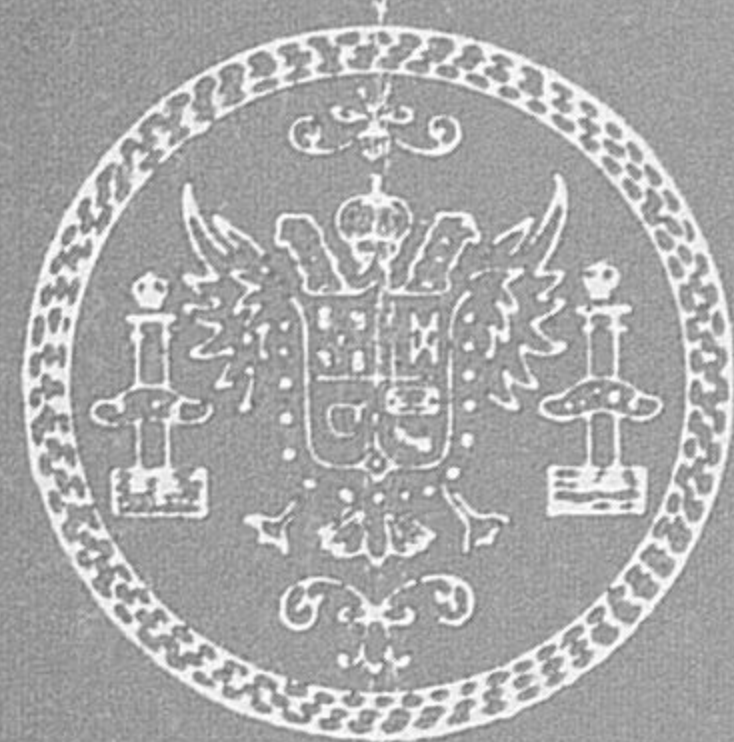


Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Departamento de Química Técnica

**CINÉTICA DEL PROCESO KRAFT.
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL
TIEMPO DE COCCIÓN**

JOSE MANUEL JIMENEZ CASTILLO

TESIS DOCTORAL

Junio, 1982



UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

Rev. T 3-2(1)
R

CINETICA DEL PROCESO KRAFT. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA
Y DEL TIEMPO DE COCCION

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en
Ciencias, Sección Químicas

Por

JOSE MANUEL JIMENEZ CASTILLO

Realizada bajo la Dirección de D. Fernando Camacho
Rubio, Catedrático de Química Técnica de la Facultad
de Ciencias de la Universidad de Granada y juzgada el
día 9 de Julio de 1982, en dicha Facultad con la cali-
ficación de Sobresaliente "Cum Laude" por el siguiente
tribunal.

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. Juan de Dios Lopez Gonzalez, Catedrá-
tico de la U.N.E.D.

VOCALES: Prof. Dr. D. Fernando Camacho Rubio

Prof. Dr. D. Manuel Roman Ceba

Prof. Dr. D. Ramón Alcántara Pedreira, Catedrático de
la Universidad Politecnica de Madrid

SECRETARIO: Prof. Dr. D. José Rodrigo Martín

Granada 10 de Julio de 1982

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA

— GRANADA —

Sala

B

Fuerza

138

Número

257

R. 51. 297

7 6 55

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
613596063
615604807

CINETICA DEL PROCESO KRAFT.
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL
TIEMPO DE COCCION

JUNIO 1982

JOSE MANUEL JIMENEZ CASTILLO





UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

FERNANDO CAMACHO RUBIO, Director del Departamento de Química Técnica de la Universidad de Granada .

CERTIFICO: Que el presente trabajo sobre " CINETICA DEL PROCESO KRAFT. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL TIEMPO DE COCCION " ha sido realizado bajo mi dirección, desde 1976 hasta el momento, en los laboratorios de este Departamento por el Lcdo. D. José Manuel Jiménez Castillo, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias.

Y para que conste, firmo el presente trabajo en Granada a 1 de Junio de 1982 .

Fdo. Fernando Camacho Rubio

En primer lugar, quiero agradecer al profesor Dr.D.Fernando Camacho Rubio jefe del Departamento de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y director de esta tesis, el estímulo, ayuda y consejos que han posibilitado la realización de esta memoria.

Al profesor Dr.D.Antonio Padial Vico, por la ayuda prestada durante la puesta a punto de los dispositivos experimentales.

Asimismo quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento, su desinteresada ayuda a lo largo del presente trabajo, en especial a D.Antonio García Amigo por su colaboración en el desarrollo de la etapa experimental.

Mi agradecimiento a los profesores Colom Pas-tor y García Hortal de la Cátedra de Tecnología Papele-ra de la Universidad Politécnica de Barcelona, por su ayuda en la consecución de bibliografía.

Por último, quiero expresar mi agradecimiento a la Dirección Técnica de "Papelera del Mediterráneo" y "Europapel" por la aportación de su experiencia desde el punto de vista industrial.

A todos mi más sincero agradecimiento.



INDICE

1.	RESUMEN.....	1
2.	INTRODUCCION.....	9
2.1	PROCESOS DE FABRICACION DE PASTA DE PAPEL..	19
2.1.1.	Pasta mecánica.....	19
2.1.2.	Pasta semiquímica.....	21
2.1.2.1	Pastas obtenidas por trata- miento con NaOH en frio.....	23
2.1.2.2	Pastas obtenidas por trata- miento con sulfito ácido o con bisulfito.....	24
2.1.2.3	Pastas obtenidas por el méto- do al sulfito neutro (NSSC)..	25
2.1.3.	Pasta química.....	26
2.1.3.1	Pastas al sulfito.....	30
2.1.3.2	Pastas a la sosa.....	32
2.1.3.3	Pastas Kraft.....	33
2.1.4.	Nuevos procesos de obtención de pas- tas.....	49
2.1.4.1	Procesos hidrotrópicos.....	50
2.1.4.2	Pastas al ácido nítrico.....	51
2.2	CARACTERIZACION DE LA MADERA.....	53
2.2.1.	Componentes de la madera.....	53
2.2.2.	Distribución de los componentes de la madera.....	64
2.2.3.	Longitud de las fibras.....	68
2.2.4.	Caracterización de la madera del oli- vo.....	69

2.3	CINETICA DEL PROCESO KRAFT.....	71
2.4	OBJETO DE LA PRESENTE INVESTIGACION.....	85
3.	TECNICA EXPERIMENTAL.....	87
3.1	PRODUCTOS UTILIZADOS.....	89
3.2	DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.....	91
3.3	PREPARACION Y ACONDICIONAMIENTO DE LA MADE- RA.....	95
3.4	PREPARACION DEL LICOR DE COCCION (LEJIA - BLANCA).....	97
3.5	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	101
3.5.1.	Etapa de cocción.....	101
3.5.2.	Etapa de lavado y secado de la pasta	106
3.5.3.	Etapa de blanqueo de la pasta.....	108
3.6	METODOS DE ANALISIS.....	109
3.6.1.	Análisis de la madera.....	110
3.6.1.1	Solubilidad en agua fria....	110
3.6.1.2	Solubilidad en agua caliente	111
3.6.1.3	Solubilidad en alcohol-bence no.....	111
3.6.1.4	Solubilidad en NaOH al 1%... 111	111
3.6.1.5	Contenido en lignina insolu- ble en ácidos.....	112
3.6.1.6	Contenido en carbohidratos totales.....	112
3.6.1.7	Contenido en cenizas.....	115
3.6.2.	Análisis de la lejía blanca.....	116
3.6.2.1	Valoración de la disolución	

de NaOH.....	116
3.6.2.2 Valoración de la disolución de SNa_2	117
3.6.3. Análisis de la pasta obtenida.....	117
3.6.3.1 Preparación y acondiciona- miento de las muestras.....	119
3.6.3.2 Contenido en lignina.....	120
3.6.3.3 Carbohidratos totales.....	120
3.6.3.4 Índice Kappa.....	121
3.6.3.5 Blancura de la pasta.....	121
3.6.4. Análisis de la lejía negra.....	122
3.7 RESUMEN DE LA TECNICA EXPERIMENTAL.....	125
4. RESULTADOS.....	127
4.1 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE NaOH Y DE LA SULFIDEZ.....	129
4.2 PERFILES TEMPERATURA-TIEMPO PARA LAS COCCIONES A PRESION SUPERIOR A LA ATMOSFERI CA.....	135
4.3 CARACTERISTICAS DE LA PASTA OBTENIDA EN LAS COCCIONES A PRESION SUPERIOR A LA ATMOSFERI CA.....	169
5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	177
5.1 INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL LICOR.....	179
5.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL TIEMPO DE COCCION.....	191
5.2.1. Relación entre rendimiento en pasta y el factor H de Vroom.....	191

5.2.2. Velocidad de disolución de la lignina.....	212
5.2.2.1 Modelo basado en una lignina residual insoluble.....	216
5.2.2.2 Modelos basados en dos clases de lignina.....	222
5.2.2.3 Modelo basado en un aumento progresivo en la dificultad de la deslignificación.....	236
5.2.3. Velocidad de disolución de carbohidratos.....	253
5.2.4. Consumo de álcali activo.....	256
5.2.5. Diagrama de Ross y relación entre el índice Kappa y el contenido en lignina de la pasta.....	264
6. CONCLUSIONES.....	269
7. RECOMENDACIONES.....	277
8. NOMENCLATURA.....	281
9. APENDICES.....	287
10. BIBLIOGRAFIA.....	329

1.- RESUMEN

El trabajo que se describe en esta memoria forma parte de la línea de investigación aplicada del Departamento de Química Técnica de la Universidad de Granada, encaminada al aprovechamiento químico-industrial de los residuos agrícolas y forestales de nuestra región.

En este sentido, el ramón procedente de la poda del olivo constituye un residuo abundante, aunque disperso y estacional, que podría utilizarse para la fabricación de pasta de papel. Dado que el proceso más idóneo para la obtención de pasta de papel, a partir de residuos celulósicos es la cocción Kraft, en esta memoria se detallan los resultados obtenidos al aplicar este proceso al ramón procedente de la poda del olivo.

Por otra parte, la cinética del proceso Kraft, de vital importancia para su control industrial, es muy poco conocida, por lo que esta investigación trata de contribuir a un mejor conocimiento de la misma.

Con este fin, se han puesto a punto los

métodos de análisis y las técnicas normalizadas que permiten caracterizar las materias primas, el licor de cocción y las cualidades de la pasta obtenida. También se ha desarrollado la técnica experimental que permite trabajar a presiones elevadas y controlar, fundamentalmente, las variables temperatura y tiempo de cocción.

En primer lugar, se estudió la influencia de la composición del licor, encontrándose que la presencia del SNa_2 favorece, de manera importante, la velocidad de deslignificación sin afectar la disolución de carbohidratos. El valor óptimo de la sulfidez resultó estar comprendido entre el 20 y el 30%.

La disolución de carbohidratos es muy rápida, de manera que la parte de estos que se solubilizan están ya disueltos en las dos primeras horas, incluso para las cocciones a 102°C . Es, por tanto, la velocidad de deslignificación el proceso más lento, la que determina, fundamentalmente, el tiempo de cocción necesario.

Por esta razón, el estudio cinético se ha encaminado, principalmente, a la influencia de la temperatura y del tiempo de cocción sobre el grado de deslignificación y el rendimiento en pasta.

Para interpretar la cinética de la disolución de la lignina se han aplicado tres modelos, to-

dos ellos basados en reacciones de primer orden con respecto a la lignina: el primero considerando una lignina residual insoluble, el segundo suponiendo dos tipos de lignina de diferente velocidad de disolución (que correspondería a la lignina de la lamela media y de la pared secundaria, respectivamente) y el tercero suponiendo un aumento progresivo de la dificultad de la deslignificación en función de la composición y distribución de la lignina dentro de la estructura de los materiales lignocelulósicos.

Este último modelo es el que mejor reproduce los resultados obtenidos, habiéndose deducido para la constante cinética la siguiente expresión:

$$k = 1,14 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{13\,000}{T}\right) \exp(0,3 \text{ LR}) \quad \text{min}^{-1}$$

que permite introducir un factor, H' , semejante al propuesto por Vroom, para combinar los efectos de la temperatura y el tiempo de cocción.

$$H' = 1,14 \cdot 10^{10} \int_0^t \exp\left(-\frac{13\,000}{T}\right) dt$$

El rendimiento en pasta se ajusta aceptablemente a una función unívoca del factor H de Vroom y del factor H' definido anteriormente

Las ecuaciones obtenidas son:

$$R = 73,8 - 10,6 \lg H$$

y

$$R = 30,3 - 13,1 \lg H'$$

Se ha encontrado que los carbohidratos disueltos dependen, casi exclusivamente, de la temperatura de cocción. Para el material lignocelulósico utilizado en esta investigación, el contenido en carbohidratos de la pasta obtenida, referido a madera seca, varía con la temperatura de cocción en la forma:

$$\bar{CR} = 53,1 - 0,134 T$$

con la temperatura expresada en °C.

El consumo de álcali activo en la etapa de cocción es, aproximadamente, de 0,29 g de Na₂O/g de madera disuelta o de 0,86 g de Na₂O/g de lignina disuelta y prácticamente independiente de la temperatura de cocción.

La relación lignina-carbohidratos es función lineal del rendimiento en pasta de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{L}{C} = 0,010 R - 0,25$$

que para el aprovechamiento industrial de este residuo, permite relacionar el rendimiento con la calidad de la pasta obtenida. De manera análoga, se ha determinado la siguiente relación:

$$L = 0,263 K + 0,074$$

entre el índice Kappa y el contenido en lignina en la pasta obtenida a partir de este residuo lignocelulósico.

Desde el punto de vista de las características utilitarias de este proceso, cabe destacar que la pasta obtenida a partir del ramón de poda del olivo es de menor rendimiento y de fibra más corta que la procedente de las maderas de coníferas (como era de esperar por tratarse de una especie frondosa), pero la utilización del método de blanqueo descrito en esta memoria, permite alcanzar un alto grado de blancura (90 - 95° G.E. photovolt), lo que permitiría su utilización como pasta de relleno en papel de alta calidad. Aisladamente, y puesto que se trata de una pasta Kraft, puede tener aplicación para papel y cartón que requiera alta resistencia mecánica.

2.- INTRODUCCION

El aprovechamiento químico-industrial de los materiales vegetales de sostén se ha centrado, - fundamentalmente, en sus componentes celulósicos, con productos tan importantes como papel y cartón, fibras artificiales, explosivos, azúcares, etc.. Sin embargo, la mayor demanda de estos materiales proviene de la industria papera, siendo el desarrollo de ésta el que ha servido de base a la industria dedicada a la extracción de los referidos materiales celulósicos.

El "Papyrus" fué el primer material usado para escribir hacia el año 3000 a.C., en Egipto, obtenido a partir de la "Cyperus papyrus", aprovechando los tejidos de su médula y formando láminas delgadas que - eran secadas y prensadas. Aunque el nombre actual provie



ne del nombre de la planta, el "papyrus" no puede considerarse como un papel en el sentido actual de la palabra, es decir, hoja formada a partir de fibras celulósicas separadas o dispersas.

El primer papel tiene su origen en China y, según la tradición, fué elaborado por Ts'ai-Loun hacia el año 105 a.C. utilizando principalmente la corteza interior de la morera y, en mayor escala, el bambú. Algunos siglos después el arte de la elaboración del papel fué conocido fuera de China, siendo el Japón el primer país que hacia el año 600 conocía su fabricación.

Los chinos establecieron una fábrica de papel en Samarkanda (Asia Central) hacia el año 700. Al caer esta ciudad en poder de los Arabes en el año 705, éstos aprendieron el arte de hacer papel, estableciendo una fábrica en Bagdad que operaba como un monopolio del estado guardando celosamente en secreto su elaboración durante cerca de 500 años. Los árabes introdujeron ciertas mejoras en dicho arte, la más importante de las cuales fué la utilización de las fibras de madera como materia prima en la elaboración de la pasta.

Los árabes en España manufacturaron el primer papel hecho en Europa. Ya en el año 1085 tenían una fábrica en Toledo y posteriormente otra, más famosa, en Valencia. Una importante mejora introducida en nues -

tro país fué el uso de molinos de agua para accionar elementos trituradores, en lugar de la energía manual usada previamente.

Con posterioridad la elaboración del papel se conoció en toda Europa pero sin introducir ninguna mejora apreciable hasta el año 1700 en que se construyó la primera pila Holandesa para dispersar la pasta. La formación de las hojas se hacía manualmente hasta el año 1799 en que Robert fabricó la primera máquina formadora siendo mejorada por los hermanos Fourdrinier en 1803 y posteriormente por Bramah en 1805.

La creciente demanda de papel debido al desarrollo de la imprenta fué incrementando la mecanización de la industria papelera. Sin embargo, el problema de las materias primas se fué acentuando. Hasta entonces, las materias primas utilizadas para la elaboración del papel de escribir (lino, algodón, etc..) tenían que ser incoloras, lo que indudablemente limitaba las fuentes de materia prima. Esto forzó el desarrollo de los métodos de blanqueo. El cloro fué descubierto por Scheele en 1774 y Berthollet en 1785, puso de manifiesto sus propiedades como agente de blanqueo y la conveniencia de aplicarlo en forma de hipoclorito sódico, potásico o cálcico, ampliando de esta forma el campo de utilización de materias primas coloreadas. Sin embargo, la cada vez mayor demanda de papel hacía de las materias primas un se

rio problema. Es por ésto que, hacia finales del siglo 18, todos los esfuerzos iban encaminados hacia la obtención de pasta de papel a partir de madera y paja de cereales.

El primer proceso para obtener pasta de papel a partir de la madera fué ideado por Keller en 1840, en Alemania, y desarrollado por Voelter y Voith mediante la construcción de una máquina que convertía, por molienda, la madera en pasta. De esta forma se creó la primera industria de pasta mecánica, alcanzando un éxito inmediato a la vez que la maquinaria se mejoraba continuamente. En 1869 Behrend modificó el proceso mediante un tratamiento prévio de la madera con vapor de agua.

Sin embargo, el papel hecho con este tipo de pasta presentaba baja resistencia mecánica, en especial cuando se humedecía, a la vez que se amarilleaba cuando se almacenaba durante largo tiempo o estaba expuesto a la acción de la luz solar.

Con la intención de eliminar estas deficiencias se fueron desarrollando los métodos químicos para la obtención de pasta de papel; aunque, a decir verdad, muy poco se conocía acerca de la química de la madera. A comienzos del siglo 19 se obtuvo por primera vez, en Inglaterra, pasta de papel a partir de paja mediante cocción con una disolución de NaOH y $S^{=}$ a la presión atmosférica, patentándose en 1853, por Watt y Burgess, un -

proceso de cocción con NaOH a presión superior a la atmosférica.

Las experiencias se realizaron con madera de abedul y la primera planta que utilizaba cocción alcalina fué montada en América por Burgess utilizando como materia prima madera de chopo, presentando las cocciones alcalinas de maderas duras gran facilidad de blanqueo y ciertas características físico-mecánicas que no se manifestaban en los tratamientos mecánicos. Las primeras plantas europeas para la elaboración de pasta alcalina se establecieron en Inglaterra en 1866 y en Suecia en 1871. Pronto se observó la necesidad de recuperar las grandes cantidades de álcali usado, mediante evaporación y combustión de los residuos líquidos procedentes de la cocción. Sin embargo, para cubrir las elevadas pérdidas de reactivo, tenía que añadirse continuamente CO_3Na_2 y puesto que éste se obtenía del SO_4Na_2 , por el procedimiento Leblanc, el proceso de cocción alcalino era bastante caro.

Debido a ésto, Dahl en Danzing, modificó el proceso en 1879 introduciendo directamente SO_4Na_2 en la etapa de recuperación, observándose una notable mejora en la calidad de la pasta obtenida debida a la presencia, en el licor de cocción, de SNa_2 , procedente de la reducción del SO_4Na_2 durante la etapa de combustión.

Esta práctica fué rápidamente exten --
diéndose a todas las fábricas que utilizaban el proceso
alcalino y debido a la alta resistencia mecánica que o-
frecía el papel, recibió el nombre de proceso Kraft (en
aleman y sueco, fuerte).

El desarrollo tecnológico del proceso
Kraft se centró, hasta finales del siglo 19, en mejorar -
los procedimientos de recuperación de los compuestos al-
calinos; tal como la introducción del difusor, debido a -
Muntzing (Suecia), para la recuperación de las lejias ne-
gras, baterías de evaporadores, los modernos hornos de -
combustión de Tomlinson (1927-33) y el desarrollo de -
caustificadores en continuo. El costo de los reactivos -
usados en los procesos alcalinos fué un obstáculo para
la industria Kraft a la hora de competir con el proceso
tradicional al sulfito; pero el posterior desarrollo de
su tecnología, ha hecho que ésta alcance en la actuali--
dad una ventaja definitiva.

