



CONAMA10
CONGRESO NACIONAL
DEL MEDIO AMBIENTE

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Utilización de podas de olivo para la fabricación de papel mediante proceso Organosolv y secuencias de Blanqueo TCF

Autor: Idefonso Pérez Ot

Institución: Universidad Pablo de Olavide de Sevilla

e-mail: iperot@upo.es

Otros Autores: Ana Moral Rama (Universidad Pablo de Olavide); María Jesús de la Torre Molina (Universidad Pablo de Olavide); Ana Marín Morales (Universidad Pablo de Olavide) Madrid; Antonio Tijero Cruz (Universidad Complutense de Madrid)



RESUMEN

La búsqueda de alternativas a la madera para la producción de pasta para papel está cobrando gran relevancia en la actualidad debido a la deforestación gradual de los bosques. Este hecho hace la utilización de residuos agrícolas especialmente atractiva. Dichos materiales no madereros son abundantes en España, particularmente en Andalucía, siendo los principales las podas de olivo, paja de cereales, tallos de girasol, sarmientos de vid y tallos de algodón. En este trabajo se estudia el uso de podas de olivo para la obtención de pastas para papel mediante la utilización de procesos de pasteado que emplean disolventes orgánicos de alto punto de ebullición (Organosolv), menos contaminantes que los clásicos (kraft, sulfito) debido a la utilización de reactivos sin azufre. Debido a las características de la materia prima, con el proceso Organosolv se obtienen pastas de color oscuro por lo que resulta muy interesante estudiar diversos procesos de blanqueo. Los estudios actuales están encaminados a la utilización de agentes blanqueantes libres de cloro "TCF" (ácido peracético, perborato sódico, peróxido de hidrógeno...) con el objetivo de minimizar el impacto medioambiental. El proceso de blanqueo se ha realizado en dos etapas, un preblanqueo de pasta de olivo con enzima xilanasas, combinada con una segunda etapa con perborato sódico. Se usa un diseño factorial de composición central para determinar la relación entre las características de la pasta con las variables del proceso. Los resultados muestran que el proceso Organosolv junto con el blanqueo secuencial con compuestos libres de cloro es un buen método para obtener pasta con propiedades adecuadas para utilizarlas en diversas aplicaciones, minimizando el impacto medioambiental en comparación con otras técnicas, a la vez que se consigue la reutilización de residuos agrícolas.

PALABRAS CLAVE

Blanqueo, Organosolv, etanolamina, residuos agrícolas, olivo, perborato sódico, enzima.

INTRODUCCIÓN

La utilización de residuos agrícolas como materia prima alternativa a la madera para la producción de pasta para papel está cobrando gran relevancia en la actualidad. Un ejemplo de estos residuos agrícolas abundantes en España, particularmente en Andalucía, son las podas de olivo [1,2] representando más del 60 % del total nacional [3]. Los residuos de poda de olivo no tienen ninguna aplicación específica por lo que suelen quemarse in situ con los problemas consiguientes de polución, plagas o incendios [4], es por ello que es necesario buscar alternativas de reutilización para evitar estos problemas dotándolos además de un valor añadido.

Los procesos de pasteado químicos y semiquímicos tradicionales se caracterizan por la generación de grandes cantidades de lejías residuales de elevado poder contaminante, principalmente si contienen compuestos con azufre. Por otra parte, el nivel de concienciación sobre la conservación del medio ambiente por parte de las sociedades desarrolladas está en aumento [5], hecho que debe compaginarse con la mayor demanda de pastas para papel y cartón existente en el mercado, por lo que resulta interesante enfocar los esfuerzos investigadores tanto a la utilización de nuevas materias primas alternativas a las tradicionales como al estudio y desarrollo de nuevos procesos de pasteado. La utilización de reactivos menos contaminantes y fácilmente recuperables (disolventes orgánicos) denominados genéricamente procesos Organosolv, implican, además, inversiones pequeñas en plantas industriales de reducida producción, con bajos costes de producción y alta calidad de los productos, así como un buen aprovechamiento de las materias primas consiguiendo elevados rendimientos para las pastas.

