias obtenidas, para cada una de las variables respuesta, al tratar las pulpas con distintos aditivos, y la hipótesis alternativa  $(H_1)$ , que plantea que si existen diferencias.

Como podemos observar, en una visión general de este Cuadro 2 resumen, los p valores obtenidos, son todos mayores al nivel de significación de referencia<sup>6</sup>, que para este caso es de 0,05, lo que nos indica que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los distintos tratamientos de la pulpa. Esto quiere decir que en general los distintos aditivos utilizados en el pulpaje kraft, no tendrían ningún efecto sobre las propiedades químicas de la pulpa en la secuencia de blanqueo.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> El nivel de significancia, corresponde a la probabilidad de rechazar la hipótesis nula cuando esta es cierta. Para este caso se utilizó como nivel de significación de referencia un  $\alpha$  igual al 5%.

#### 4.1.1 Resultados para la etapa inicial de dióxido de cloro ( $D_0$ )

Para el caso de la etapa  $D_0$  los datos obtenidos corresponden al porcentaje de dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) consumido, al número de micro Kappa y a la viscosidad.

#### Porcentaje de CIO<sub>2</sub> consumido

Para el caso del porcentaje de consumo de dióxido de cloro en la primera etapa de blanqueo, los resultados se muestran en la Figura 1, en la cual se presenta el comportamiento del consumo de ClO<sub>2</sub> en relación a las pulpas tratadas con los diferentes aditivos.

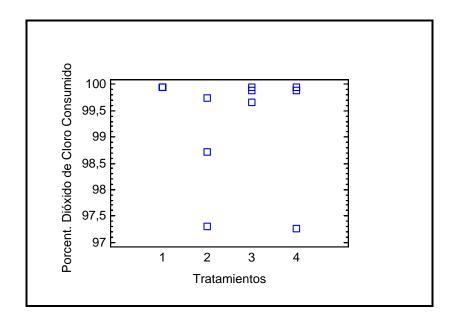


Figura 1: Valores observados para el porcentaje de ClO<sub>2</sub> consumido, para las distintos tratamientos en la etapa D<sub>0</sub>.

Si se observan los distintos consumos de CIO<sub>2</sub> obtenidos para este caso (Figura 1), se puede apreciar que existen diferencias entre los distintos grupos, con valores más homogéneos en los tratamientos 1 y 3. Los mayores valores de porcentaje de consumo de dióxido de cloro lo poseen los tratamientos 1, 3, y 4. Sin embargo, dichas diferencias no alcanzan a ser significativas, lo que se puede apreciar, reforzando los resultados del análisis de varianza (Anexo B, cuadro B-1), en la Figura 2.

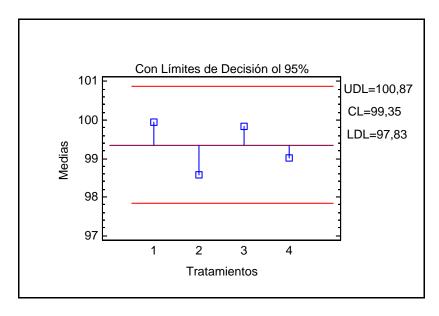


Figura 2: Análisis de medias para el porcentaje de consumo de  $CIO_2$ , en la etapa  $D_0$ .

La Figura 2, elaborada sobre la base del análisis de medias (Anexo B, cuadro B-2), ilustra que a pesar de existir diferencias entre las medias de los distintos grupos, dichas diferencias no alcanzan a ser significativas, por cuanto las medias fluctúan entorno al valor central de 99,35%, permaneciendo dentro de la banda de decisión al 95% de confianza.

No obstante lo anterior, se pueden hacer algunas comparaciones del comportamiento del porcentaje de consumo de dióxido de cloro en esta etapa para cada aditivo respecto del testigo, como se presenta en la Figura 3, donde se puede desprender que ninguna de las pulpas tratadas consumió un mayor porcentaje de dióxido de cloro que la muestra testigo, puesto que como se puede apreciar todos los valores obtenidos de las diferencias son negativos.

La mayor diferencia respecto del tratamiento testigo corresponde a la pulpa tratada con surfactante (tratamiento 2), con 1,35 unidades inferior al valor de la muestra testigo, y el más cercano a la muestra testigo corresponde al tratamiento 3 (SAQ), con sólo 0,10 unidades inferior al tratamiento testigo.

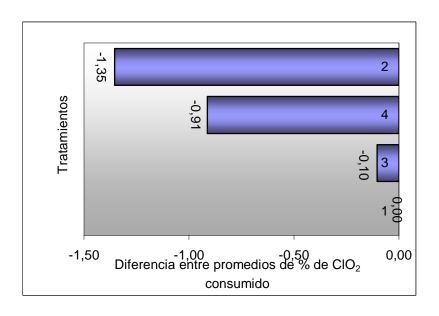


Figura 3: Diferencia entre promedios de consumo de  $\text{CIO}_2$ , respecto del testigo.

#### Número de Micro Kappa

El comportamiento de los valores del micro Kappa para las pulpas tratadas con los diferentes aditivos, se presentan en la Figura 4.

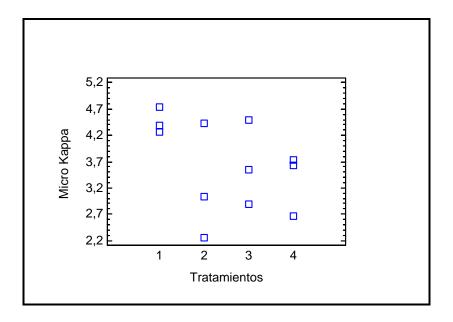


Figura 4: Valores observados para el micro Kappa para las distintos tratamientos en la etapa D<sub>0</sub>.

Al igual que para el caso anterior se puede apreciar, que existen diferencias en el micro Kappa para los diferentes aditivos utilizados. Se mantiene el mismo comportamiento que el de la variable consumo, por cuanto los valores más altos se dan para el tratamiento testigo con poca variación en los resultados, esto quiere decir que se logró, con un mayor consumo de CIO<sub>2</sub> un menor grado de deslignificación para este tratamiento, en cambio los restantes tratamientos muestran valores menores, con mayor dispersión en los tratamientos 2 y 3.

No obstante dichas diferencias no son estadísticamente significativas, según los resultados del análisis de varianza (Anexo B, cuadro B-3). Esto se puede apreciar con mayor nitidez en la Figura 5, en donde se muestra un análisis de las medias, para los distintos grupos.

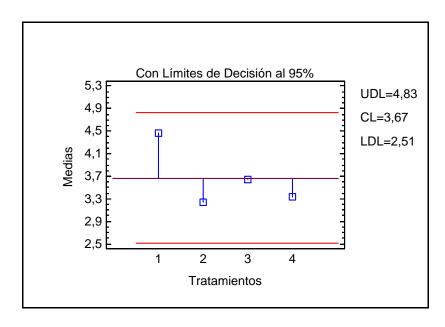


Figura 5: Análisis de medias para el Micro Kappa, en la etapa D<sub>0</sub>.

Como se dijo anteriormente, y como lo podemos apreciar en a Figura 5, elaborada sobre la base del análisis de medias (Anexo B, cuadro B-4), existen diferencias entre las medias de los distintos tratamientos, con valores en los tratamientos 2, 3 y 4 iguales o inferiores al valor central de 3,67, confirmando con ello la tendencia a la baja referente al grupo testigo. Sin embargo, estas diferencias no son suficientes para establecerse como significativas al nivel de significación del 5%, siendo necesario para ello que las medias estén fuera de los límites inferior o superior establecidos por el modelo, como se muestra en la Figura 5.

Las diferencias anteriormente mencionadas se pueden apreciar de mejor forma en la Figura 6, que nos muestra el contraste que existe entre los promedios de micro Kappa para cada uno de los tratamientos, respecto del testigo. Encontrándose el valor más lejano a este último a 1,23 unidades por debajo de él, correspondiente al tratamiento 2 (surfactante), y el más cercano a 0,82, correspondiendo este valor a las pulpas tratadas con SAQ (tratamiento 3).

Esta tendencia de disminución del micro Kappa para las pulpas tratadas con distintos aditivos en el pulpaje kraft, esta dada porque estos aditivos, dada sus distintas características mejoran la deslignificación, lo cual se ve reflejado también en un efecto de incremento de la blancura en la primera etapa de blanqueo.

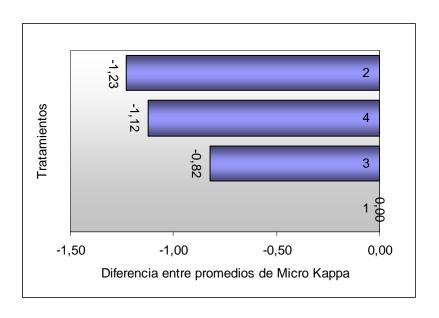


Figura 6: Diferencias entre promedios de Micro Kappa, respecto del testigo

#### Viscosidad

Para el caso de la viscosidad se observa, al igual que para los ensayos anteriores, algunas diferencias entre los diferentes tratamientos, como se muestran en la Figura 7. Nuevamente se aprecian valores altos en el tratamiento testigo, y una tendencia decreciente en los valores obtenidos para los tratamientos 2, 3 y 4.