La tremenda expansión de las indus --
trias de pasta para papel ha llevado consigo un consu-
mo de madera de la misma magnitud que el de petroleo, ce-
reales y aún mayor que el del acero. Por esta razón, la -
cuestión de las materias primas ha pasado a un primer -
plano y todos los procesos desarrollados en las últimas
tres décadas, se han centrado en la búsqueda de nuevas -
materias primas. En este aspecto, el proceso Kraft ha de-

mostrado ser menos sensible a la calidad de la madera - que otros procesos, abriendo el campo de utilización a maderas de especies duras, residuos vegetales, serrín etc.

Desde este punto de vista, casi cualquier especie de madera puede convertirse en pulpa por el proceso al sulfato, el cual puede considerarse practicamente un proceso universal de obtención de pastas. Las resinas existentes en las coníferas se saponifican rápidamente en el álcali empleado, en tanto que la corteza y los nudos ceden bajo su acción, la lignina se separa fácilmente, y la celulosa permanece relativamente estable. Durante muchos años, la pasta obtenida por este procedimiento se consideró no blanqueable, pero los conocimientos actuales sobre la materia permiten blanquearla a casi cualquier grado, de modo que pueda usarse en la elaboración de todo tipo de papel.

2.1 PROCESOS DE FABRICACION DE PASTA DE PAPEL

Con el nombre genérico de pasta se designa al conjunto de materiales celulósicos obtenidos, principalmente, de la madera y en menor proporción de otras fuentes.

Todos los procesos seguidos para la obtención de la pasta se pueden englobar en tres grandes grupos: mecánico, semiquímico y químico.

2.1.1. Pasta mecánica

En los procesos mecánicos la madera se trocea hasta constituir una pasta (groundwood). Este tipo de pasta utiliza, prácticamente, toda la fibra de la madera que existe en el tronco, en la que se incluye tanto a la celulosa como a la lignina.

Existen dos razones básicas para usar pasta mecánica en papeles de impresión y similares; la más importante es su bajo costo, dado que el proceso utiliza prácticamente toda la fibra de la madera. La segunda razón es que las fibras rotas y desgarradas de la pasta mecánica pueden absorber rápidamente la tinta en las prensas de impresión de alta velocidad. Las características satisfactorias de impresión y opacidad de la pasta mecánica, la hacen ser muy aceptable para los papeles que no requieren permanencia.

El papel hecho a partir de pasta mecánica es voluminoso, absorbente, opaco y con un alto volumen específico. Es también débil, deteriorándose con el tiempo y por la acción de la luz solar.

La separación de las fibras por medios mecánicos se lleva a cabo por frotamiento perpendicular al eje de la fibra, de tal modo, que las fibras enteras se liberan y se separan bruscamente del bloque de madera.

A la salida del molino, contiene un pequeño porcentaje de haces de fibras y astillas (aproximadamente un 5%) que deben separarse del resto de la pasta. Esto se lleva a cabo diluyendo la pasta hasta una relación de 150 partes de agua por una parte de pasta, y pasando la suspensión por una serie de tamices o placas perforadas. El material rechazado en la etapa anterior se hace pasar por un refinador, constituido por discos metálicos o piedra abrasiva, con objeto de reducir el material grueso a partículas de menor tamaño que se puedan usar como pasta. Después de la depuración, el exceso de agua utilizada en dicha etapa se separa por filtración en un espesador, donde adquiere una consistencia del cuatro al cinco por ciento.

La pasta así obtenida, se somete a una etapa de blanqueo con H_2O_2 que conduce a un cambio es--

tructural de los compuestos coloreados y de la lignina presentes en la madera, pero no a su eliminación, lo que conlleva un alto rendimiento del proceso y un oscurecimiento progresivo de la pasta, principalmente por acción de la luz solar.

Según el proceso seguido para separar las fibras, las pastas mecánicas se pueden clasificar en

- a) Pastas obtenidas a partir de madera procedente del tronco del árbol
- b) Pastas obtenidas de residuos de madera y desfibrada con refinadores de discos
- c) Pastas mecánicas procedentes de madera troceada y "explosionada" por descompresión (procesos Masonite y Asplund)

2.1.2. Pasta semiquímica

Los procesos semiquímicos de obtención de pasta se pueden situar entre los métodos clásicos de fabricación de pasta mecánica y de pasta química. Estos procesos intermedios se pueden definir, en líneas generales, como procesos en dos etapas que implican un tratamiento químico moderado de la materia prima fibrosa para separar parcialmente o, en cierto modo, degradar las uniones entre fibras; seguido por un tratamiento mecánico, denominado desfibración, que produce la separación de las fibras.

Por existir una alteración de los mateu

riales de unión entre las fibras y una separación parcial, estos procesos producen rendimientos en pasta intermedios entre los de pasta mecánica y los de pastas completamente químicas, o sea, en terminos aproximados, entre el 50 y 90 %.

Los procesos semiquímicos y similares se han desarrollado buscando como objetivos principales, la conservación de la madera y la reducción en los costos. Con estos objetivos, los esfuerzos se han dirigido hacia la producción de pastas con altos rendimientos a partir de maderas duras, con propiedades que se aproximan a las obtenidas a partir de las coníferas.

Algunos autores incluyen tambien dentro del grupo de las pastas semiquímicas o quimico-mecánicas el tercer tipo indicado en el apartado anterior (procesos Masonite y Asplund) por considerar que el vapor de agua no solo actua fisicamente sobre la madera, sino que tambien provoca la hidrólisis parcial de las fibras.

Además, se consideran pastas semiquímicas los siguientes tipos, Libby(1974):

- a) Pastas obtenidas por tratamiento con NaOH en frio
- b) Pastas obtenidas por tratamiento ácido con sulfito y bisulfito
- c) Pastas obtenidas por el método al sulfito neutro (N S S C)

2.1.2.1 Pastas obtenidas por tratamiento con NaOH en frio

En el proceso semiquímico a la sosa en frio se produce un ataque a la unión entre las fibras principalmente por reacción con los grupos acetilo y otros grupos ácidos, que son reactivos aún a temperatura ambiente, Mc Govern (1962). La lignina se disuelve muy poco en estas condiciones. La unión entre fibras tiende a romperse por la acción de hinchamiento inducida por el álcali.

Las variables principales de este proceso son la concentración del licor y el tiempo de tratamiento. En vista de que el material fibroso se sumerge durante el tratamiento químico, la relación licor-madera se mantiene alta y no es un factor controlante. La temperatura no es un factor de control en este proceso. La penetración del licor dentro de las fibras es una variable dependiente, mientras que la reutilización del licor gastado es una variable secundaria.

La concentración de la disolución de NaOH varía entre 20 y 75 g/l. Con objeto de economizar el proceso, la disolución gastada se recupera y se vuelve a utilizar. Se ha comprobado que es necesaria una reposición completa de los reactivos cada diez ciclos, para evitar el oscurecimiento de la pasta obtenida y cierta pérdida en su resistencia.

2.1.2.2 Pastas obtenidas por tratamiento con sulfito ácido o con bisulfito

En estos procesos, llevados a cabo en condiciones ácidas—adición de SO_2 al licor—, predominan las reacciones de sulfonación de la lignina de la lamela media, en estado sólido, seguida de una hidrólisis a ácido lignosulfónico y carbohidratos solubles.

Las velocidades de deslignificación en los procesos al sulfito son monomoleculares y proporcionales a la presión parcial de SO_2 .

Las variables de estos procesos son, evidentemente, las concentraciones de SO_2 total y combinado, la temperatura y el tiempo, Lagergren(1959).

La aplicación industrial del proceso semiquímico al sulfito ácido ha sido bastante limitada, y en ella se han encontrado aplicables los efectos de las variables de los procesos completamente químicos al sulfito ácido.

Parece ser que el uso, en procesos semiquímicos, de disoluciones de SO_3Na_2 y SO_3Mg , sin exceso de SO_2 sobre el licor de cocción, ha dado buenos resultados, Libby(1974).

2.1.2.3 Pastas obtenidas por el método al sulfito neutro (N S S C)

El mecanismo de ataque de este proceso (Neutral Sulfite SemiChemical) sobre las uniones de las fibras implica, principalmente, la sulfonación de una parte de los grupos sulfonables de la llamada lignina "A" del complejo lignina-carbohidrato -es decir, la parte reactiva de dicho complejo con las disoluciones de sulfito neutro o alcalino- seguida por hidrólisis parcial a sulfonato de lignina soluble y a carbohidratos solubles. De esta manera, la lamela media se disuelve parcialmente y la unión entre fibras se debilita.

Los estudios cinéticos de las reacciones del proceso N S S C han indicado que la velocidad de reacción se rige por dos ecuaciones de primer orden, simultáneas o consecutivas, con constantes cinéticas que dependen de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius y que tienen energías de activación comprendidas entre 35 y 25 kcal/mol-g, Calkin (1957).

La composición de la disolución varía con los tipos de sulfito y reguladores (buffers) empleados y con sus concentraciones. Aunque en la mayoría de los procesos semiquímicos se usa SO_3Na_2 , también se ha utilizado $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$. La acción reguladora la suministra el CO_3HNa que neutraliza la acción de los ácidos orgánicos que se forman en la etapa inicial de la cocción. El mismo SO_3Na_2 puede actuar como regulador si la concentración que alcanza en el licor de cocción es superior

a la que requiere su estequiometría. La principal variable que afecta al rendimiento y calidad de la pasta es la cantidad de sulfito utilizado, en relación al peso de material fibroso a tratar. En la práctica comercial esta cantidad varía del 5 al 20%. La relación licor-madera es una variable del proceso de gran importancia que oscila, comercialmente, entre 2:1 y 4:1.

El $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$ reacciona de manera similar al SO_3Na_2 aunque es algo más reactivo, por lo que se requiere menos cantidad y un tiempo más corto de cocción obteniéndose pastas más oscuras y ligeramente más bajas en resistencia.

Un aumento en la temperatura origina un incremento en la velocidad de cocción y una disminución en el tiempo de la misma, para un determinado grado de deslignificación. El rango de temperaturas en la práctica comercial es de 160 a 180°C con un tiempo de tratamiento de 1 a 2 horas, Runkel (1958).

2.1.3. Pasta química

El objetivo de los procesos químicos de obtención de pasta es la separación de las fibras de celulosa de la madera en condiciones tales que posean propiedades técnicamente deseables. Esto se logra solubilizando la capa de lignina que rodea a las fibras. Frecuentemente, las propiedades que han de poseer las fibras están ligadas con la eliminación de la lignina y con la mínima degradación química de la celulosa.

La lignina existe en grandes cantidades en la lamela media del tejido de xilema, es decir, en la capa intermedia del tejido situado entre fibras o células adyacentes. En menor grado, la lignina está distribuida en la matriz de las fibras celulósicas que comprenden la pared celular secundaria.

Parece probable que la lignina exista en la madera en forma de una red polimérica infinita y que esté químicamente combinada con los carbohidratos.

Para efectuar la eliminación de la lignina, es necesario que los reactivos lleguen a los lugares de reacción. En trabajos extensos, especialmente de Maass y col, Libby (1974) se ha encontrado que la penetración de las disoluciones ácidas en la madera, se lleva a cabo, principalmente, en la dirección longitudinal, es decir, paralelamente al eje de las fibras. La velocidad de penetración en esta dirección puede ser varias veces superior a la velocidad de penetración en la dirección radial. La penetración está muy influida por la densidad y la estructura específica de cada madera y es mucho más rápida a través de la albura que del duramen. La presencia en la madera de otros materiales, tales como resinas, retarda la penetración del licor.

En la figura 2.1 se muestra el esquema de una astilla de madera, en el cual las líneas gruesas representan la lignina de la lamela media. Los productos químicos para la deslignificación probablemente llegan a la lignina por la trayectoria indicada con líneas con

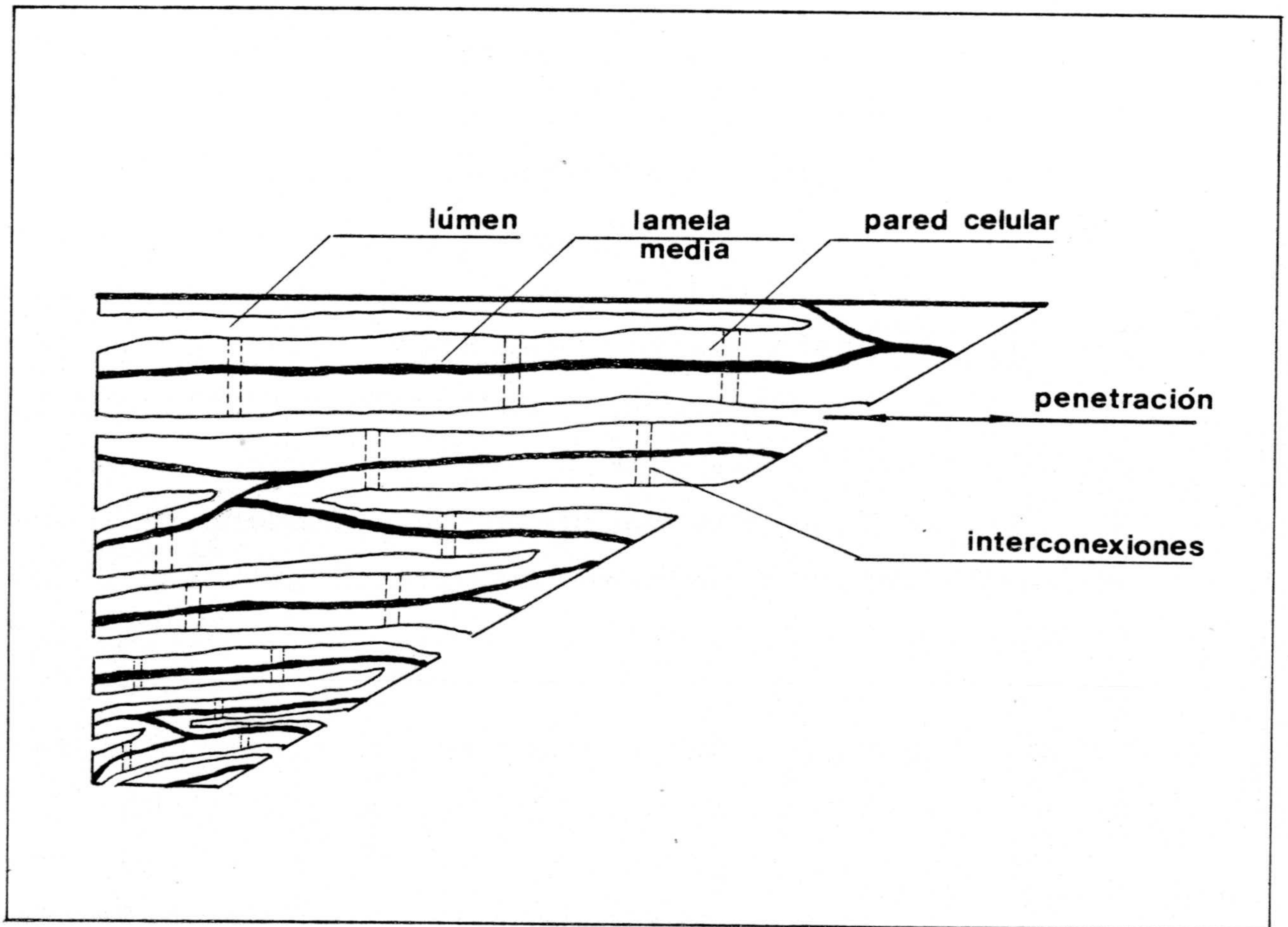


FIG 2.1

tínuas. Si los lúmenes de las células están llenos inicialmente con líquido, entonces los reactivos probablemente se muevan a través de éste líquido mediante un mecanismo de difusión y pasen de célula en célula por las interconexiones que se representan con trazo discontinuo. De este modo acceden a la lignina de la pared secundaria y a la de la lamela media.

Después que los reactivos de la deslignificación llegan a las áreas de lignina, tienen lugar las reacciones químicas dando como productos, derivados de lignina y de hemicelulosas que en tales condiciones son solubles en el medio. Una vez completada la acción química, las astillas pueden requerir alguna acción mecánica para liberar las fibras individuales.

Los licores gastados que contienen, en forma ya soluble, los derivados de lignina y hemicelulosas, se eliminan por lavado de las fibras con agua. Los componentes solubles que están próximos a la superficie se eliminan fácilmente. No obstante, los componentes solubles que están dentro de la fibra, deben difundirse hacia la pared celular y durante el lavado debe proporcionarse el tiempo adecuado para permitir que este proceso, relativamente lento, se lleve a cabo de la manera más completa posible.

De todos los procesos químicos convie-

ne destacar tres en especial:

Procesos ácidos

- Proceso al sulfito

Procesos alcalinos

- Proceso a la sosa
- Proceso Kraft

2.1.3.1 Pastas al sulfito

Las pastas al sulfito se obtienen por cocción del material celulósico con una disolución de bisulfito y SO_2 . Durante un gran número de años se ha utilizado el $(\text{SO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ como reactivo; sin embargo, adolecía de dos defectos principales: solo se podía utilizar con éxito para tratar especies de madera con pequeño contenido en resinas y, por otra parte, presentaba problemas de incrustaciones en los evaporadores lo que dificultaba su recuperación.

Por éstas y quizás por otras razones, en las últimas décadas se ha sustituido el calcio por el magnesio o el amonio, consiguiéndose procesos completos de recuperación del calor y de los productos químicos.

La naturaleza de las diversas reacciones químicas involucradas en la solubilización de la lignina aún no se conoce completamente, aunque parece

ser que las dos reacciones químicas del proceso de obtención de pastas al sulfito son las de sulfonación e hidrólisis; si bien, bajo ciertas condiciones, también puede ser importante la reacción de policondensación, McCarthy (1957). En términos generales, parece ser que los iones bisulfito reaccionan con las unidades estructurales de lignina para formar grupos sulfonato. No se conoce la forma en la cual los grupos sulfonato están ligados a las moléculas de lignina, sin embargo se han podido aislar, a partir de licores sulfíticos, dos sulfonatos monoméricos tipo lignina cuya estructura se representa en la figura 2.2

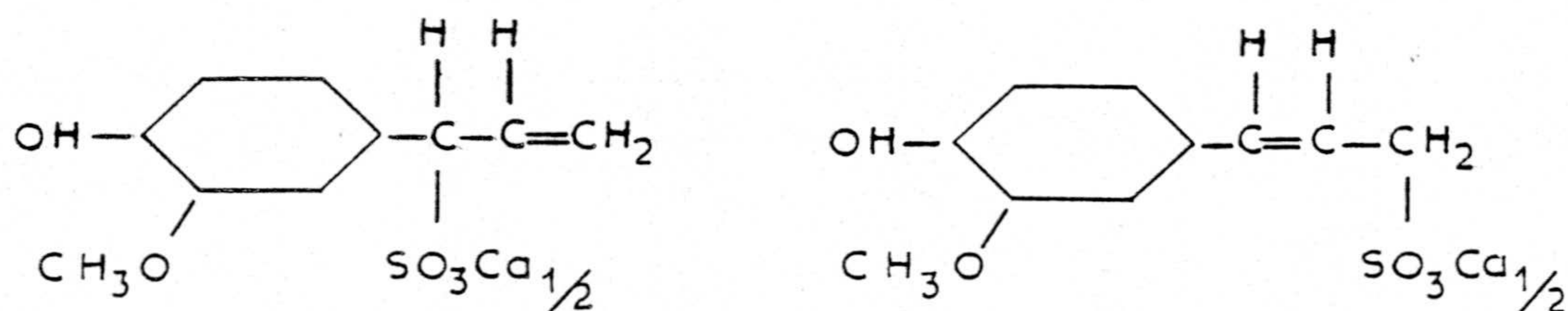


Figura 2.2

Los mismos que han sido sintetizados por McCarthy y col.

Durante el proceso de hidrólisis se forman ácidos sulfónicos, de carácter fuerte, lo que hace disminuir continuamente el pH del licor, conforme avanza la cocción. Este efecto es beneficioso en cuanto que acelera las reacciones de hidrólisis, pero resulta perjudicial por cuanto favorece las reacciones de policondensación de la lignina, apareciendo dificultades en su separación y, posiblemente, dando lugar a una cocción quemada. Para limitar la acidez dentro de los niveles deseados se suele usar un ión básico como regulador, tal como el calcio, magnesio, amonio o sodio.

El proceso industrial se lleva a cabo en grandes digestores con tamaño tal que en una sola cocción se puedan tratar del orden de unas treinta toneladas de madera (15m de alto por 5,5m de diámetro). El licor se añade, una vez cargado el digestor, con una relación licor-madera de 5:1. Para un sistema con base de calcio, el análisis del licor de cocción puede estar alrededor del 5 al 12% de SO_2 libre y del 1 al 1,4% de SO_2 combinado. Las temperaturas oscilan entre 140 y 160 °C y el tiempo de cocción viene a ser de unas 4 horas.