Los residuos de poda de olivo dan lugar a fibras celulósicas de buena calidad cuando se emplea el tratamiento con etanolamina para su pasteado, lo cual supone una gran ventaja frente a la paja de cereal o los tallos de girasol con los que se obtienen fibras de calidad media/baja mediante este procedimiento. Sin embargo, debido a las características de la materia prima, con el proceso Organosolv se obtienen pastas de color oscuro por lo que resulta muy interesante estudiar diversos procesos de blanqueo. Los estudios actuales están encaminados a la utilización de agentes blanqueantes libres de cloro (ácido peracético, perborato sódico, peróxido de hidrógeno...) con el objetivo de minimizar el impacto medioambiental [6].

En un principio, la principal aplicación del perborato sódico era en el blanqueo de fibras textiles. Posteriormente se realizaron estudios aplicados al blanqueo de pastas Kraft de diversas materias primas, obteniéndose mejores propiedades físicas y ópticas con respecto al blanqueo con el peróxido de hidrógeno [7]. Recientemente se ha aplicado al blanqueo de pastas termomecánicas de plantas coníferas [8] y eucalipto [9,10]. El bajo coste y toxicidad del perborato sódico ha despertado un elevado interés en su aplicación como agente blanqueante en la industria papelera [11-14].

En la actualidad, junto con los agentes blanqueantes se emplean enzimas para potenciar el efecto de los mismos. Entre ellas, la xilanasa es una de las más ampliamente utilizadas junto con reactivos libres de cloro para mejorar el proceso [15]. La importancia de este estudio radica en la aplicación de un proceso de blanqueo en dos etapas, en la primera se utiliza la enzima xilanasa como agente previo al blanqueo con perborato sódico (segunda etapa) a pastas de podas de olivo obtenidas mediante el proceso Organosolv.

EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se utiliza un diseño factorial de composición central para estudiar la influencia de las variables del proceso de blanqueo (cuyos valores se normalizan entre -1 y +1) sobre las características de las pastas.

El modelo ensayado experimenta con una serie de puntos alrededor de un punto de composición central, y con puntos adicionales, para la estimación de los términos cuadráticos de un modelo polinómico. Este diseño satisface los requerimientos generales de que todos los parámetros del modelo matemático pueden ser estimados sin un número excesivo de experimentos [16]. El diseño utilizado está definido por tres parámetros: número de variables, k ; constante p , que toma los valores 0 para $k < 5$ y 1 para $k > 5$; y número de puntos centrales, n_c .

Estos parámetros originan tres grupos de puntos:

- 2^{k-p} puntos que constituyen un diseño factorial.
- $2 \cdot k$ puntos axiales.
- n_c puntos centrales.

El número total de puntos vendrá dado por la expresión: $n = 2^{k-p} + 2 \cdot k + n_c$

En los casos en que el parámetro p vale 1, se produce una reducción considerable del número de puntos del diseño factorial, sin que se afecte la determinación de los parámetros de primer y segundo órdenes [17].

Los datos experimentales se ensayan con el siguiente modelo polinómico de segundo orden:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_{ni} + \sum_{i=1}^n c_i X_{ni}^2 + \sum_{i=1, j=1}^n d_{ij} X_{ni} X_{nj} \quad (i < j); \text{ donde: } X_n = 2 \cdot \frac{X - \bar{X}}{X_{\max} - X_{\min}}$$

La variable respuesta o dependiente Y representa las características o propiedades de las pastas. Las variables independientes X_n representan los valores normalizados de las variables del proceso de blanqueo (temperatura, tiempo, concentración de enzima). Los coeficientes a_0 , b_i , c_i y d_{ij} son constantes características desconocidas, que se estiman de los datos experimentales.

En este estudio se procede a realizar un proceso de blanqueo en dos etapas, la primera consiste en el uso de la enzima xilanasa y en la segunda se utiliza perborato sódico como agente blanqueante. Los valores considerados para las variables de operación elegidas para la primera etapa (temperatura, tiempo y concentración de enzima), para los quince experimentos que requiere el diseño factorial y sus correspondientes valores normalizados se presentan en la tabla 1.