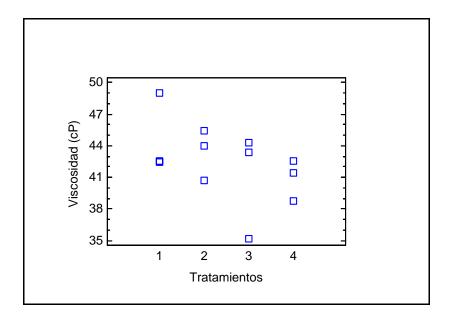


Figura 7: Valores observados para la Viscosidad para los distintos tratamientos, en la etapa  $\mathsf{D}_0$ .

Sin embargo estas diferencias, al ser analizada por el modelo de análisis de varianza (anexo B, cuadro B-5), no resultan ser significativas, como lo muestra la Figura 8.

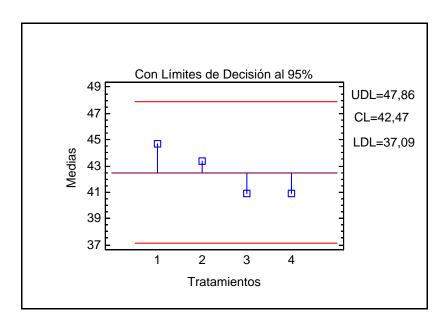


Figura 8: Análisis de medias para la Viscosidad en la etapa D<sub>0</sub>.

En el análisis de las medias (Anexo B, cuadro B-6), para los distintos tratamientos, como se puede observar, existen ciertas diferencias en las medias de los distintos grupos de pulpas, con valores superiores al límite central (42,47 cP), para el tratamiento 1 y 2, y valores inferiores a dicho límite para los tratamientos 3 y 4. Sin embargo, estas diferencias no son estadísticamente significativas, dado que ninguna de ellas sobrepasa los límites superior o inferior de la gráfica, planteados por el modelo.

En este caso se puede notar una tendencia a reducirse la viscosidad para las pulpas tratadas con diferentes aditivos respecto de la muestra testigo, como se puede apreciar en la Figura 9. En ella se muestra que la mayor diferencia respecto del tratamiento 1 (testigo), se encuentra en la pulpa tratada con antraquinona (tratamiento 4), con 3,99 unidades por debajo a la muestra testigo y la más cercana a 0,99 unidades por debajo de esta última.

Esta tendencia de las pulpas obtenidas con aditivos a reducir su viscosidad esta dada porque, al existir una mayor eficiencia del ClO<sub>2</sub> en cuanto a su reacción con la lignina, (ver Figura 6), la celulosa y hemicelulosa se encuentran más expuestas, produciendo que el dióxido de cloro al tener una menor cantidad de lignina con que reaccionar, ataque a estas cadenas, provocando que en dichas pulpas exista una disminución de la viscosidad.

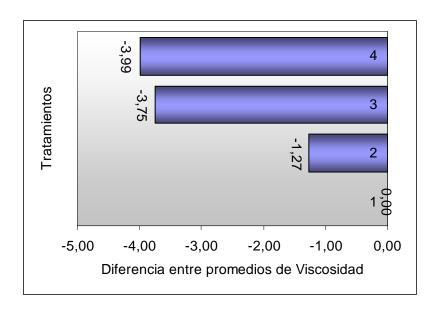


Figura 9: Diferencia entre promedios de Viscosidad, respecto del testigo.

#### **Blancura**

Como se puede apreciar en la Figura 10, existen diferencias entre los tratamientos, observándose una tendencia a incrementar la blancura por parte de las pulpas tratadas con los distintos aditivos, con respecto de la testigo.

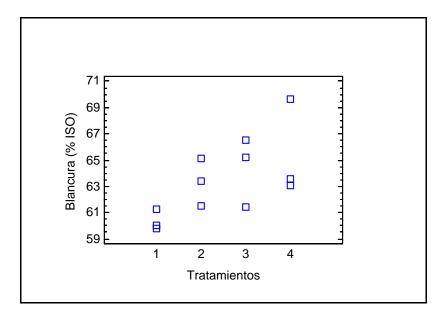


Figura 10: Valores observados para Blancura para los distintos tratamientos, en la etapa D<sub>0</sub>.

No obstante estas diferencias observadas al ser analizada por el modelo de análisis de varianza (anexo B, cuadro B-7), no resultan ser estadísticamente significativas, como lo muestra la Figura 11.

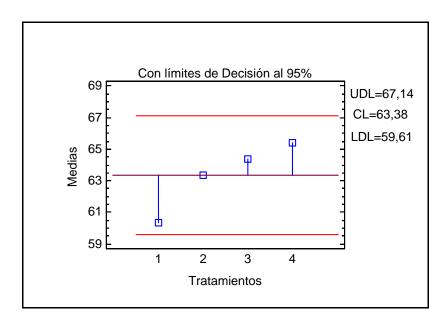


Figura 11: Análisis de medias para la Blancura en la etapa D<sub>0</sub>.

Como se puede apreciar en la Figura 11, elaborada sobre la base del análisis de medias (Anexo B, cuadro B-8), existen ciertas diferencias entre las pulpas tratadas, observándose, como se dijo anteriormente, una tendencia a aumentar la blancura, para las pulpas tratadas con los diferentes aditivos, encontrándose estas por sobre el valor central de 63,38% ISO. Sin embargo, estas diferencias al ser analizadas mediante el método de análisis de varianza, estableció que estas no son estadísticamente significativas, pues ninguna de ellas sobrepasa los límites superior ni inferior que plantea dicho análisis.

Al hacer comparaciones entre los distintos tratamientos, respecto de la testigo, como lo muestra la Figura 12, existe un efecto positivo de los diferentes aditivos utilizados en las pulpas, dado que las blancuras obtenidas para dichas pulpas, son superiores a la del testigo. Estos resultados tienen relación directa con el grado de deslignificación logrado en esta primera etapa de dióxido de cloro, pues como se pudo observar en el apartado de micro Kappa, estos tratamientos generaron menor lignina remanente en pulpa, obteniéndose mayores blancuras.

Los valores de las diferencias de los promedios (Figura 12), muestran que el valor más cercano al de la muestra testigo corresponde al tratamiento 2, con 2,97 unidades por sobre esta, y el más lejano corresponde al tratamiento 4 (antraquinona), con 5,07 unidades por sobre el de la muestra testigo.

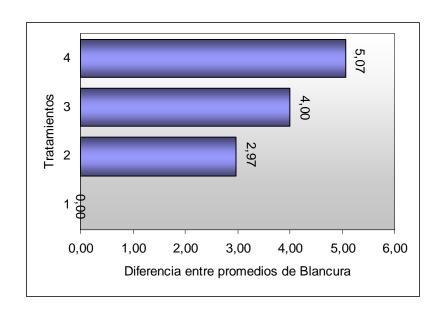


Figura 12: Diferencia entre promedios de Blancura, respecto del testigo.

## Relación entre Porcentaje de ClO₂ consumido y Micro Kappa, para la etapa D₀

En este caso se aprecia que la pulpa testigo es el que posee tanto un mayor micro Kappa (4,46), como un mayor consumo de dióxido (99,94 % de consumo de dióxido), y la pulpa tratada con surfactante es el que posee el menor consumo de dióxido y menor micro Kappa.

La muestra testigo a pesar de consumir más CIO<sub>2</sub> fue la que obtuvo menor deslignificación, esto indicaría que las pulpas obtenidas con aditivos dejaron la lignina remanente más propensa a reaccionar de forma efectiva.

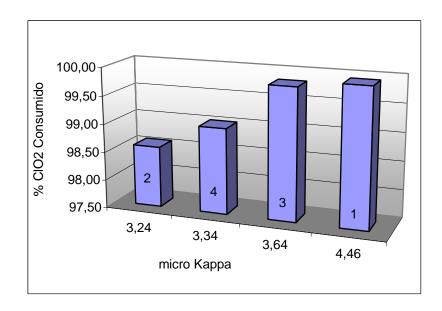


Figura 13: Relación entre Porcentaje de CIO<sub>2</sub> consumido respecto de micro Kappa, por tratamiento.

Ahora bien, como se dijo en el apartado 2.4 que habla de los ácidos hexenurónicos (HexA), estos afectan tanto la determinación de micro Kappa, pues consumen parte del permanganato de potasio que se utiliza para determinarlo, así como también afectan el consumo de dióxido de cloro, pues estos también reaccionan con este último.

Es por esta razón que se debe considerar también, en esta relación, el efecto de estos ácidos, dado que una mayor o menor presencia de ellos afectarán aumentando o disminuyendo tanto el consumo de CIO<sub>2</sub>, como también la determinación de micro Kappa.