2.1.3.2 Pastas a la sosa

En la fabricación de pastas por el proceso a la sosa, se usa un licor de cocción que contiene principalmente NaOH. Actualmente son prácticamente ine--

xistentes las industrias que siguen este método ya que han incorporado el proceso Kraft o al sulfato debido a las mejores calidades de la pasta obtenida.

Sin embargo, recientemente, Holton (1977) ha puesto de manifiesto que la adición de pequeñas cantidades de ciertos compuestos orgánicos, del tipo de la antraquinona, aumentan considerablemente la velocidad y selectividad del proceso de deslignificación de los materiales fibrosos en el método a la sosa.

2.1.3.3 Pastas Kraft

Entre todos los procedimientos utilizados para la obtención de pastas, el proceso Kraft o al sulfato ocupa un lugar prominente. Las pastas que se obtienen por este procedimiento se suelen llamar Kraft si se trata de usarlas para papeles crudos y al sulfato si van a recibir un posterior blanqueo.

Actualmente del total de pastas que se fabrican en el mundo, están manufacturadas por este procedimiento más del 50%, Colom (1977).

La denominación de proceso al sulfato es debida a que es el SO_4Na_2 , y no el SNa_2 , el reactivo que se repone, aunque el verdadero agente que actúa durante la cocción es el sulfuro.

El origen del proceso Kraft se remonta a dos patentes debidas a Eaton en 1871, para la deslignificación de la madera con una mezcla de NaOH y SNa_2 .

El efecto beneficioso que se conseguía al añadir azufre o sulfuros a las cocciones con NaOH fué establecido sesenta años antes en Inglaterra, Clayton (1969).

La aplicación industrial del proceso Kraft fué posible por un importante descubrimiento de Dahl en 1879, como ya se ha indicado anteriormente. El encontró que las pérdidas resultantes de la cocción a la sosa se podían compensar por la adición de SO_4Na_2 al horno de combustión. El SO_4^- se reducía a S^- en la fase de recuperación de la sosa. La economía de la recuperación en el proceso Kraft era una necesidad por la competencia del proceso al sulfito, que desde sus comienzos en 1874 no requería recuperación por lo barato de sus reactivos, Kleppe (1970).

El proceso puede resumirse en dos partes, la primera es la de obtención de la pasta y, la segunda la recuperación de los productos químicos usados.

La primera fase se realiza en las siguientes etapas:

- Descortezado y astillado previo de los troncos

- Las astillas se llevan a la lejiadora donde se cuecen con la lejía blanca ($\text{NaOH} + \text{SNa}_2$), controlando la relación licor-madera
- La cocción se efectúa durante el tiempo establecido, bajo las condiciones de presión adecuadas (dos a cuatro horas, a presión de 7 a 8 kg)
- El licor negro y la pasta se separan por filtración. La pasta se lava y el licor negro se manda a la fase de recuperación de lejías.
- La pasta, una vez lavada, pasa a la etapa de blanqueo.

En las cocciones Kraft, parte de las lejías negras pueden recircularse para su utilización como lejía de cocción. En algunos casos, de un 40 a un 60% de la lejía de cocción puede estar constituida por lejía negra sin que con ello se afecte el rendimiento de la cocción ni las características de las pastas obtenidas. Así se vuelven a utilizar parte de los reactivos sin que medie una evaporación costosa, se favorece la penetración de las astillas y se utiliza el calor de las lejías negras.

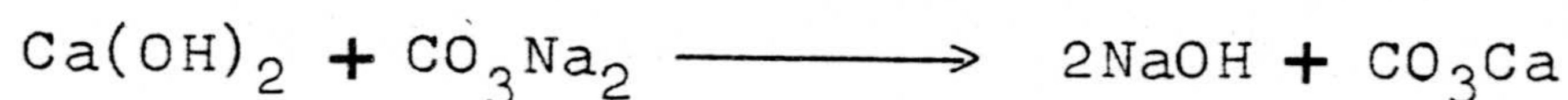
En la fase de recuperación de productos, los residuos orgánicos disueltos en la lejía se utilizan para producir energía y se reduce la tasa de efluentes contaminantes. Las etapas que tienen lugar son las siguientes:

- Concentración de la lejía negra en los evaporadores
- Pulverización de la lejía concentrada, lo que ocurre en el horno
- Los sólidos fundidos se descargan, se disuelven en agua y dan lugar a la lejía verde
- La lejía verde se manda a la etapa de caustifiicación, en ella el CO_3Na_2 reacciona con CaO para formar NaOH

La recuperación cuenta con dos reacciones fundamentales; la primera tiene lugar en el horno de reducción en el que ocurre:



La segunda reacción ocurre en la etapa de caustificación y se da en dos fases:



La importancia industrial y económica de la segunda fase del proceso Kraft, que corresponde a la recuperación de los productos que constituyen las lejías negras, ha hecho que la mayor parte de las investigaciones llevadas a cabo en los últimos años, en este -- campo, se refieran a la mejora de los procesos y equipos empleados.

Recientemente, merece especial mención el proyecto N S P (abreviatura en sueco de Nuevo Proceso de Recuperación) iniciado por Magnusson y Warnqvist, en 1980, y en la actualidad en fase de desarrollo, que tiene por finalidad el presentar una alternativa al sistema de recuperación convencional, anteriormente descrito. Este programa incluye la investigación y posterior desarrollo de un sistema de recuperación piloto en todas sus fases: diseño, construcción, prueba y evaluación de resultados.

El N S P se basa en un proceso en cuatro etapas que son:

- Pirolisis de la lejía negra
- Gasificación del carbón
- Absorción del SH_2 producido
- Combustión de los gases residuales con generación de vapor de agua

Esta investigación tiende a sustituir a las unidades Tomlinson tradicionales por un nuevo horno cuyas ventajas serán las de un mejor control del proceso, mayor eficiencia en el aprovechamiento energético, menor grado de contaminación y menor riesgo de explosiones.

Las ventajas que presenta el proceso - Kraft son las siguientes:

- Tiempos cortos de cocción
- Elevada resistencia de la pasta obtenida
- Gran flexibilidad de las instalaciones frente a las distintas especies de que se disponga - como materia prima
- El sistema de recuperación de lejías negras es económico y eficaz
- La presencia de resinas en la madera no causa tantos problemas como en otros procesos
- Las pastas obtenidas pueden blanquearse hasta altos grados de blancura
- Simplicidad del proceso
- Poca degradación de la celulosa

Por contra, las pastas Kraft suelen tener los siguientes inconvenientes:

- Suelen ser pastas relativamente crudas, por lo que la dificultad de su blanqueo es mayor
- Elevado coste de instalación
- Aparición de gran cantidad de residuos, que no se pueden separar sin degradar en algo la celulosa
- La lignina residual no se puede eliminar con tanta facilidad como en el proceso al sulfito

Para conocer la acción de los licores

de cocción sobre la lignina, varios autores han estudiado el comportamiento de compuestos sintéticos de naturaleza similar a ella.

Enkvist y Moilanen (1952) vieron que el $S^=$ se unía químicamente a la lignina durante la cocción. La lignina disuelta o la residual, al ser analizadas mostraron contener $S^=$.

Adler (1964) y Gierer (1964), al estudiar el comportamiento de los éteres β -arílicos en la cocción con NaOH a 170°C encontraron que el enlace éter se rompía solo en un 30%. Por el contrario, la presencia del ión SH^- hace que la rotura sea casi completa, de acuerdo con la reacción:

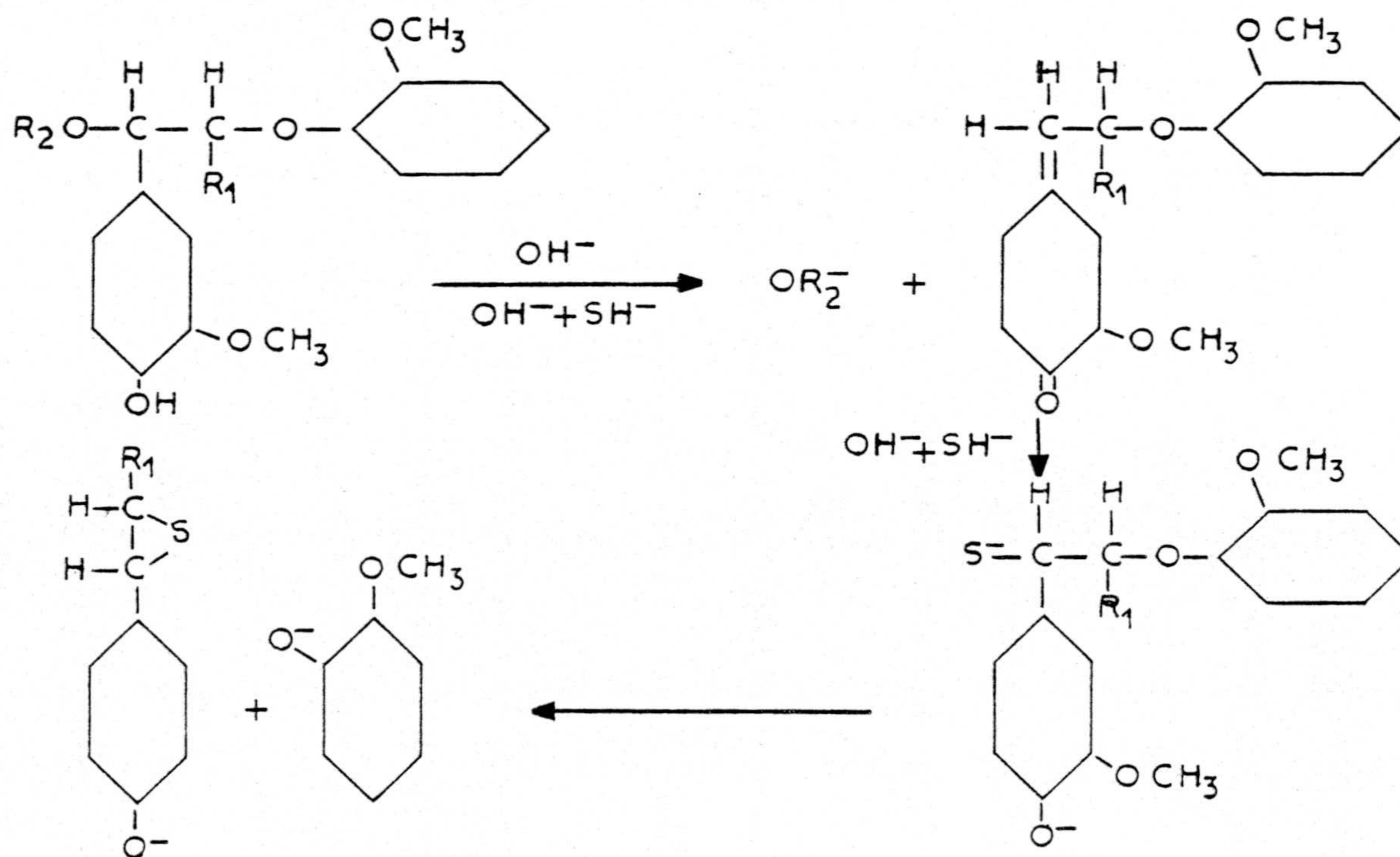


Figura 2.3

Mitchell y Yorston (1934) encontraron que a 99°C se podía disolver en el licor de cocción -- aproximadamente un 20% de la lignina total contenida en la madera; puesto que a esa temperatura la velocidad de deslignificación de la madera es baja, hay que admitir que en este caso se trata de una extracción más que de una reacción química.

En cuanto a la topoquímica de la -- reacción, Bixler (1938) dedujo que en las cocciones Kraft se disolvía antes la lignina procedente de la lamela media que la procedente de la pared secundaria.

En el mismo sentido, Procter y col, - (1967) muestran que dicha disolución se efectúa primero en la lignina procedente de la pared celular, luego se disuelve la procedente de la lamela media y por último la de la pared secundaria.

La microscopía electrónica ha demostrado la existencia de dos tipos de ligninas morfológica - mente diferentes. La lignina aislada de la pared secundaria es porosa y la de la pared primaria es membranosa y densa.

Aunque la lignina es el componente más afectado por el proceso de cocción, los carbohidratos, incluida la celulosa, también son afectados por la acción

de los reactivos químicos utilizados.

Las condiciones del proceso determinarán que el ataque a los carbohidratos se efectue en mayor o menor grado.

Legg y Hart (1960) encuentran que la mayor deslignificación y el mayor rendimiento en carbohidratos se dan para sulfideces del 25 al 30%.

La disolución de la celulosa comienza a temperaturas comprendidas entre 120 y 130°C; el glucómano también se disuelve a partir de 130°C. La disolución de xilano es muy lenta a estas temperaturas, pero se ve favorecida a temperaturas mayores, Capart (1976).

El mecanismo general de la degradación de carbohidratos se conoce mejor que el de las reacciones de deslignificación. Wilder y Daleski (1964) establecen que la degradación de estos polímeros está controlada por tres tipos de reacciones generales:

- Reacciones de "peeling", en las que se disuelven los grupos terminales reductores. Los nuevos grupos terminales pueden volver a reducirse o transformarse en grupos ácidos.
- Reacciones de "stopping", son las que detienen el proceso de "peeling" por transformación en grupos ácidos.

- Reacciones de rotura al azar. Estas reacciones juegan un papel importante en la degradación; por una parte se disuelven los trozos cortos de cadena rotos y, por otra parte, al aparecer nuevos grupos terminales, éstos pueden sufrir -- reacciones de "peeling".

Glucómano y xilano son especialmente susceptibles a las reacciones de "peeling". La celulosa es menos degradada por este proceso. Durante una cocción Kraft solo se pierde de un 10 a un 20% de celulosa. La diferencia de comportamiento de la celulosa frente a - glucómano y xilano, está en el alto grado de polimerización de la primera y en la poca accesibilidad de los iones OH^- a la región cristalina de la celulosa, Kleppe - (1970).

En las figuras 2.4 y 2.5 se detallan las reacciones de "peeling" y "stopping".

En cuanto a las variables que afectan al rendimiento en pasta en el proceso Kraft, se pueden dividir en dos grandes grupos:

- Variables que dependen del tipo de madera utilizada
- Variables propias del proceso de cocción

El primero de los cuales se tratará -

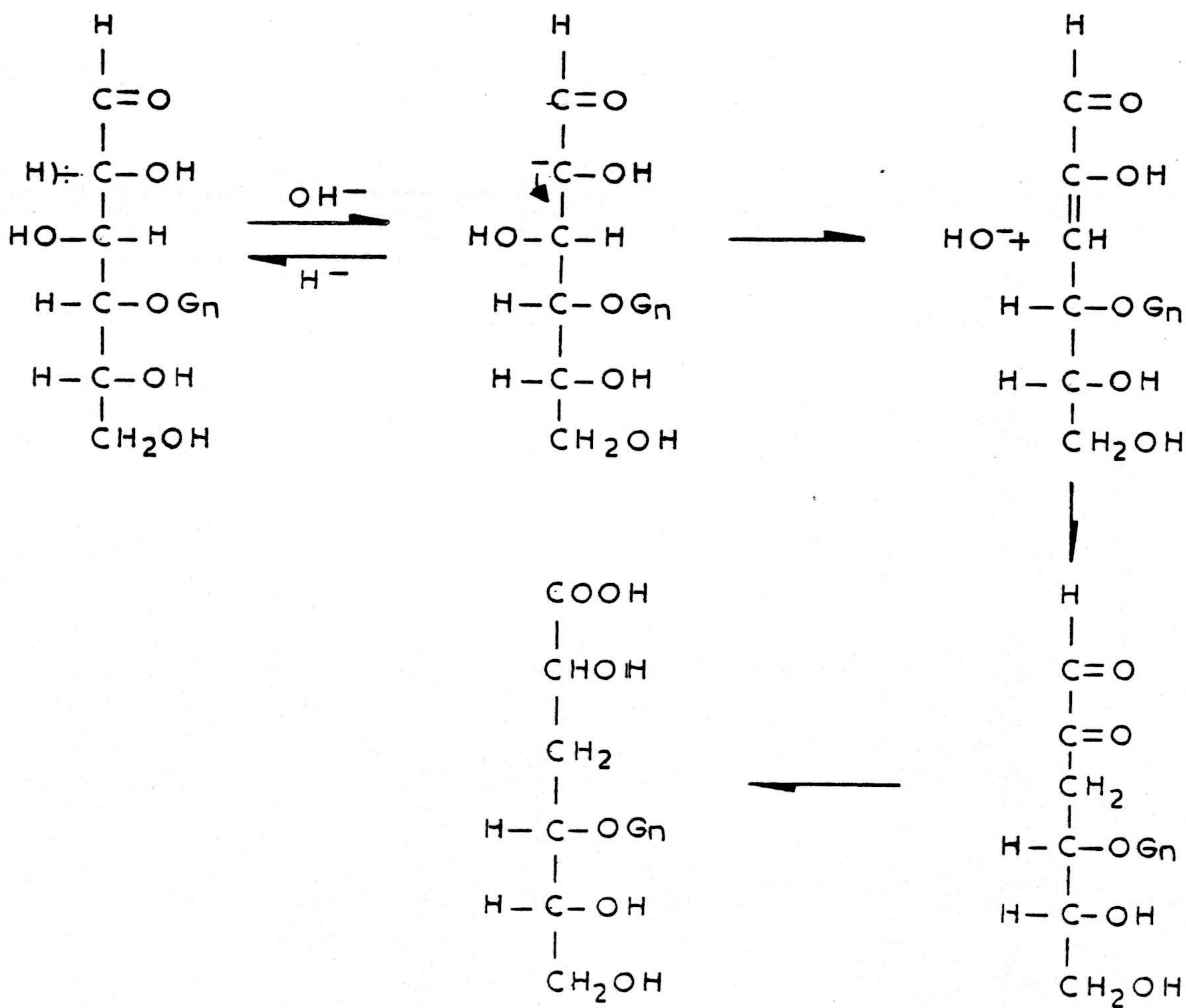
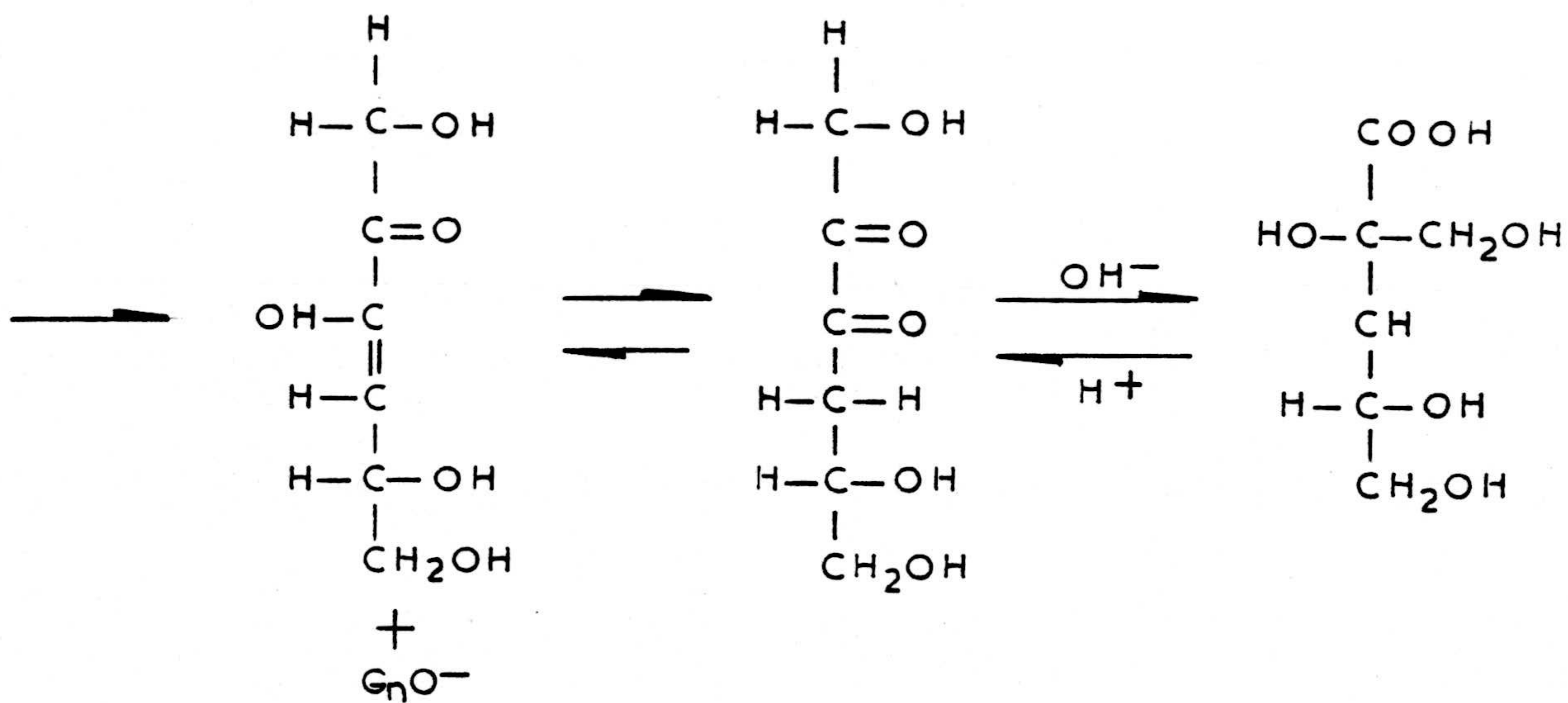


FIG 2.5

más adelante.