En la segunda etapa se mantienen todos los parámetros fijos siendo sus valores de temperatura de 70 °C, tiempo de operación de 60 minutos, consistencia del 10% y concentración de perborato sódico del 5% sobre materia seca. También se adicionó DTPA y $MgSO_4$ en concentraciones de 0.5% y 0.2%

Utilizando datos experimentales para cada una de las variables dependientes de los procesos de blanqueo, para los distintos experimentos del diseño, y procediendo con ellos a un análisis de regresión múltiple, utilizando el programa BMDP [18], considerando

todos los términos de la ecuación y eliminando aquellos términos cuyos valores de F de Snedecor sean menores que cuatro, tomando intervalos de confianza del 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos (que no incluyan al cero) y utilizando el método de stepwise [19], se encuentran ecuaciones que relacionan las distintas variables dependientes con las independientes.

Para determinar que valores de las variables independientes proporcionan resultados óptimos de las variables dependientes, se ha aplicado la programación no lineal múltiple siguiendo el método de More y Toraldo [20].

Tabla 1. Valores de las variables de operación utilizados en el diseño de experimentos en el blanqueo de las pastas.

E	Te (°C)	ti (min)	X (AXU/kg)	X _{Te}	X _{ti}	X _X
1	80	90	1000	1	1	1
2	80	90	500	1	1	-1
3	80	30	1000	1	-1	1
4	80	30	500	1	-1	-1
5	40	90	1000	-1	1	1
6	40	90	500	-1	1	-1
7	40	30	1000	-1	-1	1
8	40	30	500	-1	-1	-1
9	60	60	1000	0	0	1
10	60	60	500	0	0	-1
11	60	90	750	0	1	0
12	60	30	750	0	-1	0
13	80	60	750	1	0	0
14	40	60	750	-1	0	0
15	60	60	750	0	0	0

E: número de ensayo; Te, ti y X: valores absolutos de tiempo (min.), de temperatura (°C) y de concentración de enzima (AXU/kg p.s.); X_{Te}, X_{ti} y X_X: valores normalizados de tiempo, de temperatura y de concentración de enzima.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos para las variables que caracterizan a las pastas celulósicas blanqueadas de la primera y segunda etapa para cada uno de los experimentos anteriores se muestran en la tabla 2. En todos los casos difirieron menos del 10% de sus valores medios.

Para el estudio de la influencia de las variables del proceso de blanqueo con enzima y perborato sódico sobre las variables que caracterizan a las pastas blanqueadas, se aplica el análisis de regresión múltiple, considerando como variables independientes las tres variables de operación (tabla 1), esas mismas variables al cuadrado y sus interacciones dos a dos, a la vez que se aplican los datos experimentales de las variables dependientes (que caracterizan a las pastas) de la tabla 2.

La selección de los términos estadísticamente significativos se realiza siguiendo el criterio de poseer un valor de F (de Snedecor) mayor que 4. Se tiene en cuenta además que los intervalos de confianza al 95% para los coeficientes de cada variable o parámetro constante de los modelos, no incluyan al cero.

Tabla 2. Valores experimentales de las propiedades de las pastas blanqueadas.

E	Primera Etapa				Segunda Etapa		
	IK1	VI1 (g/mL)	BL1 (%)	VK1	IK2	BL2 (%)	VK2
1	27.13	851.9	50.91	31.39	19.08	61.21	48.30
2	25.48	845.8	50.88	33.19	18.84	61.14	48.14
3	25.81	742.0	50.82	28.75	18.75	61.19	47.77
4	25.04	878.0	50.95	35.07	18.63	61.33	48.54
5	24.34	864.6	51.06	35.53	19.75	58.25	44.69
6	24.43	815.5	51.85	33.37	19.81	59.51	45.21
7	24.46	849.0	51.05	34.72	19.78	58.71	45.45
8	24.32	854.0	50.91	35.12	20.14	57.38	44.70
9	24.57	861.2	50.62	35.05	20.80	59.50	42.50
10	24.78	849.8	50.92	34.30	20.81	58.20	42.72
11	24.72	887.1	51.35	35.89	19.73	59.52	45.92
12	24.76	831.8	51.56	33.60	19.89	58.08	43.40
13	24.40	860.2	51.35	35.25	21.28	57.24	42.08
14	24.65	871.7	51.41	35.36	21.13	57.72	42.58
15	25.71	847.9	51.60	32.99	21.14	58.43	43.13