Se puede agregar que los aditivos utilizados en el pulpaje, dada sus diferentes características que permiten mejorar la deslignificación, permitirían que una mayor

cantidad de dióxido reaccionara con la lignina que con los ácidos hexenurónicos. Observándose en las pulpas tratadas una disminución del micro Kappa, como de consumo de CIO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2 Resultados para la etapa de extracción alcalina (E<sub>0</sub>)

En esta etapa sólo se estudió como variable de respuesta, el número de micro Kappa y la viscosidad, pues esta etapa no es una etapa de blanqueo propiamente tal, sino que persigue principalmente neutralizar y extraer los productos generados durante la cloración (ver apartado 2.2.1).

#### Número de Micro Kappa

Los datos correspondientes a la determinación de micro Kappa, en esta etapa, se tiene la Figura 14, que muestra el comportamiento de estos, para las pulpas tratadas con los diferentes aditivos.

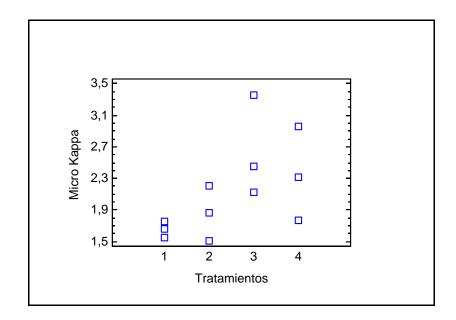


Figura 14: Valores observados para el Número de Micro Kappa, para los distintos tratamientos, en la etapa E<sub>0</sub>.

Se puede apreciar en la Figura 14, que existen diferencias entre las pulpas tratadas con los diferentes aditivos. La dispersión de los datos muestra un comportamiento opuesto al observado en la etapa D<sub>0</sub>, es decir, en este caso el micro Kappa para el tratamiento testigo es muy homogéneo, pero sus valores son inferiores al resto de los tratamientos, los cuales muestran una mayor dispersión y con una tendencia creciente. A pesar de este comportamiento, las diferencias observadas no son significativas, según el modelo de análisis de varianza (Anexo C, cuadro C-1), tal como lo ilustra la Figura 15.

De todas formas se aprecia que las pulpas tratadas con aditivos durante el pulpaje se deslignifican menos. Esto puede deberse a la lignina remanente o a los ácidos hexenurónicos presentes en mayor porcentaje en la pulpa.

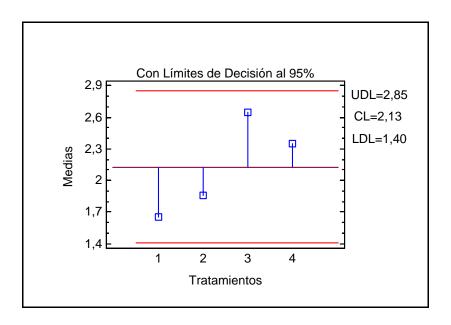


Figura 15: Análisis de medias para el número de Micro Kappa en la etapa  $E_0$ .

A pesar de que existen diferencias entre las medias de las distintas pulpas tratadas, estas no son estadísticamente significativas, dado que ninguna de ellas sobrepasa los límites superior ni inferior que plantea el análisis estadístico (Figura 15, elaborada sobre la base del análisis de medias (Anexo C, cuadro C-2). En este caso la evolución de las medias se da en torno al 2,13, valor inferior al observado en la etapa D<sub>0</sub> (ver Figura 5) y un comportamiento creciente a partir del tratamiento 1 al 4.

No obstante lo anterior se pueden hacer ciertas comparaciones entre los distintos tratamientos como lo muestra la Figura 16. En ella se puede apreciar que a diferencia de la etapa anterior, en donde el micro Kappa es mayor para la muestra testigo, en este caso, el tratamiento 1 muestra un micro Kappa inferior al del resto de los tratamientos. Encontrándose el valor más cercano al de la muestra testigo a 0,209 unidades por sobre él, correspondiente al tratamiento 2 (surfactante), y el más lejano a 0,996 unidades por sobre el tratamiento testigo, correspondiente al tratamiento 3 (SAQ).

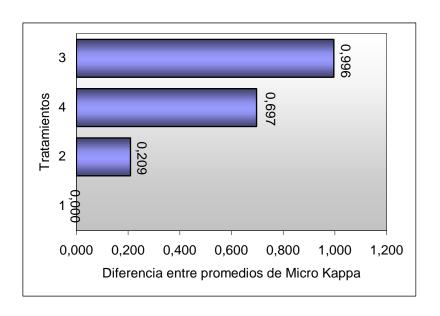


Figura 16: Diferencias entre promedios de Micro Kappa, respecto de la muestra testigo.

#### Viscosidad

En cuanto a la viscosidad, para esta etapa, se puede observar que existen ciertas diferencias entre los distintos tratamientos, encontrándose los valores más altos en el tratamiento testigo, con una menor dispersión de datos, seguido de tratamiento 4, como se observa en la Figura 17.

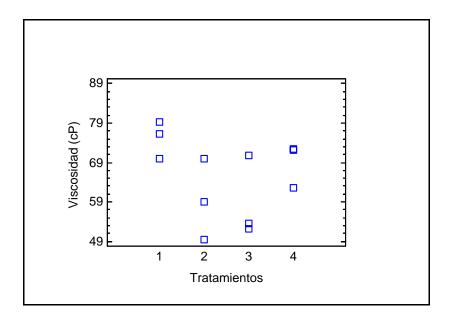


Figura 17: Valores observados para la Viscosidad para los distintos tratamientos, en la etapa  $\mathsf{E}_0.$ 

No obstante lo anterior, estas diferencias observadas, según el modelo de análisis de varianza no son significativas (anexo C, cuadro C-3), como se muestra en el análisis de medias que se presenta en la Figura 18.

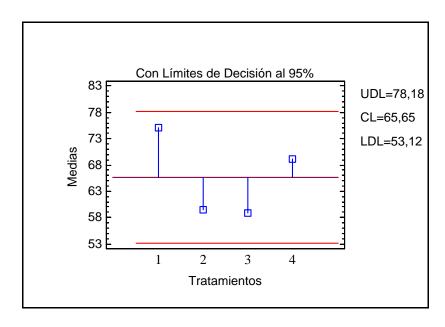


Figura 18: Análisis de medias para la Viscosidad en la etapa E<sub>0</sub>.

Al igual que la viscosidad para la etapa anterior, en este caso la mayor viscosidad esta dada por la muestra testigo (tratamiento 1). Se puede apreciar que existen ciertas diferencias entre los distintos tratamientos, todas ellas en torno al valor central (65,65 cP), con valores superiores a este último, correspondientes a los tratamientos 1 y 4, e inferiores correspondientes a los tratamientos 2 y 3. Sin embargo según este análisis (Anexo C, cuadro C-4), dichas diferencias no son significativas, dado que ninguna de las medias sobrepasa los límites suprior e inferior, generados por el modelo.

A pesar de lo anterior se pueden hacer ciertas comparaciones entre los distintos tratamientos, como se muestra en la Figura 19. En ella se puede apreciar las diferencias que existen entre los distintos tratamientos respecto de la muestra testigo, observándose que el mayor valor de viscosidad lo entrega el tratamiento 1, puesto que todas las diferencias obtenidas son negativas. El valor más cercano a la muestra testigo corresponde al tratamiento 4, con 2,98 unidades por debajo del valor de la muestra testigo, y el más lejano corresponde al tratamiento 3, con 16,25 unidades por debajo de ella.

En este caso se mantiene la tendencia dada en la etapa anterior, es decir que para las pulpas tratadas con diferentes aditivos, la viscosidad obtenida es menor a la obtenida para la pulpa testigo. Como se mencionó en el apartado de viscosidad, para la etapa D<sub>0</sub>, para las pulpas tratadas con surfactante, SAQ y antraquinona, el ClO<sub>2</sub>, al tener menor lignina con que reaccionar, tiende a degradar la celulosa y hemicelulosa, y es en esta etapa de extracción alcalina donde se extraen los productos generados durante la etapa de oxidación, incluyendo parte de las cadenas de celulosa y hemicelulosa ya degradada.

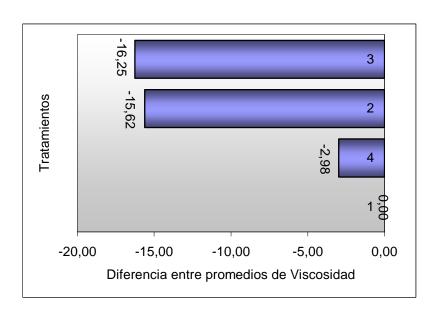


Figura 19: Diferencia entre promedios de Viscosidad, respecto de la muestra testigo.

#### 4.1.3 Resultados para la segunda etapa de dióxido de cloro D<sub>1</sub>

Para el caso de esta etapa los datos obtenidos corresponden, al porcentaje de dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) consumido, número de micro Kappa, viscosidad, índice de tracción, índice de rasgado e índice de explosión.

#### Porcentaje de CIO<sub>2</sub> consumido

Para el caso de la determinación del porcentaje de dióxido de cloro consumido en esta etapa, se tiene la Figura 20, en ella se observa el comportamiento de esta variable, para las pulpas tratadas con los diferentes aditivos.