Con respecto a las variables propias de la cocción, conviene distinguir entre:

- a) Influencia de las astillas
- b) Influencia de la concentración del licor

a) Influencia de las astillas

El tamaño y geometría de la astilla pueden considerarse como una variable propia del proceso de cocción, debido a que las reacciones que tienen lugar en el procedimiento Kraft no son homogéneas. Existe una fase sólida (madera) y una fase líquida (licor de cocción).

Backman (1946), en un estudio realizado con astillas de pino, varió el espesor de las mismas de 1,5 a 7 mm observando que, al aumentar éste, debía aumentar también la concentración del licor para poder obtener resultados similares. Para tamaños de astilla inferiores a 1,5 mm, la concentración no afectaba.

Kerr (1970) encuentra que el espesor crítico de la astilla (por debajo del cual no controla la etapa de transporte) está comprendido entre 1 y 3 mm.

Diversas investigaciones parecen indi-

car que con buenos métodos de impregnación, se pueden conseguir resultados satisfactorios con astillas de 5 a 7 mm de espesor. No obstante, el tamaño medio normal se sitúa entre 2 y 4 mm de espesor y 15 a 20 mm de longitud con el fin de permitir una buena impregnación, Rydholm (1967).

En cuanto a la dispersión de tamaños, Hatton y col (1973a) encuentran que da lugar a pastas heterogéneas, como era de esperar, ya que la diferencia de tamaños origina la aparición de incocidos en las astillas grandes y sobrecocidos en las pequeñas.

Por último, en relación a las astillas, está el hecho indicado por Kulkarni y Nolan (1955) referente a la mayor facilidad de deslignificación de las astillas húmedas respecto a las secas.

b) Influencia de la concentración del licor

Es necesario distinguir, en primer lugar entre concentración de los reactivos químicos y relación licor-madera (también llamada consistencia o relación de baño) que expresa el volumen de licor añadido por peso de madera seca. Ambas variables influyen en el rendimiento en pasta obtenido.

Existen diversas formas de expresar la con-

centración de los reactivos en el licor de cocción Kraft.

Todas las sales de sodio están expresadas como Na_2O equivalente. El compuesto Na_2O no existe en los términos cuya nomenclatura se discute, pero es un término estandar y cómodo para expresar los reactivos que constituyen el licor de cocción. En la tabla 2.1 se indican los pesos moleculares y los factores de conversión, (f), a Na_2O equivalente, de la mayor parte de los reactivos del licor de cocción Kraft.

TABLA 2.1

<u>COMPUESTO</u>	<u>Pm</u>	<u>f</u>
Na OH	40	0,775
Na_2S	78	0,795
Na HS	56	0,554
Na_2CO_3	106	0,585
Na_2SO_4	142	0,437
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158	0,392
Na_2SO_3	126	0,492

Los referidos términos para expresar la concentración, son los siguientes:

- a) Reactivos totales .- Todas las sales de sodio, expresadas en su equivalente de Na_2O
- b) Alcali activo .- $\text{NaOH} + \text{SNa}_2$, expresados en su equivalente de Na_2O

c) Alcali efectivo .- $\text{NaOH} + 1/2 \text{SNa}_2$, expresados en su equivalente de Na_2O

d) Sulfidez .-

$$S = \frac{\text{SNa}_2}{\text{NaOH} + \text{SNa}_2} \cdot 100 \text{ (todos los com-}$$

puestos como Na_2O)

e) Actividad .-

$$A = \frac{\text{NaOH} + \text{SNa}_2}{\text{NaOH} + \text{SNa}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2} \cdot 100 \text{ (todos}$$

los compuestos como Na_2O)

f) Alcali total .- $\text{NaOH} + \text{SNa}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2$, como Na_2O

g) Alcali total titulable .- $\text{NaOH} + \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SNa}_2$, como Na_2O

h) Causticidad .-

$$C = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{CO}_3\text{Na}_2} \cdot 100 \text{ (todos los com}$$

puestos como Na_2O)

Salvo para la sulfidez, la actividad y la causticidad, todas las demás formas de expresar la concentración pueden venir dadas en g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$, si se refieren al licor o en %, si se refieren a madera seca -- (o.d.w.)

La influencia de estas variables se analizará, más detenidamente, en el apartado 2.3.

En cuanto a la relación licor-madera, hay que decir que debe ser lo suficientemente alta para que se pueda disolver la cantidad de lignina deseada. La relación reactivos-madera y licor-madera fijan la concentración inicial de los reactivos de cocción. Una buena circulación del licor dentro del reactor puede permitir usar valores de consistencia no demasiado elevados. Los límites de variación de este cociente son muy amplios. Industrialmente se usan consistencias de 3-4:1. En investigaciones de laboratorio llegan a usarse relaciones 200:1, con objeto de mantener constante la composición del licor.

2.1.4 Nuevos procesos de obtención de pastas

Con objeto de aumentar la calidad de la pasta y el rendimiento de la misma, se han propuesto nuevos procesos de tratamiento entre los que cabe destacar los procesos hidrotrópicos y al ácido nítrico.

Recientemente, Katzen y col. (1980) han estudiado un proceso de tratamiento de los materiales lignocelulósicos con etanol que comparan en calidad, rendimiento y coste de la pasta con los procesos clásicos del sulfito y Kraft, llegando a la conclusión de que puede ser competitivo en el futuro, sobre todo si se tiene en cuenta el pequeño índice de contaminación del medio que este proceso lleva consigo.

2.1.4.1 Procesos hidrotrópicos

Ciertas sustancias que son muy poco solubles en agua, se vuelven más solubles en presencia de determinadas sales, conocidas con el nombre de sales hidrotrópicas. Dichos compuestos son sales de ácidos orgánicos de elevado peso molecular y son, de por sí, solubles en agua. Se ha demostrado que una disolución de -- xilensulfonato sódico, saturada, a 70°C aproximadamente, disuelve grandes cantidades de lignina, Mc Kee (1960). Parece que estas sales actúan como catalizadores; no se consumen y pueden recuperarse inalteradas para volverse a emplear. Asimismo, hidrolizan los materiales fibrosos a una velocidad mucho mayor que los reactivos utilizados en otros procesos de fabricación de pasta.

Para casi todas las maderas, la composición de la disolución hidrotrópica de cocción es de, aproximadamente, una tercera parte de sal y dos terceras partes de agua, ajustando la disolución a un pH ligeramente ácido (3,5). Una cocción típica puede durar de 2 a 3 horas a 145°C. Al final de la cocción, se separa la pasta obtenida por filtración y el licor puede ser usado durante 5 cocciones más. La lignina se separa de la disolución precipitándola, para lo que es necesario diluir el licor hasta una concentración en sal del 8 al 10%. Nuevamente se concentra en evaporadores de acero inoxidable o aluminio. La disolución no incrusta ni corroe es

tos metales, ni tiene efectos contaminantes.

Las propiedades de las pastas obtenidas están comprendidas entre una pasta al sulfito ácido y una alcalina Kraft.

El rendimiento es un 10% mayor. La pasta así obtenida suele ser de alta blanqueabilidad.

2.1.4.2 Pastas al ácido nítrico

Basicamente, la mayor parte de los procesos al ácido nítrico consisten en una operación de --cocción en dos etapas. En la primera, se usa el ácido nítrico para eliminar la lignina sin dañar las fibras de celulosa. Para reducir este daño al mínimo se suelen utilizar temperaturas inferiores a 100°C. Las reacciones del ácido nítrico sobre los componentes no celulósicos son, primordialmente, reacciones de nitración, oxidación e hidrólisis, dando lugar a la formación de nitrolignina. La segunda etapa consiste en una extracción alcalina- del 1 al 4% de NaOH -con el fin de extraer los residuos de nitrolignina que incrustan la fibra celulósica.

Varios procesos se han desarrollado; entre ellos conviene destacar dos: el método Desforges-McLaughlin y el Delbay. El primero tiene un tiempo de --cocción que varía de 20 min a 2 h, con temperaturas de

65 a 70°C, ácido nítrico de 30°Bé y una relación licor-madera de 10:1; se usa un catalizador, no identificado, para favorecer la nitración. El proceso Delbay utiliza nítrico del 42%, astillas de 0,26 mm de diámetro y una temperatura de 20°C. El tiempo de cocción es de 4 horas. Produce pastas de alta calidad con rendimientos del 50%.

En estos procesos queda sin resolver el problema principal del costo del ácido y de la carencia de un sistema eficaz de recuperación, lo que le resta competitividad.

Actualmente están en vías de experimentación otros sistemas basados en la utilización de etilendiamina y una mezcla de etilendiamina e hidróxido sódico, para la obtención de pastas, Larry (1979).

2.2 CARACTERIZACION DE LA MADERA

La principal fuente de materia prima para la industria del papel es la pasta obtenida a partir de la madera. Hasta hace algunos años, solo el 5% de la materia prima procedía de otros materiales lignocelulósicos tales como bagazo, paja y bambú.

La necesidad de mayores cantidades de papel ha acelerado la búsqueda de fuentes adicionales de fibras y, de manera inversa, la presencia de grandes cantidades de ciertas especies y residuos vegetales, ha estimulado el estudio de nuevos procesos que hagan viable su aprovechamiento.

Hasta hace algunas décadas, el abeto era la principal fuente de fibras en el mundo, siendo desplazado por otras especies y estimándose hoy que el 20% de la pasta para papel se obtiene de las especies denominadas duras.

2.2.1 Componentes de la madera

De todos los compuestos naturales del carbono, la celulosa parece ser el más abundante. Es el primer componente de la pared celular de todas las maderas y materiales lignocelulósicos en general. Se encuen

tra en forma fibrosa, y dada su alta resistencia mecánica, además de ser muy insoluble en agua, constituye un importante componente del papel.

La celulosa es un polisacárido cuyo análisis, efectuado sobre fibras de algodón, ha demostrado contener un 44,44% de C, 6,22% de H y 49,34% de O. Esta composición corresponde a la fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$. Experimentalmente se comprueba que su peso molecular es superior a 162, lo que hace modificar la fórmula anterior y expresarla como $(C_5H_{10}O_5)_n$, estando n comprendido entre 1 000 y 5 000. Frecuentemente su peso molecular oscila entre 163 000 y 810 000 g/mol, dependiendo de la forma que haya sido aislada, Wise (1952).

La celobiosa es de particular interés a causa de su relación con la celulosa. La celobiosa, cuando se trata con anhídrido acético y un catalizador apropiado, forma un octoacetato bien cristalizado, en el que los átomos de hidrógeno inicialmente presentes, han sido sustituidos por grupos acetilo. Tratando la celulosa directamente con anhídrido acético y ácido sulfúrico, se obtiene también este mismo octoacetato, lo que ha ayudado a descubrir la estructura de la celulosa que se indica en la figura 2.6.

Cada unidad estructural contiene tres grupos hidroxilo alcohólicos, dos secundarios y uno pri

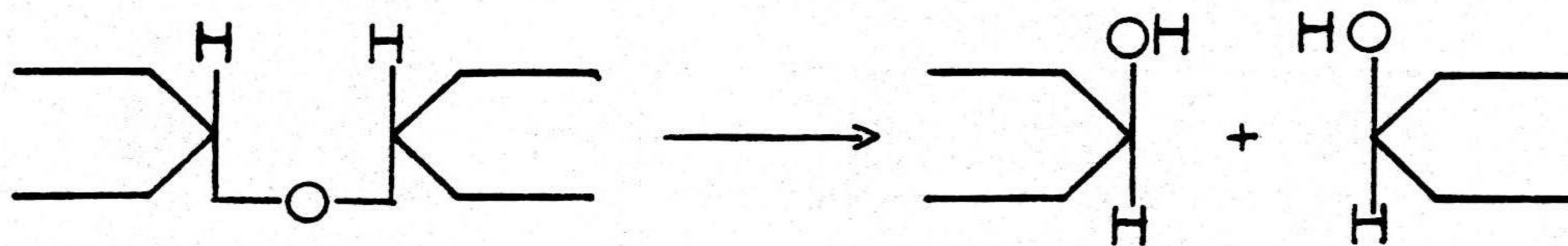
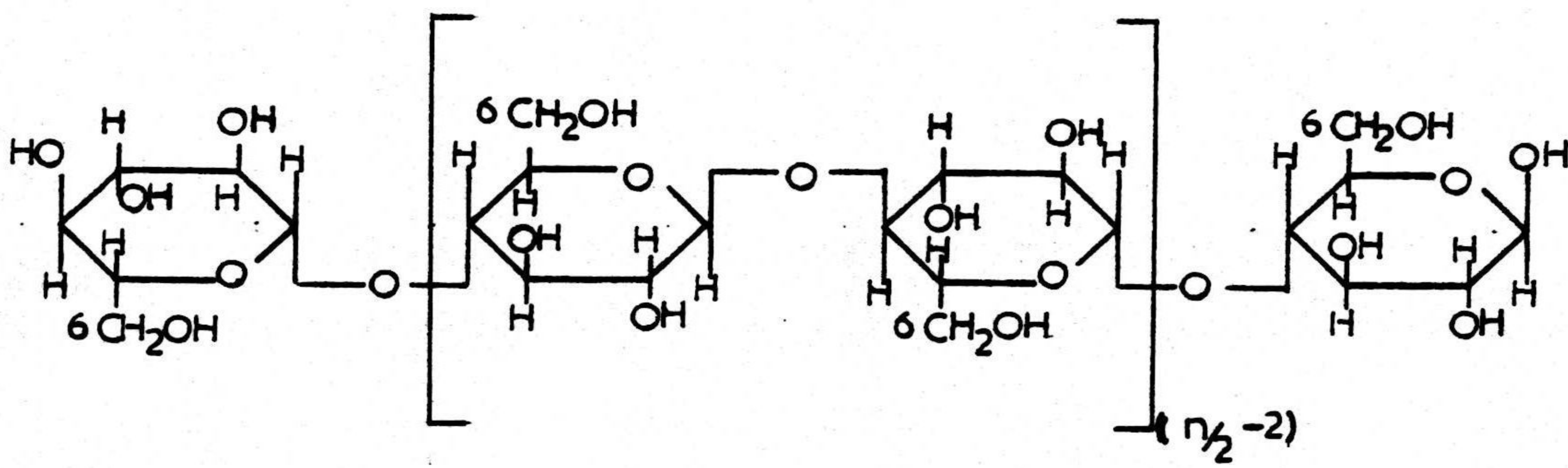


Figura 2.6

mario. Esto se ha demostrado introduciendo grupos metilo en el lugar de los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo y formando una celulosa metilada. Cuando este compuesto se hidroliza aparecen 2,3,6-trimetil-glucosa y muy pequeñas cantidades de 2,3,4,6-tetrametil-glucosa. También se podrían formar pequeñas cantidades de metanol a partir del átomo de carbono del extremo derecho, al perder éste su grupo metoxilo por hidrólisis.

Afortunadamente, la celulosa es relativamente resistente a la oxidación, y las operaciones de blanqueo, adecuadamente controladas, pueden servir para eliminar impurezas que acompañan a la celulosa, sin dañar apreciablemente a ésta. No obstante, la gran cantidad de grupos hidroxilo de la celulosa hace suponer que cierto número de oxidantes, cuando se usan en exceso, pueden dar lugar a un marcado deterioro de la celulosa.

Varios factores controlan la oxidación de la celulosa. Entre ellos cabe destacar la naturaleza del agente oxidante, el pH y la temperatura. De los oxidantes empleados en la industria del papel, tienen marca da importancia el cloro, los hipocloritos, el bióxido de cloro y el peróxido de hidrógeno. Aunque estos compuestos sirven más como agentes de blanqueo que como oxidan tes de la celulosa, siempre que no se usen en exceso ni en condiciones desfavorables de pH y temperatura.

La celulosa, además de ser insoluble en agua fría y caliente, es también insoluble en disolventes orgánicos tales como alcohol, benceno, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono. Es muy poco soluble en disoluciones diluidas de ácidos y álcalis. Por otra parte, es muy soluble en ácido sulfúrico del 72% y en ácido clorhídrico del 44%. Su degradación, aunque importante, es menos notoria en ácido fosfórico del 85%.

Los disolventes característicos de la celulosa son, el hidróxido de cuproamonio $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ conocido como reactivo de Schweizer y la cuprietilén - diamina $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4](\text{OH})_2$, usándose ambos para determinar la viscosidad de las disoluciones de celulosa con la que se estima, también, el grado de polimerización (G P) de la misma. Los hidróxidos cuaternarios de amonio, como el hidróxido de dibencil-dimetil-amonio $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, también disuelven a la celulosa. Todos estos disolventes tienen el problema de su inestabilidad. Sin embargo, el complejo tartrato férrico sódico, $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6)_3\text{Fe}]\text{Na}_6$, disuelto en un exceso de NaOH y tartrato sódico, presenta la ventaja de mantener sus disoluciones de celulosa estables, claras e incoloras, lo que le hace ser un excelente reactivo para determinar viscosidades y, en consecuencia, el GP de la celulosa.

Una propiedad interesante de las fi --

bras de celulosa es el hinchamiento. Esta propiedad aparece aun cuando la celulosa solo está sumergida en agua destilada, volviéndose muy significativa cuando las fibras se tratan con disoluciones de NaOH al 17 o 18%. Este tratamiento con álcali recibe el nombre de "Mercerización" (en honor de Mercer, que lo descubrió) consiguiéndose con este tratamiento, un aumento de resistencia mecánica de las fibras y mayor textura lo que dió lugar a la aparición de las industrias del rayón y la viscosa. Parece ser que el álcali forma una serie de derivados del sodio con la celulosa que le confieren las propiedades mencionadas.

Desde un punto de vista puramente técnico, Champetier (1954), la celulosa suele distinguirse en las llamadas α , β , γ -celulosa, clasificación que es bastante artificial y que corresponde a diferentes valores del grado de polimerización.

Se llama α -celulosa a la fracción de la celulosa total que permanece insoluble en una disolución de NaOH al 17,5% y que se separa por filtración. La β -celulosa es la fracción del total soluble en una disolución de NaOH al 17,5% pero precipitable mediante neutralización con ácido acético y separable por filtración. La γ -celulosa es la que resulta de la diferencia entre el total y la suma de las dos anteriores.

Es fácil deducir, a partir de la definición de los tres tipos de celulosa, que cualquier modificación en el tratamiento de la celulosa con NaOH, puede causar cambios en las cantidades de las tres fracciones y en su composición, Rånby (1951).

El contenido total de celulosa en la madera recibe el nombre de holocelulosa o, más general, de carbohidratos, que representa la suma de celulosa y otros polisacáridos que reciben el nombre de hemicelulosas. Las hemicelulosas se definen, por tanto, como polisacáridos que acompañan a la celulosa y son solubles en álcalis diluidos y fácilmente hidrolizables por ácidos minerales diluidos.

Esta definición no es totalmente correcta, pues se ha demostrado, Pringheim (1932) que algunos de estos polisacáridos son atacados por los ácidos con la misma facilidad que la celulosa. Tampoco es posible una separación total de las hemicelulosas sin degradar parcialmente la celulosa, Schwalbe (1918).

Hawley y Norman (1932) sugieren dividir las hemicelulosas en dos grupos, que se pueden separar al obtener la celulosa por el método de Cross y Bevan (1880). El primer grupo está compuesto por las sustancias que contienen ácidos urónicos y que quedan en disolución alcalina al obtener la celulosa, recibiendo

el nombre de poliurónidos. El segundo grupo lo constituyen los compuestos que, por estar íntimamente ligados a la celulosa, quedan retenidos por ésta recibiendo el nombre de celulosano.

Las unidades básicas de las cadenas de hemicelulosas son de xilosa, aunque a veces hay cantidades apreciables de manosa, sobre todo en la madera de coníferas. Pueden existir también pequeñas cantidades de glucosa, galactosa y arabinosa.

Las cadenas de hemicelulosas, en ocasiones, están ligeramente ramificadas. En ellas, los grupos ácido urónico están unidos a unidades de xilosa.

Estas fracciones de hemicelulosas con unidades de xilosa y ácido urónico reciben el nombre de xilanos o pentosanos; las que contienen unidades de manosa y glucosa, glucómanos, Wise (1974).

Desde el punto de vista estructural, las hemicelulosas no son cristalinas, a diferencia de la celulosa y, según Merewether (1957), pueden estar unidas químicamente a la lignina. Las hemicelulosas, en resumen, presenta un G.P. de 150 a 180, son amorfas y bastante solubles en disoluciones poco concentradas de NaOH.