Primera etapa: IK1= índice kappa; VK1= relación viscosidad-kappa
Segunda etapa: RE2: rendimiento (%); IK2: índice kappa; VI2: viscosidad (g/mL); BL2: blancura (%); VK2: relación viscosidad-kappa

Las ecuaciones encontradas para las distintas variables dependientes, relacionadas con las características de las pastas son las siguientes:

$$IK1 = 24.9723 + 0.5666 \cdot X_{Te} \quad \text{Ec.1}$$

$$VI1 = 847.365 - 217653 \cdot X_{Te} \cdot X_X + 24.5340 \cdot X_{ti} \cdot X_X \quad \text{Ec.2}$$

$$BL1 = 51.4539 - 0.4582 \cdot X_X^2 \quad \text{Ec.3}$$

$$VK1 = 33.9719 - 1.0442 \cdot X_{Te} - 1.2335 \cdot X_{Te} \cdot X_X \quad \text{Ec.4}$$

$$IK2 = 21.2041 - 0.4032 \cdot X_{Te} - 1.4208 \cdot X_{ti}^2 - 0.4279 \cdot X_{ti}^2 \quad \text{Ec.5}$$

$$BL2 = 58.1958 + 1.0531 \cdot X_{Te} + 1.4481 \cdot X_X^2 \quad \text{Ec.6}$$

$$VK2 = 42.1563 + 1.2202 \cdot X_{Te} + 3.1621 \cdot X_{ti}^2 + 1.1153 \cdot X_{Te}^2 \quad \text{Ec.7}$$

Donde IK1 representa el índice kappa, VI1 la viscosidad (g/mL), BL1 la blancura (%) y VK1 la relación viscosidad-kappa de la primera etapa, IK2 representa el índice kappa, VI2 la viscosidad (g/mL), BL2 la blancura (%) y VK2 la relación viscosidad-kappa de la segunda etapa, X_{Te} representa la temperatura normalizada, X_{ti} el tiempo de proceso normalizado y X_X la concentración de enzima normalizada.

A continuación se muestran los valores de F de Snedecor, los mayores de p, los menores de t de Student, r múltiple y r cuadrado para las ecuaciones 1 a 7.

Tabla 3. Parámetros estadísticos para las ecuaciones que relacionan las variables dependientes de las pastas blanqueadas con las variables de operación.

Variable dependiente	F de Snedecor	Parámetros estadísticos			R mult.	R ²
		P <	T de Student >			
IK1	8.1899	0.0134	2.86	0.6217	0.3393	
VI1	6.7915	0.0308	2.45	0.7287	0.5309	
BL1	9.0641	0.01	3.01	0.6409	0.4108	
VK1	5.1429	0.0477	2.2	0.6794	0.4615	
IK2	48.8293	0.0221	2.66	0.9644	0.9302	
BL2	9.171	0.0207	2.66	0.7775	0.6045	
VK2	18.4064	0.1054	1.76	0.9132	0.8339	

Los valores estimados mediante las ecuaciones anteriores reproducen los resultados experimentales de las distintas variables dependientes consideradas para las pastas con errores menores del 6%, 10%, 2% y 11% para el índice kappa, viscosidad, blancura y relación viscosidad-kappa de la primera etapa y del 3%, 4% y 5% para el índice kappa, blancura y relación viscosidad-kappa de la segunda etapa respectivamente. Esto puede observarse en las gráficas de la figura 1.

Para determinar que valores de las variables independientes proporcionan resultados óptimos de las variables dependientes de las pastas, se ha aplicado la programación no lineal múltiple siguiendo el método de More y Toraldo [20]