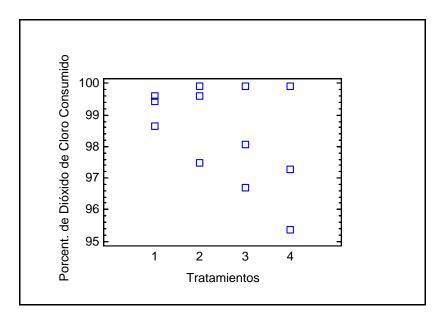


Figura 20: Valores observados para el porcentaje de CLO<sub>2</sub> consumido para los distintos tratamientos en la etapa D<sub>1</sub>.

Para los diferentes tratamientos, existen diferencias en el porcentaje de consumo de CIO<sub>2</sub>, sin embargo estas, según el análisis de varianza, no son estadísticamente significativas, como se puede apreciar en la Figura 21, elaborada sobre la base de análisis de medias (Anexo D, cuadro D-2).

Al observar el comportamiento de esta variable en esta etapa y compararla con lo observado en la etapa  $D_0$  (ver Figura 1), se tiene que a pesar de mantener valores altos en esta al igual que en la  $D_0$  existe una mayor dispersión de ellos, con un rango de variación también más amplio (95% a 100%). Sin embargo, de acuerdo a los resultados del análisis de varianza (Anexo D, cuadro D-1), estas diferencias no resultan significativas, como se puede apreciar en la Figura 21.

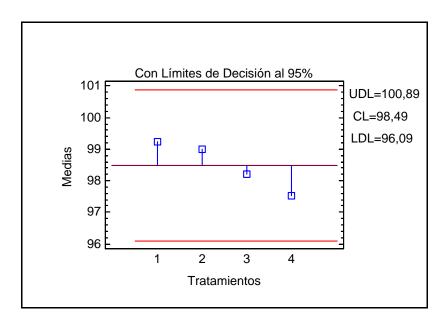


Figura 21: Análisis de medias para el porcentaje de  $CLO_2$  consumido, en la etapa  $D_1$ .

En el análisis de las medias para los distintos tratamientos, a pesar de existir algunas diferencias, con una clara tendencia decreciente a partir del tratamiento 1, estas tendencias, según el modelo, no son significativas, dado que ninguna de los promedios sobrepasa el límite inferior o superior establecido.

Sin embargo lo anterior se pueden hacer ciertas comparaciones respecto de los distintos tratamientos, como se muestra en la Figura 22. En ella se puede apreciar que la aplicación de aditivos en el pulpaje ocasiona una reducción de consumo de agentes blanqueantes, dado que todas las diferencias realizadas de los diferentes tratamientos respecto de la muestra testigo, dieron valores inferiores a este último, encontrándose el valor más cercano a 0,23 unidades por debajo de la muestra testigo, correspondiente al tratamiento 2 y el más lejano a 1,72 unidades por debajo del tratamiento 1.

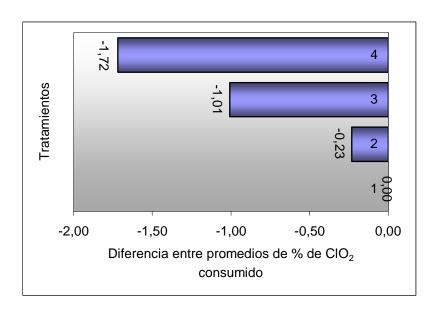


Figura 22: Diferencia entre promedios de porcentaje de  ${\rm CIO_2}$  consumido, respecto de la muestra testigo.

.

#### Número de Micro Kappa

Para el caso de la determinación de micro Kappa se presenta la Figura 23, que muestra el comportamiento de este, para las pulpas tratadas con los diferentes aditivos.

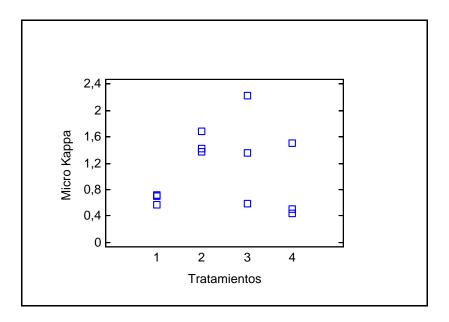


Figura 23: Valores observados para el Micro Kappa para los distintos tratamientos, en la etapa D<sub>1</sub>.

Como se observa en la Figura 23, existen ciertas diferencias en el valor del micro Kappa, para los distintos tratamientos, con valores muy homogéneos para los tratamientos 1 y 2 y una clara tendencia creciente, en cambio el tratamiento 3 muestra la mayor dispersión con valores repartidos en todo el rango de variación, por su parte el tratamiento 4 muestra un comportamiento semejante al del testigo pero con una de las observaciones con un mayor valor. Este comportamiento es opuesto a lo observado en la etapa  $D_0$ , pero semejante a la etapa  $E_0$ . Sin embargo estas diferencias, según el modelo planteado para analizar dichos datos, no son estadísticamente significativas (Anexo D, cuadro D-3).

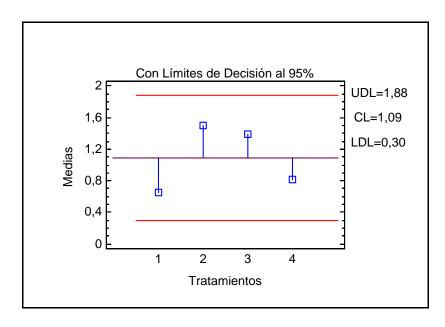


Figura 24: Análisis de medias para el Micro Kappa, en la etapa D<sub>1</sub>.

Como se puede observar en la Figura 24, que muestra el análisis de las medias para los distintos tratamientos, a pesar de existir algunas diferencias, con valores bajos (tratamiento 1 y 4) y sobre (tratamiento 2 y 3) el límite central de 1,09, estos, según el modelo, no son significativas, dado que ninguna de los promedios sobrepasa el límite inferior y superior establecido.

No obstante lo anterior, se pueden hacer ciertas comparaciones al respecto, entre los distintos tratamientos, como se muestra en la Figura 25. En ella se puede observar que las pulpas tratadas con diferentes aditivos tienen un mayor micro Kappa que la del tratamiento testigo, encontrándose el valor más cercano a la muestra testigo a 0,17 unidades por sobre esta última, correspondiente al tratamiento 4 y el más lejano a 0,84 unidades por sobres ella.

Lo anterior se debe a que las pulpas tratadas con distintos aditivos al haber consumido una menor cantidad de  $CIO_2$  en la etapa  $D_1$ , pudo eliminarse una menor cantidad de lignina o de ácido hexenurónico residual.

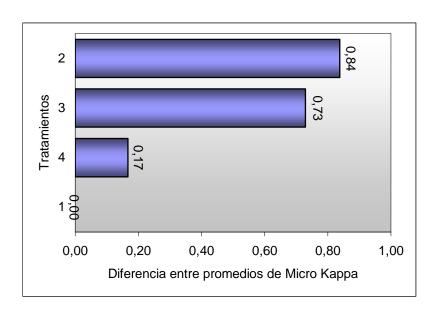


Figura 25: Diferencia entre promedios de Micro Kappa, respecto de la muestra testigo.

#### Viscosidad

El comportamiento de la viscosidad, para los distintos tratamientos utilizados, se ilustra en la Figura 26. En ella se parecia que existen diferencias entre los distintos tratamientos propuestos, con una tendencia a disminuir la viscosidad para el caso de las pulpas tratadas con diferentes aditivos.

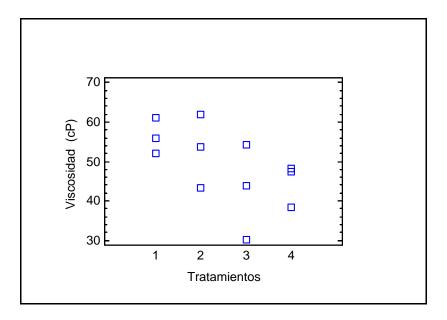


Figura 26: Valores observados para la Viscosidad para los distintos tratamientos, en la etapa D<sub>1</sub>.

Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 27 estas diferencias no son consideradas significativas por el modelo ANOVA (Anexo D, cuadro D-5). En ella se puede observar el comportamiento de los tratamientos 1, y 4 es bastante homogéneo, siendo los tratamiento 2 y 3 los que muestra la mayor heterogeneidad. La evolución aquí es más bien estable con una leve tendencia decreciente a partir del tratamiento 1, situación similar, aunque con mayor dispersión, se observó en la etapa  $D_0$ .

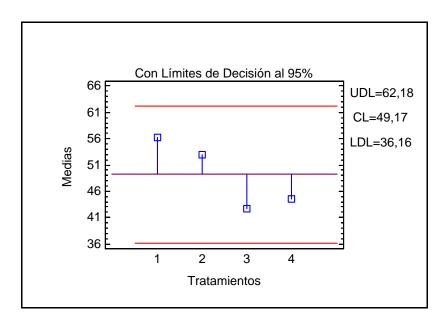


Figura 27: Análisis de medias para la Viscosidad en la etapa D<sub>1</sub>.