La presencia de las hemicelulosas en

la pasta blanqueada presentan ciertas desventajas. Parece ser que son responsables de cierta pérdida de blancura (reversión) durante el almacenamiento, disminuyen la resistencia mecánica del papel y suelen ocasionar problemas en las máquinas formadoras, por atorar las telas filtrantes.

El otro componente importante de la madera es la lignina que se concentra, principalmente, en la zona de la lamela media, cementando las fibras de celulosa y es la responsable de la impermeabilidad y estabilidad dimensional de la madera.

El conocimiento de la estructura y propiedades químicas de la lignina, es importante por varias razones:

- a) para explicar las diferencias en propiedades de la madera entre diferentes especies y aún dentro de las mismas especies.
- b) para mejorar y desarrollar los procesos de obtención de pasta para papel y otros productos.
- c) para una completa utilización de los subpro-- ductos de la misma.

A pesar de la importancia del problema, la estructura de la lignina permanece hoy casi desconocida. Esto se debe a que es un polímero que no puede fa

cilmente escindirse en sus monómeros sin una gran alteración de las unidades estructurales.

En la madera, las ligninas existen como moléculas de polímeros de cadenas ramificadas que pueden constituir una red casi infinita que puede estar combinada químicamente con las hemicelulosas. A la lignina en este estado, se le denomina protolignina.

La lignina puede ser separada del resto de los componentes de la madera, disolviendo los compuestos diferentes a ella. El método más utilizado es el propuesto por Klason en 1908 y que se describe en el apartado de apéndices (T 222 os-74) de la presente memoria. Aunque la hidrólisis y separación de los carbohidratos es completa, la lignina Klason es, en definitiva, una protolignina alterada como lo demuestra por su inercia a la sulfonación con bisulfito, cosa que no ocurre cuando se encuentra, junto a la celulosa, en el tejido vegetal.

Un método desarrollado recientemente ofrece la posibilidad de aislar, con bajos rendimientos, una lignina que puede ser muy similar a la protolignina. Las partículas secas de serrín, previamente extraídas, se trituran en un molino de bolas en presencia de un disolvente orgánico como el dioxano húmedo. La lignina disuelta se purifica y se puede obtener en forma de un polvo

casi blanco. La acción mecánica del molino puede romper las uniones químicas del polímero de lignina y convertir la protolignina en fragmentos más pequeños que son solubles. Es interesante observar que la lignina más difícilmente separable por este procedimiento, es la más rica en carbohidratos de naturaleza hemicelulósica, lo que explica la existencia de uniones químicas entre una parte de las hemicelulosas y las ligninas de la madera.

Por tanto, se puede decir que la lignina es una sustancia aromática y amorfa, que contiene grupos metoxilos, hidroxilos y otros. Parece estar constituida por unidades sustituidas de fenilpropano, tal como se muestra en la figura 2.7

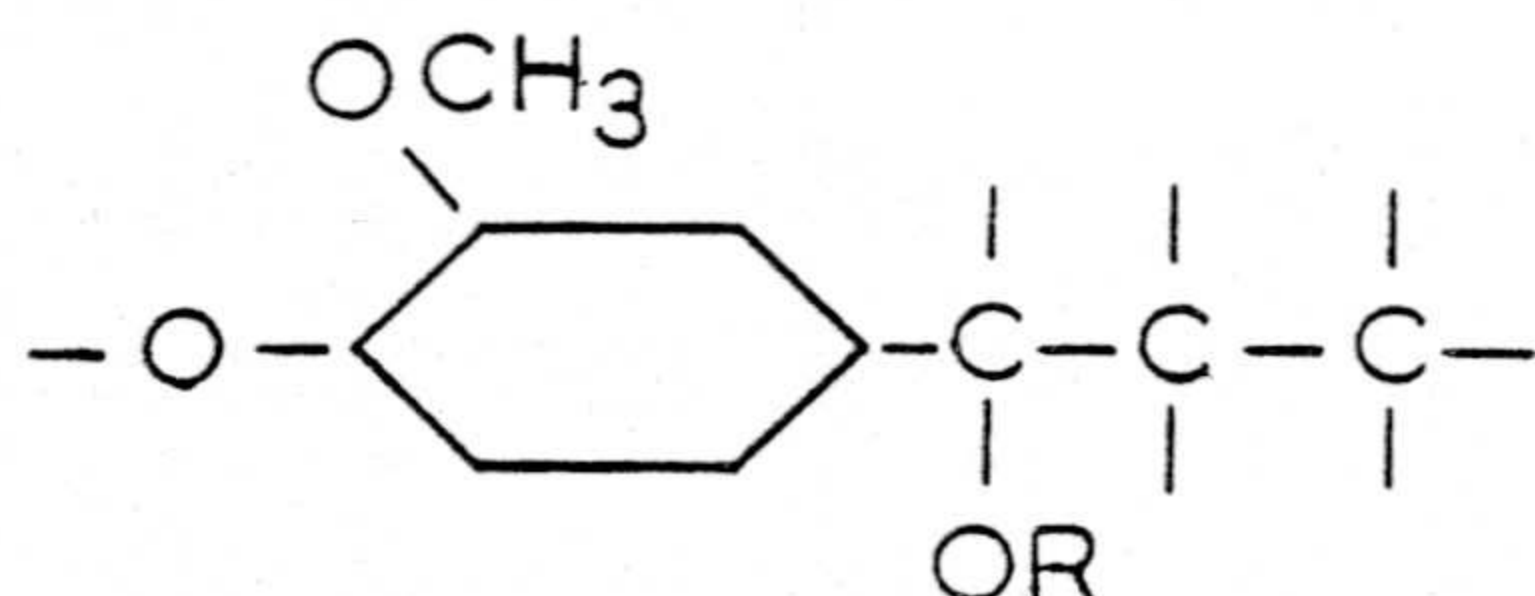


Figura 2.7

El radical R está conectado al carbono α a través de un enlace éter y, a su vez, a un monosacárido o, más probablemente, a un poliurónido.

Las uniones entre las unidades de fenilpropano son, en su mayor parte, de tipo éter; las hay también de tipo C-C aril-alquílicas, C-C aril-arílicas y -- C-C alquil-alquílicas. Estas uniones son resistentes a la hidrólisis.

Por otra parte, conviene indicar que la lignina difiere de unas especies a otras en su composición; así, la procedente de maderas duras difiere de la de coníferas en la presencia de siringilpropano (3,5 dimetoxi 4 hidroxifenilpropano) en adición a unidades de guayacilpropano, Sarkanen (1973).

Los componentes antes descritos, celulosa, hemicelulosas y lignina, en el caso de la madera no se encuentran aislados, sino formando un sistema casi impenetrable. Kleinert (1966) sugiere la existencia de -- enlaces por puentes de hidrógeno entre la lignina y los carbohidratos.

2.2.2 Distribución de los componentes de la madera

El contenido medio de lignina en la madera depende de la especie considerada. Así, para el caso de maderas de coníferas, este valor suele oscilar entre el 25 y el 30% mientras que para las frondosas es, aproximadamente, del 20%.

La lignina se encuentra situada, principalmente, en la lamela media del tejido de xilema presentando una estructura compacta y, en menor proporción, en la pared celular donde presenta una estructura más porosa. En la figura 2.8 se puede observar un corte esquemático de la madera.

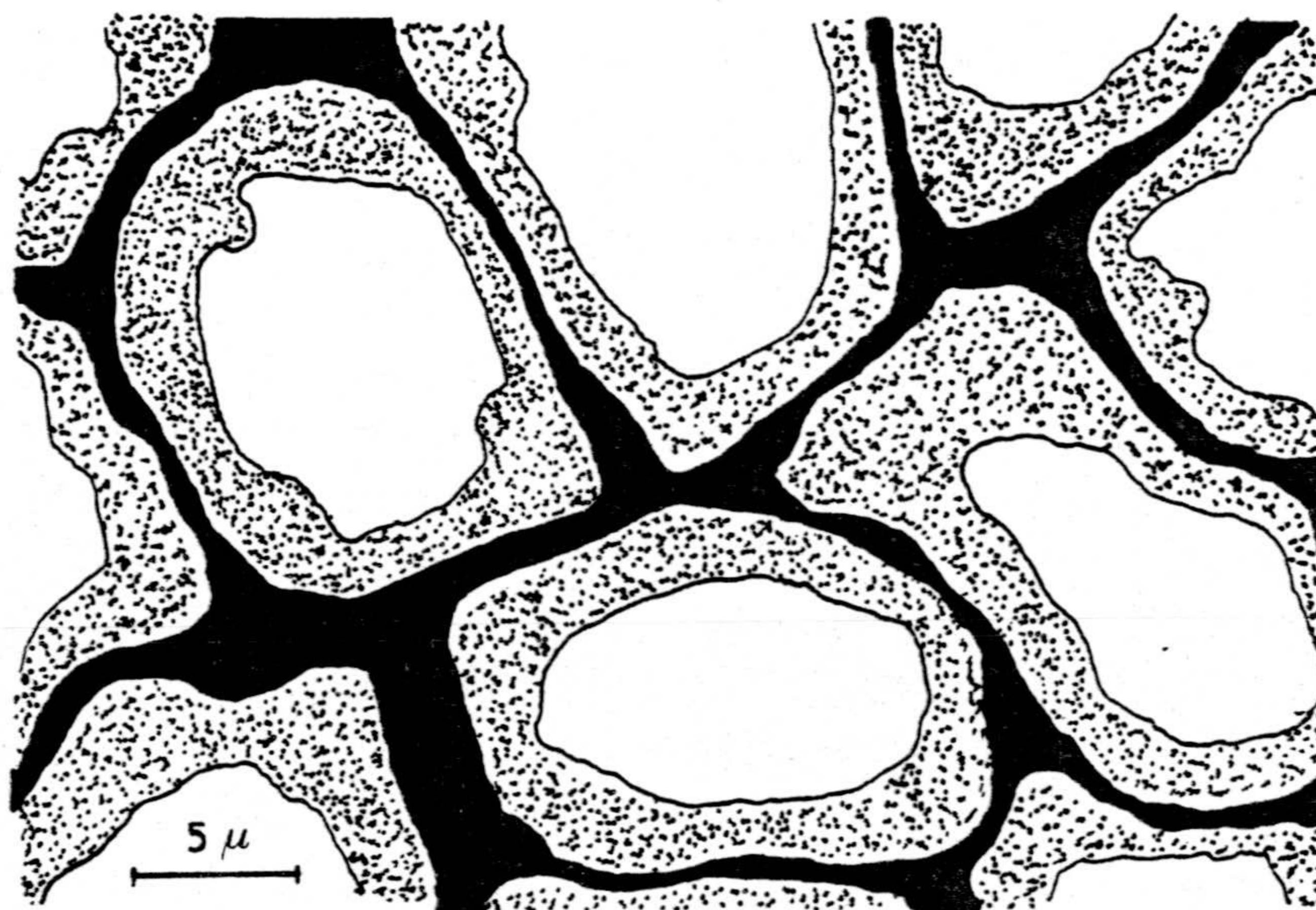


Figura 2.8

Bailey (1936), utilizando una técnica microanalítica, encuentra que la lamela media de las coníferas viene a tener un 72% de lignina y un 14% de pentosanas. Lange (1954), utilizando la técnica basada en la absorción selectiva de la luz ultravioleta por parte de la lignina, encuentra que para las coníferas la pared celular contiene de un 10 a un 20% de lignina y la lamela media de un 60 a un 90%. En el caso de las especies --

frondosas, la concentración de lignina en la pared celular es más baja, siendo mayor en la lamela media, no disponiéndose de datos cuantitativos.

En la figura 2.9 se representa la distribución relativa de lignina en la lamela media y en la pared secundaria, obtenida por Lange, utilizando madera de abeto.

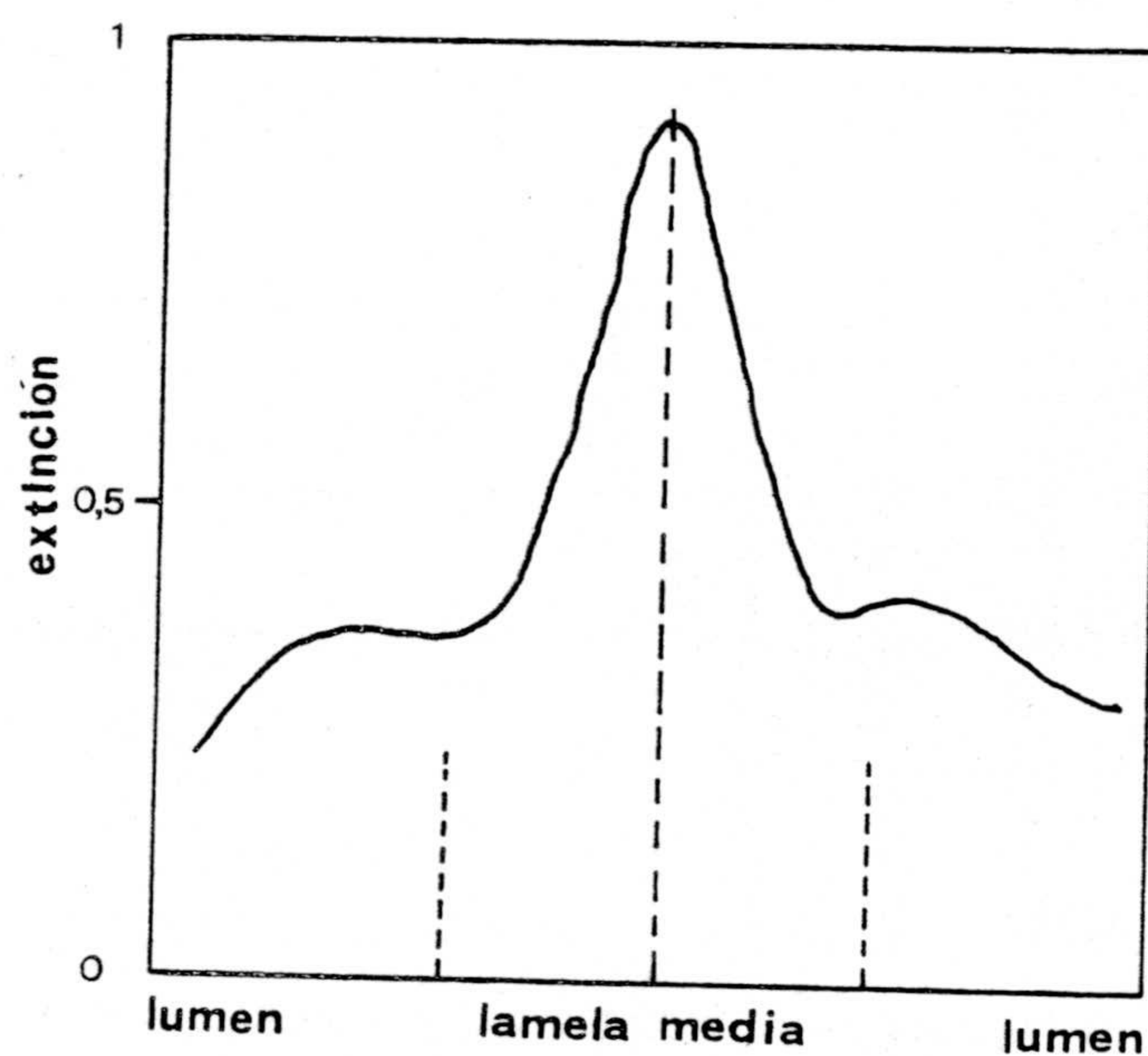


Figura 2.9

En ordenadas se indican los valores de la extinción, a 275 nm, y en abcisas la posición relativa del lumen, la pared celular y la lamela media.

La limitación de este método viene dada por su poder de resolución, aproximadamente $0,5 \mu$, lo que impide conocer el contenido en lignina de la pared

primaria, puesto que el espesor de ésta es de, aproximadamente, 1μ .

En cuanto a la celulosa, no parece que forme parte de la lamela media por lo que se admite que la diferencia a 100 de la suma de lignina y pentosanas es, - principalmente, hemicelulosa que puede estar unida quimicamente a la lignina, Meier (1959).

Por el contrario, la concentración absoluta de lignina en la pared de la fibra decrece desde - la zona externa hacia el lumen, aumentando la concentración relativa de carbohidratos en la misma dirección. De esta forma, la distribución másica absoluta de carbohidratos permanece prácticamente constante a lo largo de la pared de la fibra.

Asunmaa (1955), estudia, mediante técnica microespectrográfica, la distribución de carbohidratos en varias especies de coníferas, tiñéndolos con cloruro de p-fenilbenzol y utilizando fibras que han sido sometidas a diferentes procesos de extracción de carbohidratos (extracción con álcali e hidrólisis). Los resultados obtenidos indican que en dichos procesos se eliminan las hemicelulosas, y una parte pequeña de la celulosa, procedentes de la pared de las fibras y, en menor proporción, del lumen.



Esto hace suponer que las hemicelulosas, aun estando presentes a todo lo largo de la pared celular, alcanzan su máxima concentración en la zona exterior a las fibras.

Otros compuestos, principalmente inorgánicos, tales como sílice y sales minerales se encuentran depositados principalmente en la lamela media, como indican los trabajos realizados por Lange (1958) utilizando técnicas de microincineración.

Las sustancias solubles en agua y las solubles en compuestos orgánicos, tales como azúcares, almidón, grasas, resinas, etc., cuyos métodos de extracción se describen en el apartado de apéndices (T 5 os-73 y T 207 os-74), se encuentran situadas en las células del parénquima y su misión es la de constituir una reserva nutritiva de la planta, a la vez que ejercen una acción protectora contra los agentes externos.

2.2.3 Longitud de las fibras

Por su importancia en la utilidad de la pasta obtenida de la madera, la longitud de la fibra ha sido objeto de amplio estudio en el campo de la tecnología papelera. Su longitud varía entre las diversas especies e, incluso, en las distintas zonas del árbol.

En las maderas de coníferas, su longitud está comprendida entre 3 y 5 mm, mientras que en las especies frondosas oscila entre 1 y 2 mm. En otras especies no arbóreas, utilizadas en la fabricación de pastas, pueden alcanzar longitudes muy superiores; así, en el algodón pueden alcanzar de 12 a 33 mm, en el lino están comprendidas entre 6 y 60 mm y en el cáñamo sus longitudes oscilan entre 5 y 50 mm.

Parece ser que en el caso de las coníferas existe un incremento gradual en la longitud media de la fibra, a partir del anillo inicial hacia afuera, hasta alcanzar una longitud prácticamente constante. En las especies frondosas, esta longitud pasa por un máximo para decrecer conforme se avanza hacia la corteza.

Igualmente, estos estudios han demostrado que existe una variación con la altura del árbol, de tal modo que la longitud media de la fibra aumenta regularmente desde las raíces a la copa, para disminuir en las ramas más jóvenes.

2.2.4 Caracterización de la madera del olivo

De acuerdo con el informe emitido por el Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias (1964), las propiedades morfológicas de las fibras de madera de olivo vienen a estar incluidas entre las carac-

terísticas de la mayor parte de las frondosas.

En la tabla 2.2 se expresan las propiedades morfológicas de las fibras de madera de olivo, obtenidas a partir de un gran número de muestras tratadas durante una hora en frío con licor de Schultz.

El porcentaje de pared expresa la relación entre el espesor de la pared celular y la luz o -- diámetro del lumen.

Tabla 2.2

Longitud de fibra	1,29 mm
Anchura de fibra	0,01 mm
Esbeltez	63,20
Proporción de pared	29,00

El análisis químico de las muestras utilizadas se indica en el apartado 3.6.1 de la presente memoria.

2.3 CINETICA DEL PROCESO KRAFT

Es evidente, que la naturaleza heterogénea de las reacciones que tienen lugar en la cocción -- Kraft complica considerablemente la interpretación de -- los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos, más aún teniendo en cuenta la compleja estructura de la madera.

Como en todo proceso heterogéneo los reactivos químicos deben transferirse desde el seno del licor hasta la superficie de las astillas, difundirse -- desde esta superficie hasta el seno de la madera y -- reaccionar con la lignina, asociada a la celulosa, para provocar su disolución. Posteriormente la lignina disuelta deberá seguir el camino contrario para pasar al seno del licor, Axegar y col (1979).

Sin embargo, el grado de agitación de los digestores es, generalmente, grande para que los procesos de transferencia de materia, externa a las astillas no influya sobre la velocidad global del proceso. Por otra parte, estudios topoquímicos de la deslignificación Kraft, con varias especies de madera, realizados por Procter, Yean y Goring (1967) han puesto de manifiesto que no se observan gradientes de concentración de lignina ni en la lamela media ni en la pared secundaria.

Este resultado indica que la difusión interna tampoco influye en la velocidad global del proceso. A la misma conclusión puede llegarse considerando que las altas energías de activación aparentes, normalmente encontradas en la bibliografía, sugieren que el proceso está controlado por las etapas químicas más que por las etapas físicas de transferencia.