A la vista de la tabla 4 se deduce que para obtener los valores óptimos del índice kappa de la primera etapa hay que trabajar con valores bajos de temperatura independientemente del tiempo y concentración de enzima. Para llegar a un valor óptimo de viscosidad de la primera etapa hay que trabajar con valores bajos de temperatura y altos de tiempo y concentración de enzima. El valor de blancura de la primera etapa óptimo se consigue operando a un valor medio de concentración de enzima y cualquier valor de temperatura y de tiempo. El valor óptimo de la relación viscosidad-kappa de la primera etapa se obtiene trabajando a valores bajos de temperatura y altos de concentración de enzima independientemente del tiempo. Para obtener los valores óptimos del índice kappa de la segunda etapa hay que trabajar con valores altos de todas las variables. El valor de blancura de la segunda etapa óptimo se consigue operando a un valor alto de temperatura y bajo de concentración de enzima independientemente del tiempo. Y finalmente, el valor óptimo de la relación viscosidad-kappa de la segunda etapa se obtiene trabajando a valores altos de todas las variables.

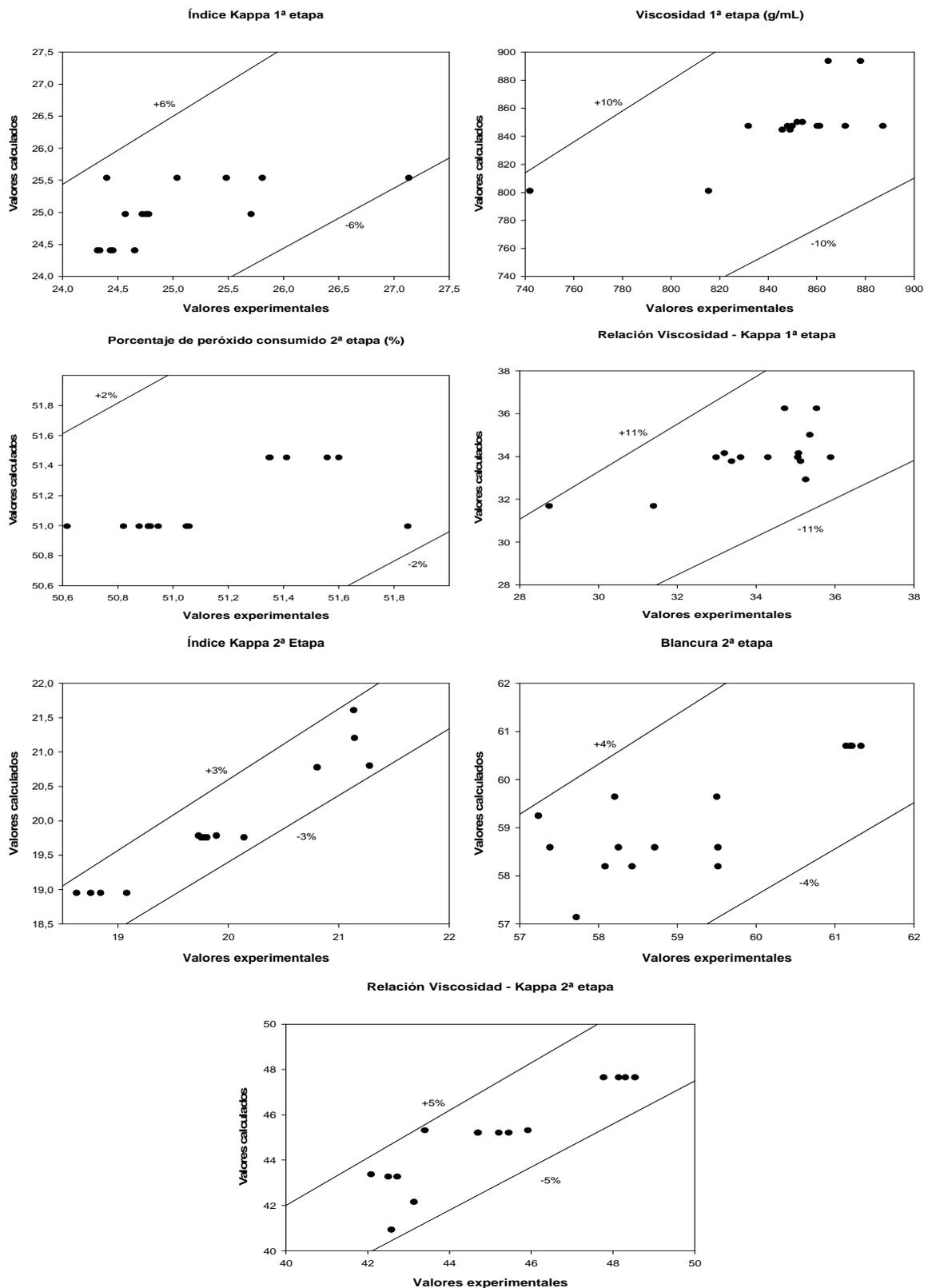


Figura 1. Relación de las variables dependientes de las pastas blanqueadas calculadas mediante las ecuaciones frente a los experimentales.