Las diferencias observadas no son significativas, como se aprecia en la Figura 27, que nos muestra el análisis de las medias para la viscosidad, vemos que para cada uno de los tratamientos, como se dijo anteriormente, existen ciertas diferencias con una evolución en torno al límite central de 49,17 cP, pero sin una tendencia clara y definida a medida que se avanza en los tratamientos. Sin embargo según este análisis (Anexo D, cuadro D-6), dichas diferencias no son significativas, dado que ninguna de las medias sobrepasa los límites suprior e inferior, generados por el modelo.

Ahora bien, sin perjuicio de lo comentado en el párrafo anterior, se pueden hacer ciertas comparaciones entre los distintos tratamientos respecto de la muestra testigo como se puede apreciar en la Figura 28. En ella se muestra una clara disminución de la viscosidad de las pulpas tratadas con diferentes aditivos, al igual que para este mismo caso en las etapas anteriores de blanqueo. Encontrándose el valor de viscosidad más cercano al de la muestra testigo a 3,34 unidades por debajo de ella y el más lejano a 13,62 unidades bajo ésta.

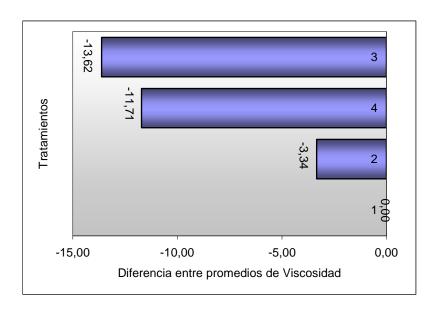


Figura 28: Diferencia entre promedios de Viscosidad, respecto de la muestra testigo.

#### Blancura

Con los datos correspondientes a la determinación de blancura, en esta etapa, se obtiene la Figura 29, que muestra el comportamiento de estos, para las pulpas tratadas con los diferentes aditivos.

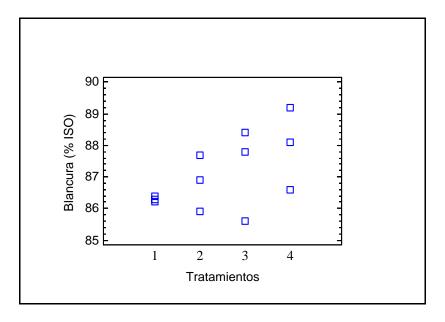


Figura 29: Valores observados para la Blancura para los distintos tratamientos, en la etapa D<sub>1</sub>.

Como se puede apreciar en la Figura 29, se da la misma tendencia que en la etapa  $D_0$ , es decir, se produce un incremento de la blancura por parte de las pulpas tratadas con aditivos, respecto del tratamiento testigo. Sin embargo las diferencias observadas, según el análisis ANOVA, no son consideradas estadísticamente significativas (Anexo D, cuadro D-7), como lo muestra la Figura 30.

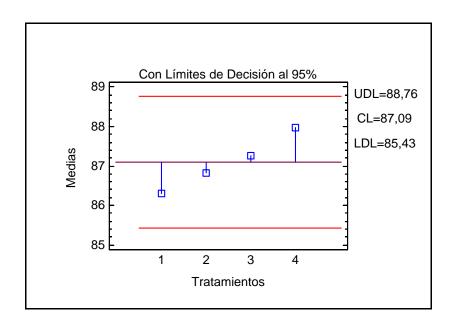


Figura 30: Análisis de medias para Blancura en la etapa D<sub>1</sub>.

Como se puede apreciar en la Figura 30 existe la tendencia de las pulpas tratadas con diferentes aditivos a aumentar la blancura, respecto de la testigo, encontrándose valores por debajo del límite central de 87,09%, correspondiente al tratamiento testigo y al tratamiento 2 (surfactante), y valores superiores a este límite, correspondientes al tratamiento 3 (SAQ) y 4 (antraquinona). No obstante, las diferencias observadas, como se dijo anteriormente, no son estadísticamente significativas como lo muestra la Figura 30, dado que ninguno de los valores medios obtenidos sobrepasa los límites superior e inferior planteados por el modelo.

Sin embargo, se pueden hacer comparaciones entre los diferentes tratamientos, respecto de la testigo, como lo muestra la Figura 31. Esta figura muestra las diferencias que existen entre los distintos tratamientos respecto del testigo. Al igual que para el caso de la blancura en la etapa inicial de dióxido de cloro, se observa que las pulpas tratadas con diferentes aditivos tienden a obtener mejores resultados de blancura que la muestra testigo. Esto a pesar que para la pulpa tratada sin ningún aditivo obtuvo un mayor consumo de ClO<sub>2</sub> y un menor micro Kappa. Esto nos estaría indicando que existe una menor generación de ácidos hexenurónicos sobre esta pulpa, que para las pulpas tratadas con surfactante, SAQ y antraquinona.

En este caso la mayor diferencia encontrada respecto a la testigo, lo posee la pulpa tratada con antraquinona (tratamiento 4) con 1,67 unidades por sobre la muestra testigo, al igual que para el caso anterior, es este mismo tratamiento el que posee la mayor diferencia respecto de la muestra testigo.

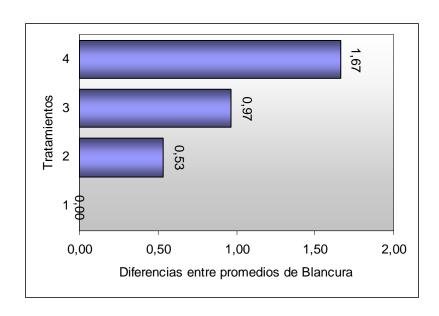


Figura 31: Diferencia entre promedios de Blancura, respecto de la muestra testigo.

### Relación entre Porcentaje de CIO<sub>2</sub> consumido y Micro Kappa, para la etapa D<sub>1</sub>

La relación que existe entre el porcentaje de ClO<sub>2</sub> consumido, en relación al micro Kappa por tratamiento, para la etapa D<sub>1</sub>, se presenta en la Figura 32.

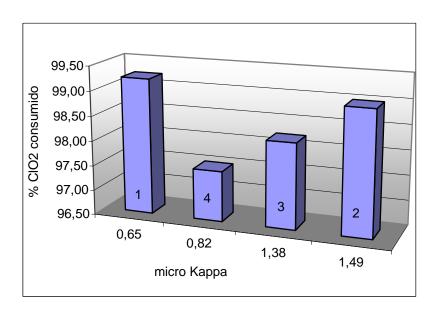


Figura 32: Relación entre porcentaje de CIO<sub>2</sub> consumido respecto del Micro Kappa, por tratamiento.

Como se puede apreciar en la Figura 32, la muestra testigo posee el mayor consumo de dióxido de cloro (99,23% de consumo de ClO<sub>2</sub>), así como también el menor micro Kappa (0,65). Sin embargo la blancura alcanzada por esta pulpa es menor a la alcanzada por las pulpas tratadas, esto debido a que el dióxido de cloro reaccionó en menor medida con la lignina, lo que implica que este posee una mayor cantidad de lignina remanente en pulpa, obteniéndose por este motivo una menor blancura.

No obstante lo anterior, se observa un comportamiento similar de las pulpas tratadas con diferentes aditivos en esta etapa, con las de estas mismas pulpas en la etapa  $D_0$ . Esto quiere decir que estos aditivos aún mantienen su influencia en la etapa  $D_1$ , dado que existe una tendencia a reducir el consumo de dióxido de cloro. Lo anterior debido a que estos aditivos, dada sus características, permiten mejorar la deslignificación, permitiendo con esto que una mayor cantidad de dióxido de cloro reaccione con la lignina que con los ácidos hexenurónicos.

# 4.2 Resultados de propiedades de resistencia mecánica de las pulpas blanqueadas en secuencia $D_0$ - $E_0$ - $D_1$

#### 4.2.1 Índice de tracción

La Figura 33, muestra el comportamiento de este índice para las pulpas tratadas con diferentes aditivos, en ella se aprecia que existen diferencias entre los distintos tratamientos, con valores heterogéneos en los tratamientos 1 y 2, y con mayor homogeneidad en los tratamientos 3 y 4.

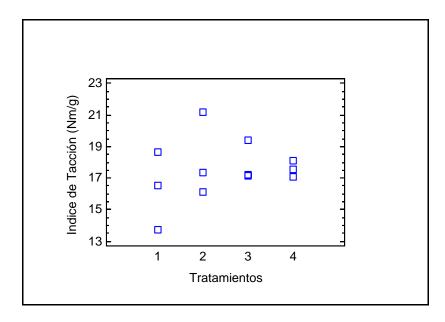


Figura 33: Valores observado ara el Índice de Tracción paras los distintos tratamientos, en la etapa D<sub>1</sub>.

Sin embargo estas diferencias, según el análisis ANOVA, no son significativas (Anexo D, cuadro D-9), como se observa en la Figura 34, elaborada sobre la base del análisis de medias (Anexo D, cuadro D-10).