Admitiendo estas hipótesis, la reacción podría considerarse pseudo-homogénea y en principio puede proponerse la siguiente ecuación cinética general:

$$- \frac{dL}{dt} = k L^n C^m \quad (1)$$

donde C representa la concentración de reactivos químicos en el licor.

Los primeros trabajos de investigación publicados sobre la cinética del proceso Kraft son debidos a Hägglund y Hedlund (1932 a y b), que estudian la velocidad de deslignificación de madera de pino, en el intervalo de 150 a 170°C y de 0 a 31% de sulfidez, manteniendo constante la relación en peso entre los reactivos químicos del licor y la madera seca, y utilizando una relación licor-madera de 6:1.

Es interesante destacar que en las cocciones alcalinas (en ausencia de SNa_2 , sulfidez 0) la

velocidad de deslignificación se ajusta bien a una cinética de primer orden con respecto a la lignina, pero no ocurre lo mismo en las cocciones Kraft.

El mismo resultado obtienen Larocque y Mass (1941) para las cocciones alcalinas, variando la naturaleza del disolvente y del hidróxido utilizado.

Sin embargo, aunque estos dos trabajos clásicos no indican, en absoluto, que la cinética de la cocción Kraft sea de primer orden con respecto a la lignina, muchos autores posteriores han dado por supuesta esta hipótesis, en algunos casos haciendo referencia a los dos trabajos citados. Quizás la razón fundamental reside en la mayor sencillez de un modelo de primer orden y en la necesidad de desarrollar expresiones cuantitativas, aproximadas, para el control de los digestores.

En esta línea cabe destacar el trabajo de Vroom (1957) que propone un método para combinar los efectos de la temperatura y del tiempo en la cocción Kraft, basado en la hipótesis de primer orden y utilizando la energía de activación aparente determinada por Larocque y Mass para las cocciones alcalinas. Este autor define el factor H por la expresión:

$$H = \int_0^t \exp \left(43,2 - \frac{16\,113}{T} \right) dt \quad (2)$$

de manera que las características de la pasta obtenida será equivalente, para diferentes cocciones, si les corresponde el mismo valor de H, aunque hayan sido realizadas a tiempos y temperaturas diferentes. Este factor, por su comodidad, ha sido ampliamente aceptado en la tecnología papelera.

Sin embargo, el proceso de disolución de la lignina en la cocción Kraft debe ser considerablemente más complejo, como indican con claridad los trabajos cinéticos posteriores publicados.

Así, para mantener el primer orden con respecto a la lignina se ha propuesto introducir el concepto de una lignina residual, difícilmente removible, que determinaría sustituir en la ecuación (1) el valor de L por $(L-L_r)$, Carroll (1960); o suponer varias etapas de deslignificación sucesivas, cada una de ellas de primer orden. Así, por ejemplo:

a) Etapa de extracción de lignina, al observarse que las primeras fracciones de lignina se eliminan a gran velocidad y, prácticamente, sin consumo de reactivos químicos.

b) Deslignificación másica, que corresponde a la fracción más importante de lignina eliminada.

c) Deslignificación residual, que corresponde a las últimas fracciones de lignina muy difícilmente eli-

minables.

En este sentido pueden citarse los trabajos y las revisiones de Kleinert(1966), Kleppe (1970), Kerr (1970b,1976a), Chari (1973) y otros.

Modelos cinéticos más complejos han sido propuestos por varios autores, con el fin de representar la influencia del contenido en lignina sobre la velocidad de deslignificación, entre los que cabe citar -- Capart, Cardinal y Gelus, (1976) que para interpretar los datos experimentales de Aurell y Hartler (1965), proponen un modelo en dos etapas: en la primera, el álcali -- reacciona con la lignina "a" para dar la lignina "b" sin que ocurra deslignificación, y en la segunda, la lignina "b" pasa a la disolución por nueva reacción con el álcali.

Los modelos basados en más de un tipo de lignina se justifican a partir de los estudios topográficos, ya que la lignina que forma parte de la lamela média y la que forma parte de la pared secundaria tienen muy diferentes grados de impregnación por microfibrillas de celulosa.

Por otra parte, es evidente, que la naturaleza química de la lignina y, por tanto, la especie de madera utilizada influya de manera importante sobre

la velocidad de deslignificación, como han puesto de manifiesto Chang y Sarkanen (1973).

Las mismas dificultades se presentan en cuanto a la influencia de los reactivos químicos del licor sobre la cinética de la deslignificación. La primera, consiste en determinar el efecto de los dos componentes del licor, el álcali y el sulfuro, si bien en muchos trabajos cinéticos se suelen utilizar altas relaciones licor-madera con objeto de asegurar que la composición del licor permanezca prácticamente constante. En general, se suele admitir que el sulfuro actúa de manera catalítica modificando la constante cinética, aunque en muchos casos su concentración aparece explícitamente en las ecuaciones cinéticas propuestas.

Wilder y Daleski (1964-65) estudian la influencia de la concentración de los reactivos químicos del licor en la deslignificación alcalina y Kraft - proponiendo ecuaciones del tipo:

$$- \frac{dL}{dt} = k_1 (\text{OH}^-) L \quad (3)$$

$$- \frac{dL}{dt} = [k_1 (\text{OH}^-) + k_2 (\text{S}^-)^n] L \quad (4)$$

para la primera y la segunda, respectivamente, en las que como se ve se admite primer orden con respecto a la lignina, primer orden con respecto a (OH^-) y que el (S^-) ac

tua de forma paralela disolviendo la lignina con una -
reacción de orden n con respecto al sulfuro. El valor de
n encontrado por estos autores para la madera de pino -
fué de 0,687.

Sin embargo, los autores citados, seña -
lan que las ecuaciones anteriores no son aplicables en
los primeros momentos de la deslignificación, hasta que
se ha eliminado, aproximadamente, un 25% de la lignina to
tal; limitación necesaria, probablemente, para mantener el
primer orden con respecto a la lignina.

Para la deslignificación principal -
Kleppe (1970) en su revisión sobre la cinética del pro-
ceso Kraft, propone la ecuación:

$$-\frac{dL}{dt} = k_1 L (OH^-) + k_2 L (OH^-)^a (SH^-)^b \quad (5)$$

donde tambien se mantiene el primer orden con respecto
a la lignina, el primer orden con respecto al (OH^-) en -
la deslignificación alcalina, pero órdenes variables pa-
ra los reactivos químicos que contribuyen a la desligni
ficación en el proceso Kraft.

Teder y col. (1973-74) estudian experi-
mentalmente la influencia de la composición química del
licor sobre la velocidad de deslignificación principal
de madera de pino y abedul, proponiendo ecuaciones de la

forma:

$$-\frac{dL}{dt} = [k_1 + k_2 (SH_2)^a] (OH^-)^b (L - L_f) \quad (6)$$

en la que como se ve es necesario introducir la lignina residual para mantener el primer orden con respecto a la misma, siendo los órdenes con respecto a OH^- y S^- distintos a la unidad. Los valores de los exponentes a y b obtenidos por estos autores, para las dos maderas utilizadas, están próximos a 0,5.

Desde un punto de vista empírico, la composición del licor suele expresarse utilizando los conceptos de álcali activo, álcali efectivo y sulfidez, ya definidos en el apartado 2.1 de esta memoria. Se han publicado gran número de experiencias que tienen en cuenta la influencia de la composición química del licor sobre la velocidad de deslignificación a través de estas variables, Kleinert (1966), Hatton (1972-73), Kerr (1976a y b), etc.. En general, suele aceptarse que la sulfidez apenas influye, en el intervalo del 15 al 35%, sobre el contenido en lignina de la pasta obtenida.

Una aproximación diferente al problema de tener en cuenta, simultáneamente, la influencia de la concentración de lignina y la composición química del licor sobre la velocidad de deslignificación, ha sido propuesta por Kerr (1970-76a, b y c). Este autor encuen--

tra una relación lineal entre la concentración de álcali efectivo y el contenido en lignina, para cada etapa de la deslignificación.

$$(A.E.) = a_2 L + b_2 \quad (7)$$

con lo que suponiendo primer grado con respecto a la lignina y al álcali efectivo, la ecuación (1) quedaría:

$$- \frac{dL}{dt} = k L (a_2 L + b_2) \quad (8)$$

que por integración conduce a:

$$\left[\frac{1}{b_2} \ln \frac{L}{L + \frac{b_2}{a_2}} \right]_{L_f}^{L_i} = a_3 H + a_4 \quad (9)$$

siendo b_2 una función lineal de la concentración inicial del álcali efectivo

$$b_2 = a_5 C_i + a_6 \quad (10)$$

La ecuación (9) propuesta por este autor, engloba los efectos del tiempo y de la temperatura en el factor H de Vroom.

Analizados ya los dos factores que aparecen en la ecuación (1), queda por analizar la constan-

te cinética, en la que las divergencias entre los diferentes autores son también muy notables, no solo para las cocciones Kraft sino también para la cocción alcalina en la que, como se ha indicado, el primer orden con respecto a la lignina parece cumplirse aceptablemente. En efecto, si Vroom define su factor H utilizando la energía de activación aparente de Larocque y Mass de 32 000 cal/mol-g, a partir de los datos de Hägglund y Hedlund que se indican en la figura 2.10, para sus experimentos en ausencia de sulfuro, se obtienen unos valores de la constante cinética de primer orden que se ajustan bien a la ecuación:

$$k = 1,96 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{21\,000}{T}\right) \quad r^2 = 0,986 \quad (11)$$

lo que indicaría una energía de activación aparente de 41 000 cal/mol-g .

Por otra parte, Wilder y Daleski (1964), utilizando madera de pino, obtienen una energía de activación aparente de 34 200 cal/mol-g para k_1 y 27 800 cal/mol-g para k_2 , ecuación (4); Kleinert (1966) propone una energía de activación aparente de 32 000 cal/mol-g para la deslignificación principal y 21 500 cal/mol-g para la residual; Elton (1963) observa una energía de activación aparente de 22 000 cal/mol-g para la deslignificación principal y 34 000 cal/mol-g para la residual; Walters (1960) aporta una energía de activación principal de

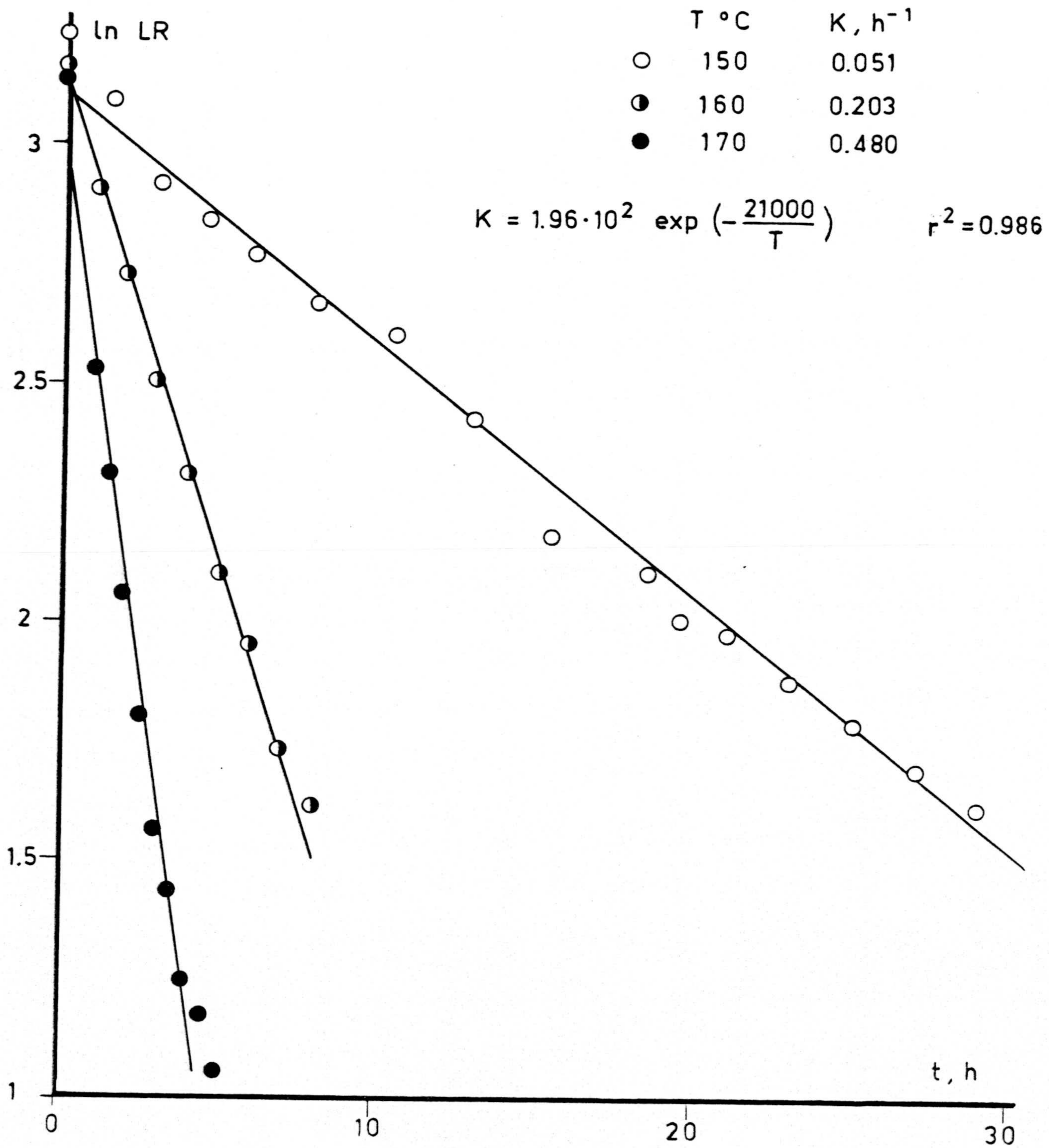


FIG 2.10

36 000 cal/mol-g y una energía de activación residual de 29 200 cal/mol-g.

El análisis de los resultados publicados parece indicar que la energía aparente de la constante cinética depende, de manera importante, de la naturaleza del material celulósico utilizado, así Basu(1974) al estudiar la cinética de deslignificación del bagazo, paja de arroz y bambú obtiene los valores de 9330,4 830 y 17 630 cal/mol-g, respectivamente, para la energía de activación aparente.

La facilidad de manejo del factor H introducido por Vroom, ha llevado a algunos autores a tratar de generalizar este concepto incluyendo la composición química del licor mediante expresiones de carácter puramente empírico. Dado el carácter esencialmente aplicado de estos intentos, lo que se pretende es relacionar las dos variables más importantes del resultado de la cocción: rendimiento en pasta y contenido en lignina (o su equivalente, índice Kappa), con las variables de operación, tiempo y temperatura, y el álcali activo o el álcali efectivo.

Así, Hatton (1972-73) propone las ecuaciones:

$$R = 75 \left(\frac{A.A.}{10} \right)^{-a} t^7 \tau^{0,4} \quad (12)$$

y

$$R = A - B [(1g H)(A.E.)^n] \quad (13)$$

que relaciona el rendimiento en pasta con la temperatura y el tiempo de cocción (o su equivalente, el factor H) y la composición química del licor, expresada por el álcali activo o el álcali efectivo, respectivamente.

Edwards y Norberg (1973) introducen el factor τ para expresar la eficacia de la cocción.

$$\tau = \left[\frac{S}{2-S} \right] \left[\frac{(A.E.)}{L:W} \right]^2 H \quad (14)$$

como puede verse, en este factor intervienen todas las variables de la cocción: el factor H, para tener en cuenta el efecto del tiempo y la temperatura, el álcali efectivo y la sulfidez, que definen perfectamente la composición del licor y la relación licor-madera.

Rahkonen (1967), de manera análoga, relaciona el índice Kappa de la pasta obtenida con el factor H y el álcali activo, mediante la ecuación empírica:

$$K = k_0 - k_1(A.A.) + k_2(A.A.)^2 - k_3H + k_4(A.A.)H \quad (15)$$

donde k_0, k_1, k_2, k_3 y k_4 son constantes.

En este mismo sentido, Lopez-Ruiz (1980) correlaciona, de forma totalmente empírica, el índice Kappa, la viscosidad de la pasta y el rendimiento en pasta con las variables de operación tiempo, temperatura, álcali activo, sulfidez y relación licor-madera, obteniendo ecuaciones cuyos coeficientes de correlación son más bien pobres.

2.4. OBJETO DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Es evidente, del estudio realizado en el apartado anterior, que la cinética del proceso de deslignificación en las cocciones Kraft, dista mucho de ser perfectamente conocida. Por otra parte, la necesidad de asegurar unas características constantes de la pasta obtenida, determina que se requieran ecuaciones cinéticas para el control y automatización del proceso; sin lugar a duda, esta última razón es la que motiva, principalmente, la mayor parte de los trabajos realizados.

Otra tendencia actual, provocada por la necesidad de proteger y conservar el medio ambiente, es la de tratar de utilizar todo tipo de residuos celulósicos como materia prima para la obtención de pasta para papel.

Por estas razones, se consideró interesante el estudio de la cinética del proceso Kraft aplicado al ramón de poda del olivo, residuo agrícola muy abundante en nuestra región. De esta manera, al mismo tiempo que se utilizaba una materia prima de carácter local, que plantea un problema de eliminación, se trataba de profundizar en la cinética de un proceso ampliamente utilizado comercialmente y, a pesar de ello, prácticamente desconocida .

En este primer trabajo el objetivo se centró, fundamentalmente, en el efecto de las variables tiempo y temperatura de cocción, para lo cual se programó un plan de trabajo en las siguientes tres etapas:

- a) Puesta a punto de los métodos de análisis y de las técnicas normalizadas que permiten caracterizar la madera, el licor y la pasta obtenida.
- b) Una primera serie de experimentos para analizar la influencia de la composición del licor que permitiera seleccionar la composición del mismo más idónea, para el estudio de la influencia de las dos variables indicadas.
- c) Un programa más amplio de experimentos, para estudiar la influencia de la temperatura y del tiempo de cocción, de manera que la composición química del licor pudiera considerarse prácticamente constante, para lo cual se utilizó una elevada relación licor-madera. Además, que en cada cocción se pudiera determinar, con la mayor precisión posible, los perfiles tiempo y temperatura.

3.- TECNICA EXPERIMENTAL

3.1 PRODUCTOS UTILIZADOS

Tanto en la preparación de las lejías blancas como en los análisis químicos se han utilizado los siguientes reactivos químicos, todos ellos de calidad para análisis .

<u>REACTIVOS</u>	<u>MARCA</u>
$\text{SNa}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba
Na OH	Panreac
SO_4H_2 96%	Carlo Erba
$\text{CH}_3\text{-COOH}$ glacial	Probus
ClH 37%	Probus
$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Probus
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	Probus
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ 96°	Probus
C_6H_6	Probus
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$	Panreac
$(\text{ClO})_2\text{Ca}$	Panreac
MnO_4K	Carlo Erba
$\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Merck

CO_3HNa	Panreac
IK	Panreac
$\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Panreac
HCHO 40%	Panreac
MgO	Merck

3.2. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

Para las cocciones realizadas a presión atmosférica (experimentos $A_1 - A_{39}$) se han utilizado matraces de tres bocas de 2 000 ml de capacidad, provistos de termómetro, agitación mecánica y condensador de reflujo. La calefacción se suministra mediante mantas eléctricas termorregulables.

Las cocciones correspondientes a los experimentos B, se efectuaron en un autoclave de esterilización, calentado eléctricamente, y con una presión de timbre de 2,5 atm. Las muestras, junto con el licor de cocción, se disponían en matraces Erlenmeyer de 2 000 ml de capacidad que se colocaban en el fondo del autoclave y, por tanto, sin agitación mecánica.

Para los experimentos C, cocciones efectuadas a temperatura igual o superior a 120°C, se ha utilizado como lejiadora un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 2 000 ml de capacidad, provisto de calefacción externa mediante resistencias eléctricas, agitación mecánica y regulación de temperatura y presión. Tal como se describe en la figura 3.1.