Tabla 4. Valores de las variables de operación en el blanqueo, para obtener valores óptimos para las variables dependientes relacionadas con las pastas blanqueadas.

Variable dependiente	Valor óptimo de la variable dependiente		Valores normalizados de las variables independientes para obtener valores óptimos de las variables dependientes		
			X_{T_e}	X_{t_i}	X_X
IK1	24.41	Mín.	-1	-	-
VI1	893.7	Máx.	-1	1	1
BL1	51.45	Máx.	-	-	0
VK1	36.25	Máx.	-1	-	1
IK2	18.95	Máx.	1	1	1
BL2	60.70	Máx.	1	-	-1
VK2	47.65	Máx.	1	1	1

Tabla 5. Valores de las variaciones máximas de las variables dependientes al cambiar una variable de operación manteniendo los restantes en sus valores óptimos (porcentaje de desviación respecto al óptimo)

Variable dependiente	Variables independientes		
	Temperatura	Tiempo	Enzima
IK1	4.64%	0.00%	0.00%
VI1	4.87%	5.49%	4.87%
BL1	0.00%	0.00%	0.89%
VK1	12.57%	0.00%	6.81%
IK2	4.25%	7.50%	2.26%
BL2	3.47%	0.00%	2.39%
VK2	5,12%	6,64%	2,34%

Temperatura = -1

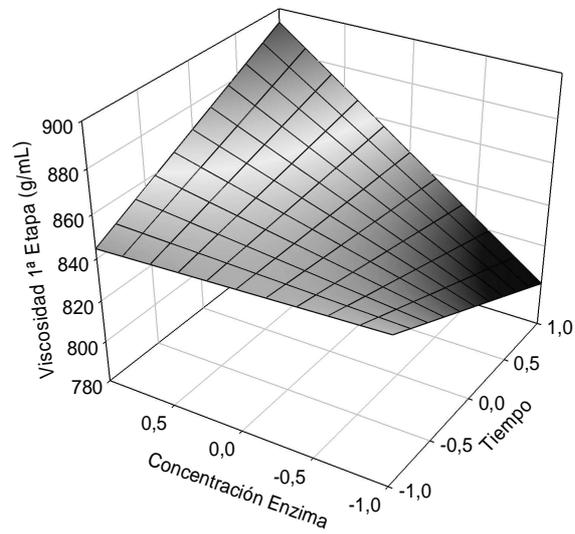


Figura 2. Variación de la viscosidad de las pastas blanqueadas en la primera etapa con el tiempo y la concentración de enzima manteniendo la temperatura en un valor bajo.

Tiempo = 1

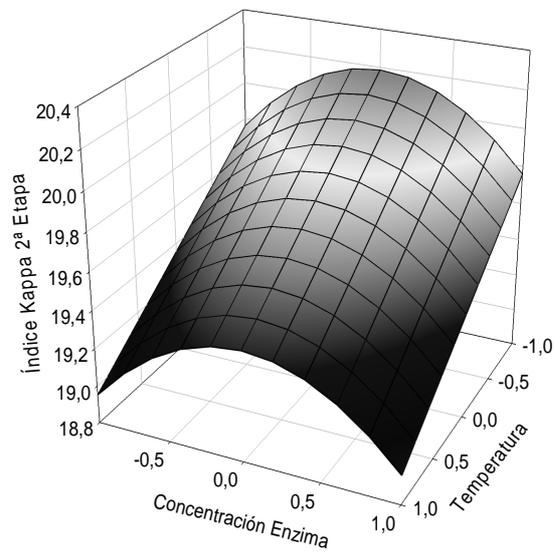


Figura 3. Variación del índice kappa de las pastas blanqueadas en la segunda etapa con la temperatura y concentración de enzima manteniendo el tiempo en un valor alto

Del análisis de las tablas 4 y 5 y de las distintas figuras (a modo de ejemplo se exponen la 2 y la 3) se pueden deducir los cambios en las condiciones de operación que afectarán o no de manera significativa a las variables dependientes consideradas (tabla 6). De esta manera se pueden obtener las condiciones de operación más favorables para conseguir propiedades aceptables de las diferentes variables dependientes.