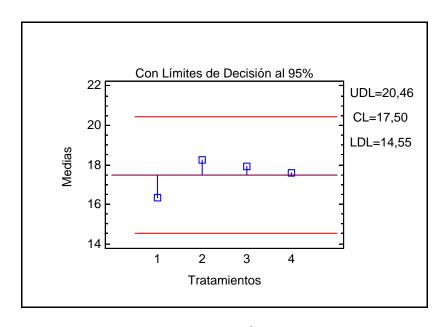


Figura 34: Análisis de medias para el Índice de Tracción en la etapa D<sub>1</sub>.

En la Figura 34, se muestra el análisis de las medias para el índice de tracción, se observan ciertas diferencias entre ellas, con valores bajo el límite central de 17,50 Nm/g, para los tratamientos testigos y valores sobre dicho límite para los restantes tratamientos y con un patrón de tendencia decreciente a partir del tratamiento 2. Sin embargo, estas diferencias no son consideradas significativas por el modelo, dado que no sobrepasan los límites superior ni inferior planteados.

A pesar de esto, se pueden hacer algunas observaciones respecto del comportamiento de los distintos tratamientos. En la Figura 33 y 34, se puede apreciar que las pulpas tratadas con diferentes aditivos tienen un mejor comportamiento ante el índice de tracción que la muestra testigo.

Lo anterior se ve reflejado de mejor manera en la Figura 35, que muestra las diferencia entre promedios de las índices de tracción de cada pulpa tratada, con respecto a la muestra testigo. Encontrándose el mejor comportamiento en el tratamiento 2 (surfactante), con una diferencia de 1,92 unidades por sobre la muestra testigo, seguido por el tratamiento 3 (SAQ), con una diferencia de 1,59 unidades por sobre la muestra testigo.

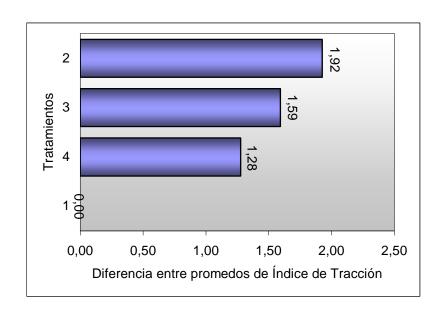


Figura 35: Diferencia entre promedios de Índice de Tracción, respecto de la muestra testigo.

#### 4.2.2 Índice de rasgado

Para el caso del índice de rasgado se tiene la Figura 36, donde se muestra el comportamiento de este para los distintos tratamientos. Se puede apreciar que existen diferencias entre las pulpas tratadas con distintos aditivos, con bastante heterogeneidad en los valores de los distintos tratamientos, con excepción del 4.

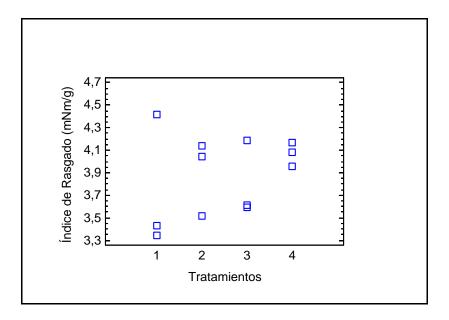


Figura 36: Valores observados para el Índice de Rasgado, para los distintos tratamientos, en la etapa D<sub>1</sub>

No obstante estas diferencias no serían consideradas significativas por el modelo (Anexo D, cuadro D-11), como se muestra en la Figura 37, elaborada sobre la base del análisis de medias (Anexo D, cuadro D-12).

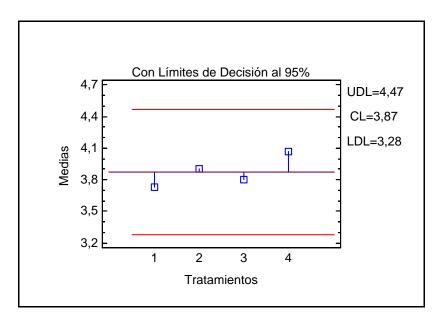


Figura 37: Análisis de medias para el Índice de Rasgado en la etapa D<sub>1</sub>.

En la Figura 37, muestra el análisis de las medias para el índice de rasgado, se observa que, a pesar de que existen diferencias entre las distintas medias de los distintos tratamientos, con un desempeño que fluctúa en torno al límite central de 3,87 mNm/g. A pesar de ello, estas diferencias no son consideradas significativas por el modelo, dado que para este caso dichas medias no sobrepasan los límites superior ni inferior.

Ahora bien, no obstante lo anterior, se pueden hacer algunas comparaciones entre los diferentes tratamientos. Al igual que para el índice de tracción, en este caso se puede observar que existe un mejor comportamiento ante el índice de rasgado de las pulpas tratadas con diferentes aditivos que la muestra testigo. El mejor comportamiento ante este índice lo ostenta el tratamiento 4 (antraquinona), con 0,34 unidades por sobre el tratamiento testigo, seguido del tratamiento 2 (surfactante), con 0,17 unidades por sobre el tratamiento testigo, como se puede apreciar en la Figura 38.

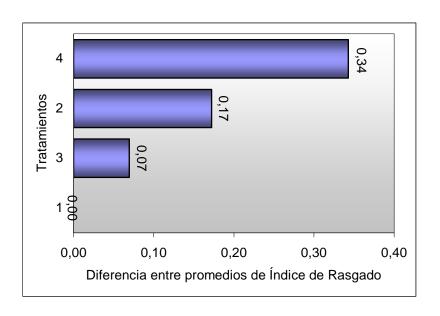


Figura 38: Diferencia entre promedios de Índice de Rasgado, respecto de la muestra testigo.

#### 4.2.3 Índice de explosión

Para el índice de explosión se tiene la siguiente figura, que muestra el comportamiento que tiene este para con las pulpas tratadas con los diferentes aditivos.

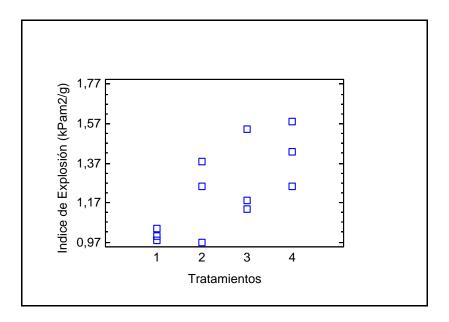


Figura 39: Valores observados para el Índice de Explosión, para los distintos tratamientos, en la etapa D<sub>1</sub>.

Como se puede apreciar en la Figura 39, para los distintos tratamientos, se tienen algunas diferencias, con un comportamiento bastante homogéneo para el tratamiento1 y una tendencia creciente a partir del mismo. Sin embargo, estas no son consideradas significativas por el modelo (Anexo D, cuadro D-13), como se muestra en la Figura 40, elaborada sobre la base del análisis de medias (Anexo D, cuadro D-14).

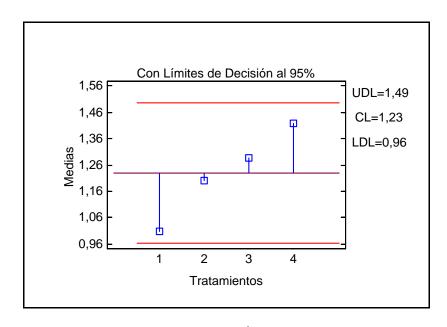


Figura 40: Análisis de medias para el Índice de Explosión, en la etapa D<sub>1</sub>.

En la Figura 40, se muestra el análisis de medias planteado por el modelo para el índice de explosión. Como se puede observar, existen ciertas diferencias entre las medias con un límite central situado en 1,23 kPam²/g y con una clara tendencia creciente comenzando en 1,00 kPam²/g para el tratamiento 1 y finalizando con 1,42 kPam²/g para el tratamiento 4. Sin embargo estas diferencias no alcanzan a ser significativas, según el modelo, pues pese a la evolución mostrada las respectivas medias se mantienen dentro de los límites de decisión.

No obstante lo anterior, se pueden hacer ciertas comparaciones respecto de comportamiento de los distintos tratamientos en relación con el índice de explosión. En este caso se observa que, al igual que para el caso de los índices de tracción, las pulpas tratadas con diferentes aditivos tienen un mejor comportamiento frente al índice de explosión, que la muestra testigo (tratamiento 1).

El mejor desempeño observado se da para el caso de tratamiento 4 (antraquinona), con una diferencia por sobre la muestra testigo de 0,41 unidades, seguida del tratamiento 3 (SAQ), con una diferencia de 0,28 unidades respecto del tratamiento 1, como se muestra en la Figura 41.

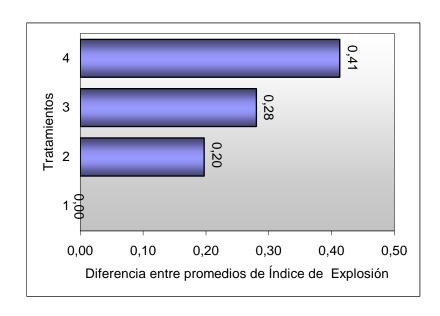


Figura 41: Diferencia entre promedios de Índice de Explosión, respecto de la muestra testigo.