El reactor consta de un cuerpo cilíndrico de 1,5 cm de espesor de pared, sobre el que se a--

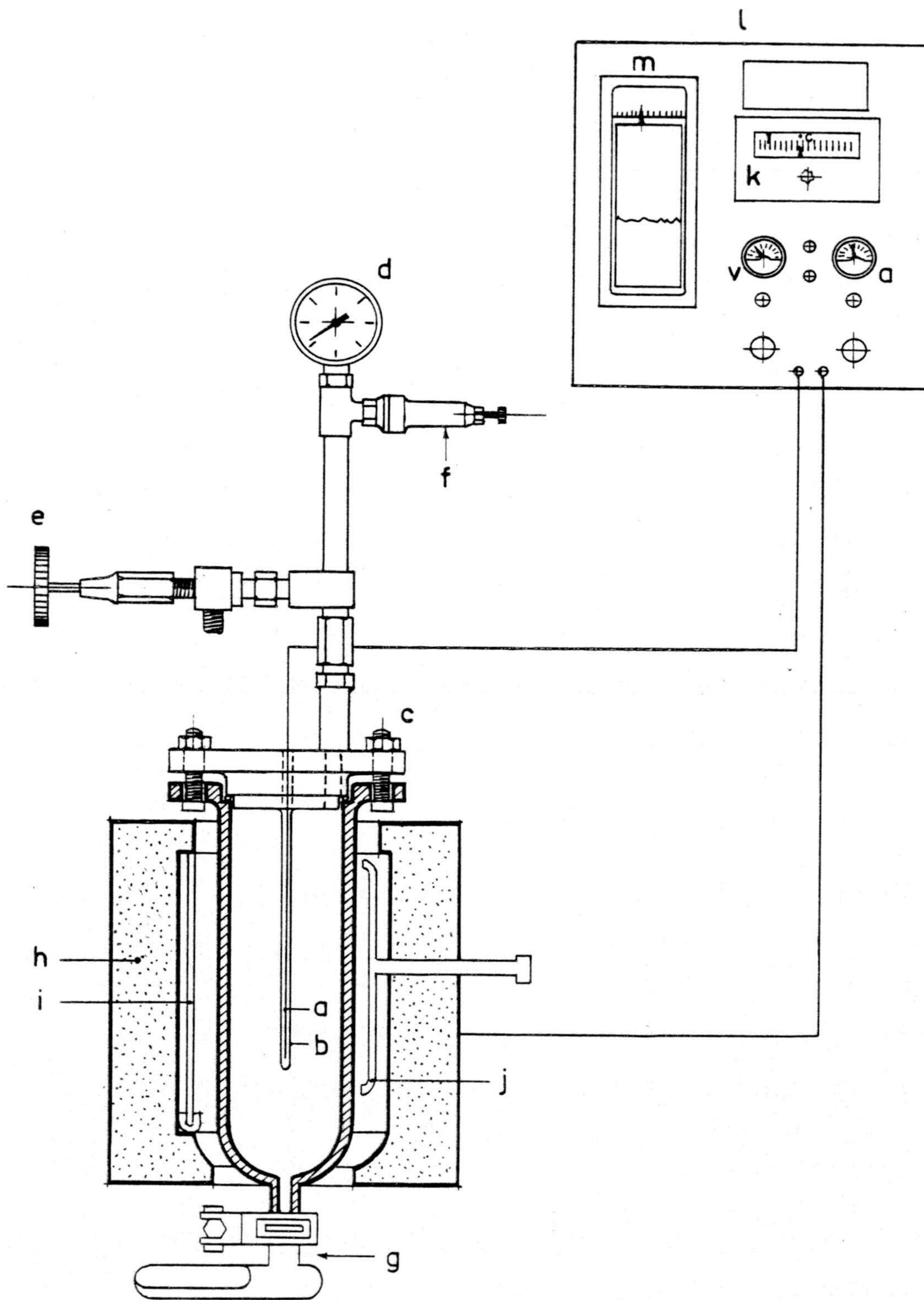


FIG 3.1

sienta una tapa circular provista de una junta de teflón que garantiza la hermeticidad. La tapa lleva una funda del mismo material (a), que penetra en el interior del contenido del reactor y donde se aloja el termopar para el control de la temperatura (b).

El cierre del reactor se obtiene mediante cuatro tornillos pasantes (c) de 3 cm de diámetro. Un orificio practicado en la tapa comunica el interior del reactor con el manómetro (d) y con una válvula (e) que se utiliza para desgasificar o aliviar la presión, si fuera necesario. Una válvula de seguridad (f) colocada junto al manómetro y timbrada para una presión de 15 atm, completa el dispositivo de control de la presión.

Todo el sistema se hace rotar mediante un motor eléctrico, provisto de un mecanismo de reducción y transmisión mediante cadena hasta el engranaje (g) situado en la base del cilindro. Con la rotación se asegura el doble objetivo de conseguir una mezcla perfecta, a la vez que homogeneizar la temperatura.

El enfriamiento rápido del cilindro se lleva a cabo mediante aire comprimido, a una presión de 6 atm, que se proyecta sobre las caras externas del cilindro.

El sistema de calefacción está constituido por una camisa (h), que rodea al cuerpo del reactor, en cuyo interior están alojadas 10 resistencias eléctricas (i) que disipan unos 4 000 w y conectadas al sistema de control y regulación de temperatura. Un tubo (j) atraviesa la camisa calefactora y es el encargado de conducir el aire de enfriamiento, a través de cuatro orificios practicados en su extremo.

Para el control y regulación de la temperatura se dispone de un termopar, alojado en el interior de la funda de la tapa, cuya señal se transmite al panel de regulación y control. Este sistema conecta o desconecta las resistencias de calefacción en función de la temperatura prefijada. Los valores, en cada instante, de la temperatura se siguen mediante un termómetro de aguja móvil (k) situado en el panel de instrumentación (l).

Las lecturas de presión pueden hacerse directamente en el manómetro o registrarse en el panel de control (m), mediante un dispositivo piezoeléctrico alojado en el manómetro.

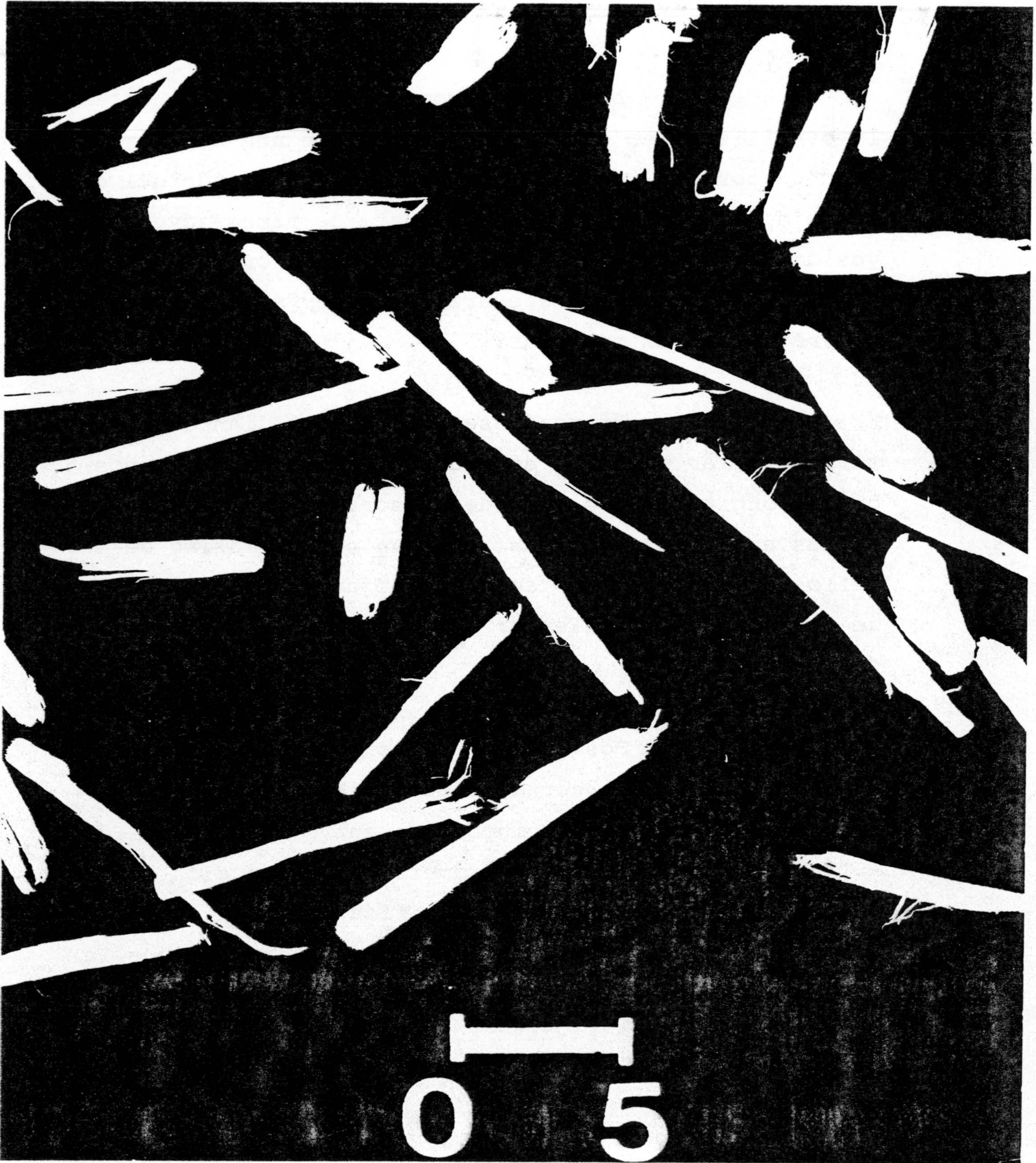
3.3 PREPARACION Y ACONDICIONAMIENTO DE LA MADERA

La madera procedente de la poda del olivo, utilizada en este trabajo, contiene una baja proporción de corteza (entre el 1 y el 3%, dependiendo del diámetro de la rama) dado que se trata de ramas jóvenes cuyos diámetros oscilan entre 3 y 10 cm. Por esta razón, no se ha considerado necesario proceder a un descortezado previo de las muestras.

En una fase inicial, y mediante una astilladora, las muestras se reducen a un tamaño de unos 5 cm de longitud y 3 ó 4 mm de grosor. En una segunda fase, las astillas obtenidas se pasan por un molino de martillos, provisto de un tamiz, que deja pasar las astillas de tamaño igual o inferior a 2 cm de largo y 2 ó 3 mm de grosor.

Posteriormente es sometida a un proceso de clasificación por tamizado, utilizando para las -- cocciones la fracción comprendida entre 12 y 20 mallas ASTM (1,7 mm y 0,9 mm de diámetro). La fracción comprendida entre 40 y 60 mallas se utiliza para efectuar los análisis que se especifican en el apartado 3.6.1 de la presente memoria. En la siguiente microfotografía (escala 1:7) se observa la distribución de tamaños de las astillas después de sometidas al proceso de clasificación

por tamizado.



3.4 PREPARACION DEL LICOR DE COCCION (LEJIA BLANCA)

En el proceso Kraft, la lejía blanca de cocción está constituida por una disolución de NaOH y SNa_2 , en concentraciones variables, tal como se ha visto en la introducción de la presente memoria.

Para preparar el licor de cocción con las concentraciones exactas de NaOH y SNa_2 predeterminadas, se disuelven ambos reactivos independientemente y se valoran con una disolución de ClH 0,5 N, que ha sido previamente contrastada, siguiendo el método potenciométrico descrito en el apartado 3.6.2 .

Conocida la concentración exacta de ambas disoluciones, se toma el volumen necesario de cada una para conseguir la concentración final deseada, se mezclan y se enrasa hasta el volumen final. En todos los experimentos realizados, se han utilizado 900 ml de lejía blanca, lo que equivale a una relación licor-madera (volumen-masa) de 9:1 . Esta forma de expresar la concentración relativa de lejía y madera, es usual en todos los procesos de cocción denominándola, también, consistencia o relación de baño.

En la tabla 3.1 se expresan las concen

TABLA 3.1

CONCENTRACIONES INICIALES DE REACTIVOS

EXPERIMENTO	NaOH	SNa ₂	NaOH	SNa ₂	NaOH	SNa ₂
	% s.m.s.	% s.m.s.	g/1	g/1	g Na ₂ O/1	g Na ₂ O/1
A ₁ - A ₆	30	0,00	33,33	0,00	25,83	0,00
A ₇ - A ₁₂	30	3,24	33,33	3,61	25,83	2,87
A ₁₃ - A ₁₈	30	9,02	33,33	8,13	25,83	6,46
A ₁₉ - A ₂₄	30	17,97	33,33	16,18	25,83	12,86
A ₃₁ - A ₃₃	5	0,00	5,56	0,00	4,31	0,00
A ₃₄ - A ₃₉	40	0,00	44,44	0,00	34,44	0,00
B ₁ - B ₆	30	17,97	33,33	16,18	25,83	12,86
C ₁ - C ₃₁	30	9,75	33,33	10,83	25,83	8,61

TABLA 3.1 (cont.)

CONCENTRACIONES INICIALES DE REACTIVOS

EXPERIMENTO	S %	(A.A.) g Na ₂ O/l	(A.E.) g Na ₂ O/l
A ₁ - A ₆	0,00	25,83	25,83
A ₇ - A ₁₂	10,00	28,70	27,27
A ₁₃ - A ₁₈	20,00	32,29	29,06
A ₁₉ - A ₂₄	30,00	38,69	32,26
A ₃₁ - A ₃₃	0,00	4,31	4,31
A ₃₄ - A ₃₉	0,00	34,44	34,44
B ₁ - B ₆	30,00	38,69	32,26
C ₁ - C ₃₁	25,00	34,44	30,13

traciones iniciales de los reactivos para los experimentos realizados en el presente trabajo, expresados en % referido a madera seca, en g/l de disolución y en las -- formas usuales de expresar la concentración en el proceso Kraft, definidas en el apartado 2.1.3.3 de esta memoria.

3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental seguido se puede dividir en las tres etapas siguientes :

3.5.1. Etapa de cocción

En todos los experimentos llevados a cabo en esta investigación, se han utilizado 100 g de madera previamente acondicionada. De esta forma, se consigue mantener una relación licor-madera relativamente alta, a la vez que, el peso de pasta seca obtenida representa el rendimiento expresado en %.

Para los experimentos de la serie A, realizados a la presión atmosférica, la muestra se introduce en el reactor de vidrio, que ya contiene al licor de cocción calentado a unos 70°C. Se coloca el condensador y se pone la agitación en marcha, anotando la temperatura.

Concluido el tiempo de cocción prefijado, se separa por filtración la pasta obtenida de la lejía negra. La pasta se somete al proceso de lavado y secado.

Los experimentos B, llevados a cabo a



120°C en un autoclave, se realizan colocando las muestras y el licor de cocción en matraces Erlenmeyer de 2 000 ml de capacidad e introduciendolos en el autoclave, el cual ha sido previamente calentado a unos 70°C. Se cierra la tapa y se comienza a anotar el tiempo a partir del momento en que se alcanza la temperatura de palier.

Concluida la cocción, se deja aliviar lentamente la presión del autoclave, hasta alcanzar de nuevo unos 70°C, momento en el que se abre la tapa, se sacan las muestras, se filtran y se pasan a la etapa de lavado.

Para el caso de los experimentos C, las muestras de madera se introducen en la lejiadora junto con 900 ml del licor de cocción. Se cierra la tapa del reactor y se anota la temperatura inicial, a la vez que se conectan las resistencias eléctricas de calefacción y el mecanismo de agitación. Con el fin de facilitar la salida del aire del interior del reactor, se mantiene abierta la válvula de escape hasta el principio de la ebullición (98°C, aproximadamente).

Con intervalos regulares de tiempo o temperatura, se van anotando las lecturas del termómetro o del cronómetro. Al alcanzar la temperatura de 120°C se abre la válvula de escape para efectuar la desgasifi

cación. De esta forma, el aire ocluido en la madera y di suelto en el licor se elimina, favoreciendo la penetrá ción de los reactivos en el seno de la madera. Esta vál vula se cierra cuando comienza a salir vapor. La opera ción de desgasificado es absolutamente necesaria en los procesos industriales, donde es frecuente el control por medio de la presión, a la vez que evita trabajar a pre siones más altas de las necesarias. Posteriormente, se continúa la calefacción hasta alcanzar la temperatura de cocción deseada o temperatura de palier.

La subida de temperatura ha de ser gra dual con una duración mínima, entre la temperatura ini cial y final, de 60 a 70 min, ya que si la subida se hace rápidamente se produce una debil penetración del licor de cocción en las astillas, lo que favorece la presencia de incocidos en la pasta.

Una vez alcanzada la temperatura de pa lier, se mantiene en élla, mediante la termorregulación del aparato, el tiempo previsto para la cocción. Conclui do este tiempo, se desconectan las resistencias calefactoras, se abre la válvula del aire a presión para que re frigere las paredes externas del cilindro, manteniendo la agitación y anotando, a intervalos regulares, los valo res de tiempo y temperatura.

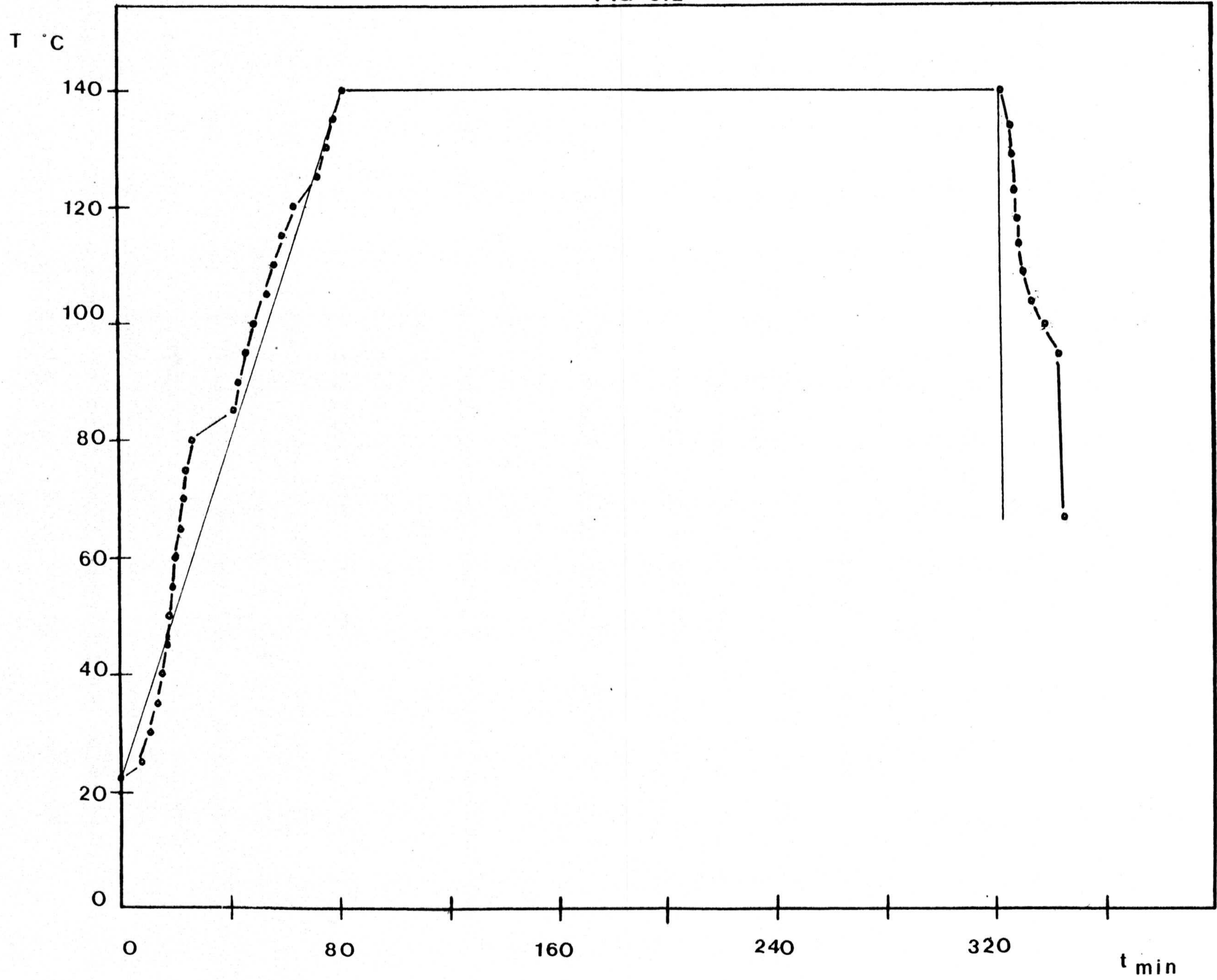
Una vez alcanzada una temperatura -- próxima a los 90°C, se abre la lejiadora y se extrae su contenido. Se separa una muestra de las lejías negras - para su análisis y la pasta se somete a las operaciones de filtración y lavado.

En un ciclo teórico de cocción, se observan tres zonas perfectamente definidas, como se indica en la figura 3.2 .

La primera de ellas o etapa de calentamiento, en que la temperatura sube linealmente hasta la de cocción o palier; la segunda etapa, de temperatura -- constante, o tiempo real de cocción cuya duración será - la establecida para cada experimento; la tercera de ellas o etapa de enfriamiento, ha de ser lo más rápida posible consiguiendo este brusco descenso de la temperatura mediante la aplicación de un foco frío, externo o interno, y abriendo la válvula de escape.

Un ciclo real difiere en algunos aspectos de éste teórico. En la primera etapa es difícil conseguir un aumento lineal de la temperatura, debido a la existencia de tiempos de maniobra y a la inercia al calentamiento por parte del aparato. A esta desviación -- también contribuye la operación de desgasificado. Igualmente ocurre en la etapa tercera, donde la inercia de la calefacción impide hacer descender bruscamente la tempe

FIG 3.2



ratura.