Tabla 6. Valores de las variables dependientes consideradas en el blanqueo de las pastas y sus desviación respecto a los valores óptimos, al operar bajo las condiciones de operación que se especifican.

Variable dependiente		Valor de la variable dependiente y desviación respecto a su valor óptimo			
		Caso a	Caso b	Caso c	Caso d
IK1	Valor	24.41	24.41	24.41	25.54
	Desviación	0.00	0.00	0.00	4.64
VI1	Valor	850.13	847.37	844.60	893.66
	Desviación	4.87	5.18	5.49	0.00
BL1	Valor	33.78	35.02	36.25	34.16
	Desviación	6.81	3.40	0.00	5.76
VK1	Valor	51.00	51.45	51.00	51.00
	Desviación	0.89	0.00	0.89	0.89
IK2	Valor	19,76	20.19	19.76	18.95
	Desviación	4.25	6.51	4.25	0.00
BL2	Valor	45.21	44.10	45.21	47.65
	Desviación	5.12	7.46	5.12	0.00
VK2	Valor	58.59	57.14	58.59	60.70
	Desviación	3.47	5.86	3.47	0.00

Caso a: temperatura = 40°C; tiempo = 30 min.; concentración de enzima = 500 AXU/kg

Caso b: temperatura = 40°C; tiempo = 30 min.; concentración de enzima = 750 AXU/kg

Caso c: temperatura = 40°C; tiempo = 30 min.; concentración de enzima = 1000 AXU/kg

Caso d: temperatura = 80°C; tiempo = 30 min.; concentración de enzima = 500 AXU/kg

A la vista de la tabla 6 se describen los casos más recomendables, para los supuestos de operar con:

- Valores de temperatura bajo (-1), tiempo bajo (-1) y concentración de enzima bajo (-1).
- Valores de temperatura bajo (-1), tiempo bajo (-1) y concentración de enzima medio (0).
- Valores de temperatura bajo (-1), tiempo bajo (-1) y concentración de enzima alto (1).
- Valores de temperatura alto (1), tiempo bajo (-1) y concentración de enzima bajo (-1).

Como se observa, al trabajar bajo estas condiciones:

- Caso a, conseguimos el valor óptimo del índice kappa de la primera etapa y buenos resultados para la blancura de la primera etapa. Las restantes variables se desvían en menos de un 10% de sus valores óptimos.

- Caso b, obtenemos los valores óptimos para el índice kappa y blancura de la primera etapa. Las otras variables se desvían en menos de un 10% de sus valores óptimos.
- Caso c, se obtienen los valores óptimos para el índice kappa y la relación viscosidad-kappa de la primera etapa y buenos resultados para la blancura de la primera etapa. Las restantes variables se desvían de sus valores óptimos en menos de un 10%.
- Caso d, en este caso obtenemos los valores óptimos para la viscosidad de la primera etapa y el índice kappa, relación viscosidad-kappa y blancura de la segunda etapa y buenos resultados para la blancura de la primera etapa. Las otras variables se desvían en menos de un 10% de sus valores óptimos.

CONCLUSIONES

En el estudio de la influencia de las variables de la etapa enzimática en el blanqueo de pasta a la etanolamina de podas de olivo con perborato sódico [temperatura (40 a 80 °C), tiempo (30 a 90 minutos) y concentración de enzima (500 a 1000 AXU/kg)] sobre las características de las pastas, se encuentran ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las de operación, capaces de reproducir los resultados experimentales de las primeras con errores menores del 1-11% en todos los casos.