#### 5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los estudios expuestos en este trabajo y considerando los resultados obtenidos para cada una de las etapas y para cada uno de los ensayos, se observa que la influencia de los aditivos utilizados en el pulpaje kraft de *Eucalyptus nitens* en una secuencia de blanqueo  $D_0E_0D_1$ , no es estadísticamente significativa.

Lo anterior se puede concluir ya que las diferencias obtenidas, ya sea para porcentaje de consumo de dióxido de cloro, micro Kappa y viscosidad, medidas en cada etapa de blanqueo, como para la blancura medida en la primera y última etapa, y las propiedades físico-mecánicas como índice de tracción, explosión y rasgado, medidas al final de la secuencia de blanqueo, al ser sometidas a análisis estadístico, en este caso el método de análisis de varianza, dió por resultado que estas no son estadísticamente significativas dentro de los límites planteados por el modelo.

Sin embargo, si se considera que la industria de celulosa nacional es de elevada producción, utilizándose grandes tonelajes de agentes blanqueantes, entonces se puede afirmar que pequeñas diferencias en el consumo, aunque no significativas estadísticamente, son relevantes, por cuanto permiten reducir costos, así como también reducir contaminantes, como son los agentes órgano-clorados.

En atención a lo anterior y si se comparan las pulpas tratadas con los diferentes aditivos en relación al testigo, respecto del porcentaje de consumo de ClO<sub>2</sub> y el grado de deslignificación reflejado en el micro Kappa, en las etapas D<sub>0</sub> y D<sub>1</sub>, se observa que éstas obtienen una mayor deslignificación con un menor consumo de dióxido de cloro, los que alcanzan un 0,5% y un 1% por debajo del valor alcanzado por la muestra testigo, respectivamente. Particularmente, la pulpa tratada con antraquinona es la que tiene un mejor desempeño, dado que es la que consume un menor porcentaje de ClO<sub>2</sub>, y obtiene el menor micro Kappa.

Para el caso de la viscosidad se observa que en las tres etapas de blanqueo, las pulpas tratadas con los diferentes aditivos poseen una menor viscosidad, apreciándose disminuciones en torno a 6,6%, 16,8% y 17% por debajo del valor obtenido para muestra testigo, para las respectivas etapas de la secuencia de blanqueo. Encontrándose si que el mejor comportamiento entre ellas, es decir la que tiene una mayor viscosidad, después de la testigo, corresponde a la pulpa tratada con surfactante.

En relación a la propiedad óptica de blancura, se observa la misma tendencia tanto en la etapa D<sub>0</sub>, como en la D<sub>1</sub>, es decir, que con los aditivos utilizados se obtienen mejores resultados de blancura que los obtenidos con la pulpa testigo, obteniéndose valores alrededor del 6,6% y del 1,2% por sobre del valor obtenido para la muestra testigo, respectivamente. Específicamente, se aprecia que el mejor desempeño ante esta propiedad, en ambas etapas de blanqueo, lo obtiene la pulpa tratada con antraquinona, pues muestra los mejores resultados de blancura.

Respecto a los índices de tracción, rasgado y explosión, se aprecia que las pulpas tratadas con surfactante, SAQ y antraquinona tienen un mejor comportamiento ante estos índices que la muestra testigo, encontrándose valores en torno al 9,8%, 5,2%, y 29,5%, respectivamente, por sobre los valores encontrados para la muestra testigo. En este caso, el mejor comportamiento observado para el índice de rasgado y explosión lo posee el pulpa tratada con antraquinona, y para el índice de tracción lo posee la pulpa tratada con surfactante.

Considerando lo anteriormente expuesto se puede señalar entonces que los aditivos utilizados en el pulpaje kraft, tienen un efecto positivo en el blanqueo, dado que estos permiten que la reacción del dióxido de cloro sea más selectiva hacia la lignina. Esto se confirma aún más con los grados de blancura alcanzado por estas pulpas que igualmente son mayores a los observados para la testigo.

Otro punto importante a señalar es que a pesar de que las pulpas tratadas con surfactante, SAQ, y antraquinona, tienden a tener menores viscosidades que la testigo, estas muestran mejores resultados en las resistencias físicas de tracción, rasgado y explosión, esto quiere decir que a pesar de que existe un mayor grado de ataque a las cadenas de celulosa, por efecto del CIO<sub>2</sub>, para el caso de las pulpas tratadas con los diferentes aditivos, tienen mejores resultados ante las resistencias mecánicas que la testigo.

En general, se puede decir entonces, que el mejor comportamiento ante los distintos ensayos realizados lo poseen las pulpas tratadas con el aditivo de antraquinona, dado que se obtienen pulpas con mejores blancuras y propiedades mecánicas que la testigo.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. 2004. *Cloro*..INTERNET: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\_tfacts172.html Abril 19, 2005.
- Alliance for Environmental Technology. 2002. *Trends in World Bleached Chemical Pulp Production:* 1990-2002. INTERNET: http://www.aet.org/reports/market/aet\_trends\_2002.html Mayo 5, 2005.
- Cagliani Martin, C. 1998. *Historia del Papel.* INTERNET: http://webs.sinectis.com.ar/mcagliani/index.htm Abril 7, 2005.
- Compañía Manufacturera de Papeles y Cartones. 2004. *La Celulosa.* INTERNET: http://www.papelnet.cl Abril 29, 2005.
- Corporación Chilena de la Madera. 2005. *Eucalyptus Nitens: Protagonismo Merecido.*.INTERNET: http://www.corma.cl/destacados/destacados\_50.html Abril 4, 2005.
- Dence, C. y Reeve, D. 1996. *Pulp Bleaching: Principles and Practice.* Estados Unidos, TAPPI PRESS p 868.
- Instituto Forestal. 2002. Sector Forestal Chileno 2001-2002. INTERNET: http://www.infor.cl/ Abril 28, 2005.
- Lind, D., Mason, R., Marchal, W. 2001. *Estadística para Administración y Economía*. 3ª ed. México, McGraw-Hill, pp 339-340.
- Longue, D, Colodette, J., Gomide, J. 2005. Trabajo No Publicado. *Uma nova técnica para avaliacão de perda de rendimento em plantas medernas de branqueamento*. Universidad Federal de Vicosa.
- Pereira, M., Melo, R., Daza, C. 2003. Efecto de la remoción de ácido hexenurónico en el blanqueo de pulpa de kraft en madera de Eucalyptus. Celulosa y Papel. Volumen 19 (2): 14-18.
- Petit, X. 2005. Modelo cinético simplificado para la remoción de ácido hexenurónico presente en la pulpa kraft de Eucalyptus, utilizando una solución de ácido peroximonosulfúrico. 2º Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalyptus. Mayo 24-26 de 2005. pp 154-166.
- Reyes, J. 2005. Comportamiento del Eucalyptus nitens como especie pulpable. 2º Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalyptus. Mayo 24-26 de 2005. pp 90-106.

- Sanchez, C. 2005. Estudio de la Reversión de Blancura en pulpa kraft de Eucalyptus. 2º Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalyptus. Mayo 24-26 de 2005. pp 251-254.
- Sanjuán, S. 1993. *Guía Práctica para la especialidad en Celulosa y Papel I.* México, Universidad de Guadalajara p 155.
- Sanjuán, S. 1997. Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel. 1ª ed. México, Universidad de Guadalajara p 293.
- Valdebenito, F. 2005. Experiencia industrial de la implementación de una etapa de dióxido en alta temperatura para reducir ácidos hexénuronicos en Planta Santa Fe de CMPC Celulosa S.A. 2º Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalyptus. Mayo 24-26 de 2005. pp 143-153.
- Ventorim, G., Eiras K., Colodette J. 2004. Alternativas para aumentar la eficiencia del blanqueo ECF en pulpa Kraft de Eucalyptus. Celulosa y Papel. Volumen 20 (3): 8-11.



# ANEXO A Abstract

#### **ABSTRACT**

Increasing constrains of environmental and product quality enhance costs of bleached pulp production due to the investments on high technology to keep competitive levels. Reducing costs would require an evaluation of the pulping and bleaching reactives. The use of pulping additives has provided better pulp and paper properties (resistence and optical) and faster pulping process. The consume of bleaching reactives is expected to be decreased when additives participate in the pulping process with higher level of brightness in the bleached pulp.

An *Eucalyptus nitens* kraft pulp was obtained in laboratory under different treatment including as pulping additives: surfactant (S), antraquinone (AQ), surfactant-antraquinone mixture (SAQ), and control without additives. An ECF bleaching sequence with chlorine dioxide-alkaline extraction-chlorine dioxide (D-E-D) was applied to each pulp treatment.

Kappa number and viscosity were measured after bleaching process.  $CIO_2$  consume, micro Kappa number and brightness was determinated after  $D_0$  and  $D_1$  stages. Thickness and tensile, tear and explosion indexes was calculated for the bleached pulp. The treatment effects were estimated through one way ANOVA.

No significatives effects were observed for the bleaching process variables and physical-mechanical properties of the bleached pulp. Although bleaching reactives consume reduced (ClO<sub>2</sub>) with the additives, it was not statistically significative. Implications of the found results to an industry scale are discussed.