Las condiciones de operación más adecuadas para conseguir una pasta con buenos valores en el Índice Kappa (25.54), viscosidad (893.66 g/mL), Blancura (51.0) y relación viscosidad-kappa (34.16) en la primera etapa, Índice Kappa (18.95), Blancura (60.7) y relación viscosidad-kappa (47.65) en la segunda etapa, que no difieren excesivamente de sus valores óptimos son: una temperatura de 80°C un tiempo de 30 minutos y una concentración de enzima de 500 AXU/kg. Este modo de operar repercute favorablemente en el coste del proceso de blanqueo al disminuir el tiempo del proceso y concentración de enzima.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jiménez L., Pérez, I., De la Torre., M. J., García J.C. (1999). The effect of processing variables on the soda pulping of olive tree wood. *Bioresource Technology* 69, 95-102
2. Jiménez L., Pérez, I., De la Torre., M. J., García J.C. (2000). . Influence of process variables on the properties of pulp and paper sheets obtained by sulphite pulping of olive tree wood. *Wood Science and Technology* 34, 135-149.
3. Anuario de Estadística Agrario, 1999 (Ministerio de Agricultura, Madrid, Spain).
4. Jiménez, L., Navarro, E., Pérez, I. and Maestre, F. (1997), Disponibilidad, almacenamiento y caracterización de residuos agrícolas para la fabricación de pastas celulósicas para papel, *Invest Téc Papel*, 131: 130–152.
5. Asiz, S., Sarkanen, K. (1989). Organosolv pulping. A review. *TAPPI Journal*, 72, 3, 169-175.
6. Pan, G.X., Leary, G.J., (2000). The bleachability of wheat straw alkaline peroxide mechanical pulp. *Cellul. Chem. Tech.* 34 (5–6), 537– 547.
7. Meshcherova, N.A.; Stromskii, S.V. y Chupka, E.I. (1982): «Bleaching Softwood Kraft Pulp with Perborates». *Khim. Drev.*, 3, 36.

8. Varennes, S.; Deneault, C. and Partenteau, M.M. (1996). Bleaching of Thermomechanical Pulp with Sodium Perborate. TAPPI Journal, 79, 3, 245-250.
9. García, C.; Poveda, P. Y Villar, J.C. (2000). Blanqueo en una Sola Etapa de Alto Rendimiento de Eucapiptus Globulus con Perborato Sódico. Investigación y Técnica del Papel, 143, 55-65.
10. Jiménez, L., Ramos, E., De la Torre, M. J., Pérez, I. Bleaching of Abaca (Musa Textilis Nee) Soda Pulp with Sodium Perborate. Afinidad, 64 (530), 479-485.
11. Leduc, C. Sain, M.M. Daneault, C. Lanouette, R. and Valade, J.L. (1997). Peroxide-Activated Peroxide-Perborate with One to Use and where to Add it in the Bleaching of Mechanical Pulp. Pulping Conference, 1, 471-476. TAPPI Press. Atlanta
12. Sain, M.M. Daneault, C. and Parenteau, M. (1997). Bleach Activation of Thermomechanical Pulp. Can J. Chem. Eng., 75, 1, 62-69.
13. Lúu, Z. and Argylopoulos, D. S. (1998). Maintaining the Brightness of Mechanical Pulps with Solid State Perborate Bleaching. Holzforschung, 52, 3, 319-324.
14. Roussel, M. Leduc, C. Daneault, C. and Lanouette, R. (2000). Use of Oxidizing Agents During Refining for Bleaching of Hardwood Pulps. Conference Technique de Pates et Papier du Canada. Montreal, 43.
15. Trotter, P.C. (1990) Biotechnology in the pulp and paper industry: a review. Part 1. Tree improvement, pulping and bleaching, and dissolving pulp applications. Tappi J. 73 (4), 198-204.
16. Montgomery, D.C. (1991) Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamericana. Mexico.
17. Aknazarova, S. y Kafarov, V. (1982). Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering. Mir Publisher. Moscow.
18. Dixon, J.P. (1988). BMDP Statical Software Manual. University of California Press, Berkeley.
19. Draper, N. y Smith, H. (1981). Applied Regression Analysis. Wiley. New York
20. More, A. and Toraldo, A. (1989). Algorithms for bound constrained quadratic programming problems, Numer Math, 55, 377-400.