Key words: Kraft pulp, DED Bleaching, pulping additives, *Eucalyptus nitens*.

# ANEXOS B

Análisis de varianzas y tabla de medias para las distintas propiedades medidas en la etapa  $D_0$ 

Cuadro B-1: Tabla ANOVA para el porcentaje de CLO<sub>2</sub> consumido por tratamiento.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Cuociente F	P Valor
Entre					
Tratamientos	3,8067	3	1,2689	1,3	0,34
Dentro de los					
Tratamientos	7,8298	8	0,9787		
Total (Corregido)	11,6365	11			

Cuadro B-2: Tabla de medias para el porcentaje de  ${\rm CLO_2}$  consumido por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	99,94	0,57	99,01	100,87
2	3	98,59	0,57	97,66	99,52
3	3	99,83	0,57	98,90	100,77
4	3	99,03	0,57	98,10	99,96
Total	12	99,35			

Cuadro B-3: Tabla ANOVA para el número de Micro Kappa por tratamiento.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Cuociente F	P Valor
Entre					
Tratamientos	2,76	3	0,92	1,62	0,26
Dentro de los					
Tratamientos	4,55	8	0,57		
Total (Corregido)	7,31	11			

Cuadro B-4: Tabla de medias para el número de Micro Kappa por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	4,46	0,44	3,75	5,17
2	3	3,24	0,44	2,53	3,95
3	3	3,64	0,44	2,93	4,35
4	3	3,34	0,44	2,63	4,05
Total	12	3,67			

Cuadro B-5: Tabla ANOVA para la Viscosidad por tratamiento.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Cuociente F	P Valor
Entre					
Tratamientos	31,29	3	10,43	0,85	0,51
Dentro de los					
Tratamientos	98,45	8	12,31		
Total (Corregido)	129,74	11			

Cuadro B-6: Tabla de medias para la Viscosidad por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	44,66	2,03	41,36	47,96
2	3	43,39	2,03	40,08	46,69
3	3	40,91	2,03	37,61	44,22
4	3	40,93	2,03	37,63	44,23
Total	12	42,47			

Cuadro B-7: Tabla ANOVA para la Blancura por tratamiento.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Cuociente F	P Valor
Entre					
Tratamientos	42,82	3	14,27	2,38	0,15
Dentro de los					
Tratamientos	48,03	8	6,00		
Total (Corregido)	90,84	11			

Cuadro B-8: Tabla de medias para la Blancura por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	60,37	1,41	58,06	62,67
2	3	63,33	1,41	61,03	65,64
3	3	64,37	1,41	62,06	66,67
4	3	65,43	1,41	63,13	67,74
Total	12	63,38			

#### **Anexos C**

Análisis de varianzas y tabla de medias para las distintas propiedades medidas en la etapa  $\mathsf{E}_0$ 

Cuadro C-1: Tabla ANOVA para el número de Micro Kappa por tratamiento.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Cuociente F	P Valor
Entre Tratamientos	1,85	3	0,62	2,75	0,11
Dentro de los					
Tratamientos	1,79	8	0,22		
Total (Corregido)	3,64	11			

Cuadro C-2: Tabla de medias el número de Micro Kappa por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	1,65	0,27	1,21	2,10
2	3	1,86	0,27	1,41	2,31
3	3	2,65	0,27	2,20	3,09
4	3	2,35	0,27	1,90	2,80
Total	12	2,13			

Cuadro C-3: Tabla ANOVA para la Viscosidad por tratamiento.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Cuociente F	P Valor
Entre Tratamientos	555,02	3	185,01	2,78	0,11
Dentro de los					
Tratamientos	533,34	8	66,67		
Total (Corregido)	1088,36	11			

Cuadro C-4: Tabla de medias el número la Viscosidad por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	75,14	4,71	67,45	82,82
2	3	59,52	4,71	51,83	67,20
3	3	58,89	4,71	51,20	66,57
4	3	69,06	4,71	61,38	76,75
Total	12	65,65			

# Anexos D Análisis de varianzas y tabla de medias para las distintas propiedades medidas en la etapa D<sub>1</sub>

Cuadro D-1: Tabla ANOVA para el porcentaje de CLO<sub>2</sub> consumido por tratamiento.

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrados Medios	Cuccionto E	P Valor
Variación	Cuadrados	Libertad	Cuadrados iviedios	Cuociente F	P valui
Entre Tratamientos	5,49	3	1,83	0,75	0,55
Dentro de los					
Tratamientos	19,61	8	2,45		
Total (Corregido)	25,11	11			

Cuadro D-2: Tabla de medias el porcentaje de CLO<sub>2</sub> consumido por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	99,23	0,90	97,76	100,70
2	3	99,00	0,90	97,52	100,47
3	3	98,22	0,90	96,75	99,69
4	3	97,51	0,90	96,04	98,99
Total	12	98,49			

Cuadro D-3: Tabla ANOVA para el número de Micro Kappa por tratamiento.

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrados Medios	Cuccionto E	P Valor
Variación	Cuadrados	Libertad	Cuaulauos Ivieulos	Cuociente	r valui
Entre Tratamientos	1,53	3	0,51	1,91	0,21
Dentro de los					
Tratamientos	2,14	8	0,27		
Total (Corregido)	3,66	11			

Cuadro D-4: Tabla de medias para el número de Micro Kappa por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	0,66	0,30	0,17	1,14
2	3	1,49	0,30	1,01	1,98
3	3	1,38	0,30	0,90	1,87
4	3	0,82	0,30	0,34	1,31
Total	12	1,09			

Cuadro D-5: Tabla ANOVA para la Viscosidad por tratamiento.

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrados Medios	Cuccionto E	P Valor
Variación	Cuadrados	Libertad	Cuauraucs ivieuros	Cuociente	r valui
Entre Tratamientos	384,95	3	128,32	1,79	0,23
Dentro de los					
Tratamientos	574,65	8	71,83		
Total (Corregido)	959,60	11			

Cuadro D-6: Tabla de medias para la Viscosidad por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	56,3367	4,89	48,36	64,32
2	3	53,00	4,89	45,02	60,98
3	3	42,72	4,89	34,74	50,70
4	3	44,63	4,89	36,65	52,61
Total	12	49,17		·	

Cuadro D-7: Tabla ANOVA para Blancura por tratamiento.

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrados Medios	Cuccionto E	P Valor
Variación	Cuadrados	Libertad	Cuadrados iviedios	Cuociente	r valui
Entre Tratamientos	4,47	3	1,49	1,27	0,35
Dentro de los					
Tratamientos	9,40	8	1,18		
Total (Corregido)	13,87	11			

Cuadro D-8: Tabla de medias para Blancura por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	86,30	0,63	85,28	87,32
2	3	86,83	0,63	85,81	87,85
3	3	87,27	0,63	86,25	88,29
4	3	87,97	0,63	86,95	88,99
Total	12	87,09			

Cuadro D-9: Tabla ANOVA para el Índice de Tracción por tratamiento.

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrados Medios	Cuccionto E	P Valor
Variación	Cuadrados	Libertad	Cuadrados iviedios	Cuociente F	P valui
Entre Tratamientos	6,38	3	2,13	0,57	0,65
Dentro de los					
Tratamientos	29,68	8	3,71		
Total (Corregido)	36,06	11			

Cuadro D-10: Tabla de medias para el Índice de Tracción por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	16,3033	1,11	14,49	18,12
2	3	18,23	1,11	16,42	20,04
3	3	17,89	1,11	16,08	19,71
4	3	17,58	1,11	15,77	19,39
Total	12	17,50			

Cuadro D-11: Tabla ANOVA para el Índice de Rasgado por tratamiento.

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrados Medios	Cucciente E	P Valor
Variación	Cuadrados	Libertad	Cuadrados Medios	Cuociente	i vaioi
Entre Tratamientos	0,20	3	0,07	0,44	0,73
Dentro de los					
Tratamientos	1,19	8	0,15		
Total (Corregido)	1,39	11			

Cuadro D-12: Tabla de medias para el Índice de Rasgado por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	3,73	0,22	3,37	4,09
2	3	3,90	0,22	3,54	4,26
3	3	3,80	0,22	3,43	4,16
4	3	4,07	0,22	3,71	4,43
Total	12	3,87		·	

Cuadro D-13: Tabla ANOVA para el Índice de Explosión por tratamiento.

Fuente de	Suma de	Grados de	Cuadrados Medios	Cuccionto E	P Valor
Variación	Cuadrados	Libertad	Cuaurauos ivieuros		r valui
Entre Tratamientos	0,27	3	0,09	2,99	0,10
Dentro de los					
Tratamientos	0,24	8	0,03		
Total (Corregido)	0,51	11			

Cuadro D-14: Tabla de medias para el Índice de Explosión por tratamiento. Con límites de desición al 95%.

Tratamientos	Tamaño Muestral	Medias	Desviasión estandar mancomunada	Límite Inferior	Límite Superior
1	3	1,01	0,10	0,84	1,17
2	3	1,20	0,10	1,04	1,36
3	3	1,29	0,10	1,12	1,45
4	3	1,42	0,10	1,26	1,58
Total	12	1,23			