Por otra parte, si interesa el análisis de las lejías negras y la lejiadora es de pequeña capacidad, no admite como solución para un rápido enfriamiento el abrir la válvula de escape, lo que llevaría consigo una pérdida sustancial de vapor con la consiguiente concentración de las lejías y el falseamiento de los resultados en los análisis.

En la figura 3.2 se representa también un perfil temperatura-tiempo real para compararlo con el teórico descrito anteriormente.

3.5.2. Etapa de lavado y secado de la pasta

En el proceso Kraft, la pasta procedente de la lejiadora, contiene una gran cantidad de licor negro que impregna el material celulósico. En la composición de este residuo entran a formar parte, entre otros, carbonatos, sulfuros, sulfatos y derivados orgánicos procedentes de las reacciones de la lignina y de la celulosa, así como de otros compuestos de la madera. La formación de carbonatos se debe a una reacción del hidróxido sódico usado en la cocción, con la materia orgánica presente en la madera. Los compuestos orgánicos de azufre se encuentran asociados al sulfuro sódico, encontrándose también pequeñas cantidades de sílice y sulfa-

to sódico.

El licor negro o lejía negra, debe su -- nombre a su intensa coloración negra que conserva aun -- a altas diluciones. Es muy viscoso y tiene una marcada tendencia a formar espuma.

La primera razón del lavado de la pasta es eliminar los restos de lejía negra que la impregnan, pero en el caso de las industrias Kraft, la segunda razón es el recuperar los productos que acompañan a dichos licores.

En el presente trabajo, la pasta, una -- vez filtrada, se lava con agua fría varias veces con el fin de eliminar los restos de lejía negra. Ahora, dichos productos deben seguir un camino inverso al de penetración de los licores blancos y puesto que este es un proceso lento, la pasta se mantiene en esta etapa hasta que el filtrado no presente carácter alcalino. Para ayudar esta operación, y en las últimas etapas de la misma, se añade al agua de lavado unos 100 ml de ácido acético al 10%. Se lava nuevamente con agua, se deja escurrir bien y se seca en la estufa a 105°C, hasta pesada constante. El peso de la pasta, referido a los 100 g de madera seca de la muestra, representa el rendimiento obtenido, expresado en % .

3.5.3. Etapa de blanqueo de la pasta

Para la determinación del contenido de carbohidratos totales de la pasta obtenida, se ha utilizado el método del hipoclorito con regulación del pH -- (blanqueo "bufferizado"), descrito en el apartado 3.6.3 - de la presente memoria.

La pasta, una vez seca, se deposita en un matríz junto con una disolución de hipoclorito que tiene una concentración aproximada de 20 g de Cl_2 activo por litro, con una relación de 50 ml de hipoclorito por cada gramo de pasta, agitando continuamente.

Periodicamente, se controla el pH de la mezcla, procurando mantenerlo por encima de 9, mediante la adición de unas gotas de NaOH al 1%.

La duración de esta etapa no es crítica, en las condiciones que se describen, dándose por concluida cuando no se aprecie una tendencia del pH a descender.

Posteriormente, se filtra la mezcla y se lava con agua destilada. Para favorecer el secado se añade a la pasta etanol y éter, secándose en estufa a vacío a una temperatura no superior a 60°C, con el fin de no degradar la celulosa.

3.6 METODOS DE ANALISIS

La lignina y la celulosa están presentes en la pared celular de todos los tejidos vegetales y son prácticamente insolubles en disolventes orgánicos neutros y en agua fría.

Sin embargo, existen otros componentes en la madera, cuya presencia puede causar dificultades a la hora de utilizarlos como materia prima para la obtención de pasta para papel. Estos son los llamados extractos, que son normalmente solubles en agua, éter, alcoholes, acetona, hidrocarburos aromáticos, etc.. Un disolvente común en las extracciones de la madera es una mezcla de 1 parte de etanol y 2 partes de benceno. No obstante, la selección de un disolvente depende en parte del tipo de madera que se va a estudiar, procurando elegir disolventes neutros, que no ocasionan degradación a los componentes de la pared celular.

Con vistas a unificar los análisis químicos de la madera y pasta, se han elaborado una serie de normas (ASTM, APPITA, CPPA, TAPPI, etc..) que contienen, perfectamente detallados, los procedimientos y el significado de estos análisis.

De todas ellas, las normas TAPPI editadas por la Technical Association of the Pulp and Paper

Industry son las más usadas, aunque entre ellas existan correspondencias entre los procedimientos y los resultados.

En el presente trabajo se han utilizado las referidas normas TAPPI que se describen en el apartado de apéndices de esta memoria.

3.6.1 Análisis de la madera

Los ensayos químicos a que se ha sometido la madera, son los especificados en la siguiente tabla; todos ellos en base al significado y definición de las normas utilizadas:

- Solubilidad en agua fría	T 207 os-74(1)
- Solubilidad en agua caliente	T 207 os-74(2)
- Solubilidad en alcohol- benceno	T 5 os-73
- Contenido en lignina	T 222 os-74
- Carbohidratos totales	hipoclorito
- Solubilidad en NaOH al 1%	T 212 os-76
- Contenido en cenizas	T 15 os-58

3.6.1.1 Solubilidad en agua fría

Este análisis determina una serie de -

componentes de la madera como son los taninos, azúcares y materias colorantes, cuyo contenido da idea sobre el rendimiento que se puede obtener durante la etapa de cocción.

3.6.1.2 Solubilidad en agua caliente

Esta prueba da una medida aproximada del contenido de la madera en los compuestos citados en el apartado anterior, más el contenido en almidón.

3.6.1.3 Solubilidad en alcohol-benceno

En una mezcla de etanol-benceno en proporción 1:2, en volumen, se extraen una pequeña cantidad de los carbohidratos de bajo peso molecular, sales orgánicas, ceras, grasas, resinas y parafinas.

3.6.1.4 Solubilidad en NaOH al 1%

Con una disolución de NaOH al 1% y en caliente, se extraen los carbohidratos de bajo peso molecular, procedentes de las hemicelulosas y de la celulosa degradada. Este método ofrece la posibilidad de conocer la degradación que la madera haya podido experimentar, por acción del calor, la luz, procesos de oxidación y microorganismos.

3.6.1.5 Contenido en lignina insoluble en ácidos

El contenido en lignina de la madera, da información sobre la dureza, blanqueabilidad, color de la pasta y rendimiento que se pueda obtener. Como se indica en los apéndices, por este procedimiento se determina la llamada lignina Klason que, por definición, es el componente de la madera que permanece insoluble después de una digestión con SO_4H_2 del 72% .

3.6.1.6 Contenido en carbohidratos totales

Este análisis determina el contenido en celulosa y hemicelulosa de la madera, lo que expresa, junto con otros ensayos complementarios, la calidad de la madera desde el punto de vista papelero.

El procedimiento seguido es el denominado del hipoclorito con regulación del pH, que presenta una serie de ventajas sobre los métodos que utilizan cloro, tales como el de Cross y Bevan, TAPPI T 9 m-59 y los métodos que utilizan bióxido de cloro, Schmidt (1923).

Entre las ventajas que se pueden citar están las siguientes:

- Las reacciones ocurren en medio acuoso, por lo que se facilita la eliminación del calor que

se produce a lo largo del proceso.

- Los productos de la reacción (cloroligninas), que son solubles en álcalis, se extraen continuamente de la muestra, facilitándose así la extracción de la lignina más profunda.
- Posibilidad de controlar el pH del medio. La reacción entre el hipoclorito y la lignina se favorece a valores de pH neutros (6 a 7) y es muy lenta a valores de pH superiores a 12. Por otra parte, los carbohidratos también son atacados por el hipoclorito en medio neutro. Es por ello que la reacción debe transcurrir en un intervalo de pH que sea lo suficientemente alto para reducir al mínimo la degradación de la celulosa y suficientemente bajo para que la velocidad de disolución de la lignina no sea pequeña. El óptimo se encuentra entre valores de pH comprendidos en la zona de 9 a 11 .

Para conseguir la regulación del pH del medio se añaden pequeñas cantidades de NaOH diluido. Esta adición compensa la bajada continua del pH debido a la reducción del hipoclorito que da lugar a la formación de ClH y CO_2 .

La acción del hipoclorito sobre la lignina es muy intensa y una gran parte de ella es oxidada completamente a CO_2 , Yorston (1931).

Consecuencia de las ventajas antes citadas es que la degradación de la celulosa se hace mínima por este método, a la vez que la eliminación de la lignina es máxima.

Por otra parte, este método presenta un fácil manejo de las disoluciones de hipoclorito frente al cloro gas y, desde el punto de vista de la experimentación, el poder preparar disoluciones de concentración perfectamente conocida.

Como inconveniente, desde el punto de vista industrial, está su mayor costo y consumo frente al cloro gas.

Para la realización de este análisis se pesan 2 g de muestra libre de extractos, con precisión de 0,1 mg y se depositan en un matraz Erlenmeyer de 250 ml al que se añaden 100 ml de lejía con un contenido de 20 g de cloro activo por litro. Se coloca el matraz a una temperatura de 40°C en un baño termostático, agitando periódicamente hasta blancura total de la muestra.

Para evitar la degradación de la celulosa, debida a la formación de ClH, se controla periódicamente el pH mediante la adición de 1 ó 2 gotas de NaOH diluida, procurando que el pH no baje en ningún momento

de 9.

Posteriormente se filtra la muestra y se lava con agua destilada. Para favorecer el secado se añade etanol y éter, se deseca en una estufa a vacío a una temperatura no superior a 60°C, hasta pesada constante.

Los resultados se expresan en % basado en peso seco de muestra.

El contenido en carbohidratos de la muestra se expresa como el valor medio obtenido entre dos determinaciones.

3.6.1.7 Contenido en cenizas

El contenido en cenizas se define como el residuo que queda después de quemar una muestra a 575°C durante el tiempo necesario para combustión completa.

Este análisis indica el contenido en sales minerales de la madera.

Los resultados obtenidos al aplicar estos análisis a las muestras de madera utilizada en este trabajo, se expresan a continuación:

- Solubilidad en agua fria	6,56
- Solubilidad en agua caliente	11,05
- Solubilidad en alcohol-bence <u>no</u>	12,47
- Lignina insoluble en ácido	24,88
- Carbohidratos totales	56,93
- Solubilidad en NaOH al 1%	26,64
- Cenizas	0,87

que son del mismo orden de magnitud que los obtenidos - por A.Aguilar (1976).

3.6.2 Análisis de la lejía blanca

La concentración de las disoluciones - de NaOH y SNa_2 se determina mediante volumetría de neutralización para la primera y potenciométricamente para la segunda. Como agente valorante se utiliza una disolución de ClH 0,5 N previamente contrastada como se indica en el apartado 9 (T 610 m-60).

Este procedimiento viene obligado por las impurezas que pueda contener el NaOH y el caracterhigroscópico del SNa_2 lo que impide su preparación mediante pesada.

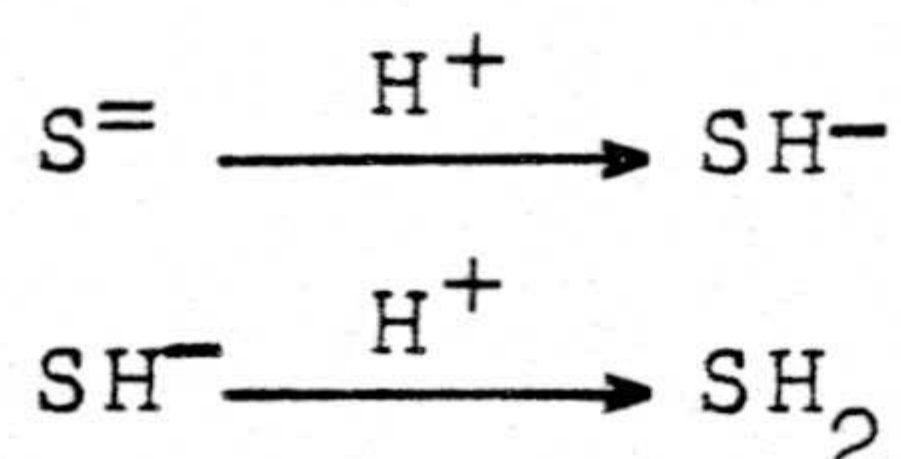
3.6.2.1. Valoración de la disolución de NaOH

Se toman 25 ml de la disolución de NaOH y se depositan en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, valorándose con el ClH 0,5 N utilizando fenolftaleina como indicador.

3.6.2.2. Valoración de la disolución de SNa₂

25 ml de la disolución de SNa₂ se depositan en un vaso de precipitado de 500 ml, diluyendo con agua destilada hasta un volumen de 200 ml. Se valoran con ClH 0,5 N, siguiendo el curso de la valoración potenciométricamente. Se añade el ClH en pequeños incrementos de volumen, anotando los valores de pH obtenidos. Se representa el pH frente al volumen, determinándose gráficamente el punto final de la valoración.

En la figura 3.3 se representa una de las curvas obtenidas, apreciándose la existencia de dos saltos de pH correspondientes a los pasos de:



3.6.3 Análisis de la pasta obtenida

Desde el punto de vista químico, el componente dominante en la pasta es la celulosa, acompañada de la lignina que ha permanecido insoluble y de otros -

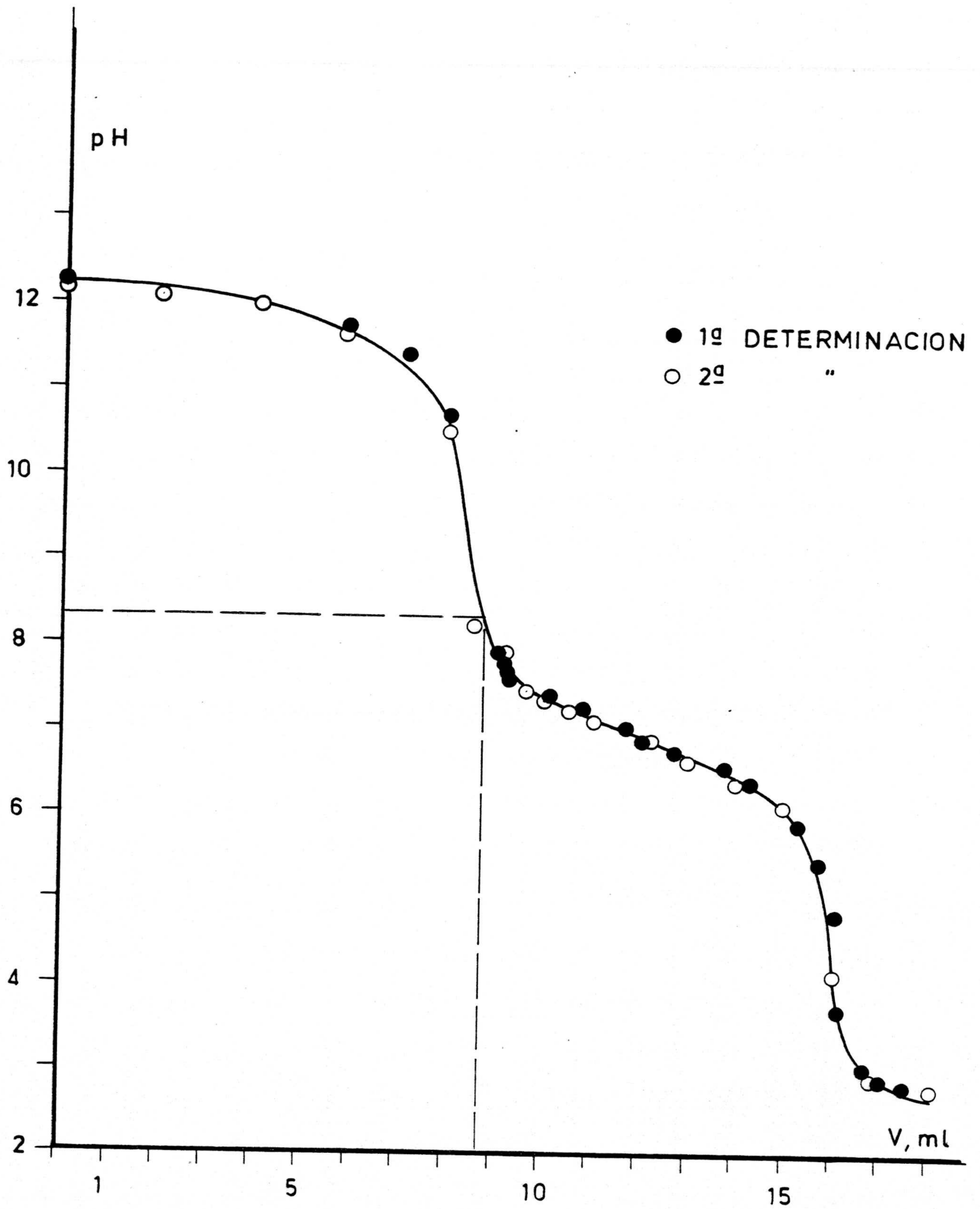


FIG 3.3

compuestos tales como hemicelulosas, azúcares y sales minerales. Otros ensayos, de tipo físico, que se realizan en la misma son la blancura, estabilidad, opacidad, etc..

3.6.3.1. Preparación y acondicionamiento de las muestras

Se toma una muestra de pasta seca y con la ayuda de los tamices, se separa la fracción comprendida entre 40 y 60 mallas ASTM. El rechazo obtenido, se pasa por un molino tipo Wiley, ó similar, hasta conseguir - que toda la muestra pase por el tamíz 40 .

Durante la operación de triturado, se procurará evitar un excesivo corte de las astillas y un calentamiento de la muestra, con el fin de evitar una degradación de los componentes.

La muestra así preparada, se coloca en un desecador de donde se toman las cantidades necesarias para cada análisis.

En cuanto al tamaño que han de tener las partículas para el análisis, se ha de indicar que -- existen diferencias de opinión al respecto. Hay partidarios de utilizar cualquier tamaño que sea inferior a 0,4 mm (que pase por el tamíz 40 ASTM) y, por otra parte, --

existe la opinión de utilizar partículas lo más homogéneas posible, basada en la diferencia de ataque, por parte de los reactivos químicos, cuando existe dispersión de tamaños, Wise (1952).

Los ensayos químicos a que se ha sometido la pasta son los siguientes:

- Contenido en lignina	T 222 os-74
- Carbohidratos totales	hipoclorito
- Indice Kappa	T 236 m-60

3.6.3.2. Contenido en lignina

El contenido en lignina residual de la pasta, es el análisis más importante de los que se realizan en la misma y pone de manifiesto el grado de deslignificación alcanzado después de la etapa de cocción. Sirve de base para comparar los resultados de diferentes cocciones y está íntimamente relacionado con el consumo de reactivos y el rendimiento de la etapa de blanqueo.

3.6.3.3. Carbohidratos totales

Representa la fracción de celulosa y hemicelulosas presentes en la pasta. Su contenido da idea del rendimiento obtenido en la cocción y se suele -

complementar con el contenido en α, β, γ -celulosa en la - pasta blanqueada.

3.6.3.4 Indice Kappa

Este método se basa en el hecho de que la lignina es oxidada rápidamente por el MnO_4K . Es un - procedimiento rápido de determinación del contenido en lignina de la pasta, siempre que el contenido de ésta no sea relativamente alto.

Para cada especie existe una correlación lineal entre el contenido en lignina de la pasta y el índice Kappa, Hatton (1975).

3.6.3.5 Blancura de la pasta

La determinación del grado de blancura alcanzado por la pasta en el proceso de blanqueo, se efectúa midiendo la absorción que experimenta una luz monocromática, al incidir sobre una muestra de pasta. El aparato consta de una fuente de luz blanca en cuya trayectoria se interpone un filtro azul (457 nm), incidiendo - el haz sobre la muestra y midiendo la componente reflejada. Como patrón de blancura se utiliza OMg activado a 650°C , expresándose en $^\circ\text{G E}$.

Se coloca la muestra patrón y se ajusta a 100 el medidor del aparato. Se sustituye el patrón por la muestra de pasta leyendo el nuevo valor, que representará los $^{\circ}\text{G E}$ de blancura.

3.6.4 Análisis de la lejía negra

La lejía negra procedente de la cocción Kraft presenta serias dificultades para su análisis debido a su color oscuro, alta alcalinidad y al contenido en materia orgánica presente en la misma. En pruebas de rutina, normalmente no se efectúa su análisis químico, usándose la determinación gravimétrica de sólidos totales como una medida aproximada de su contenido en sales de sodio.

En el presente trabajo, con el fin de determinar el consumo de reactivos durante la cocción, se ha utilizado el procedimiento descrito en la norma T 625 m-64 para evaluar el contenido en álcali activo de la lejía negra.

En la figura 3.4 se muestra un ejemplo del procedimiento seguido para determinar el punto final de la valoración.

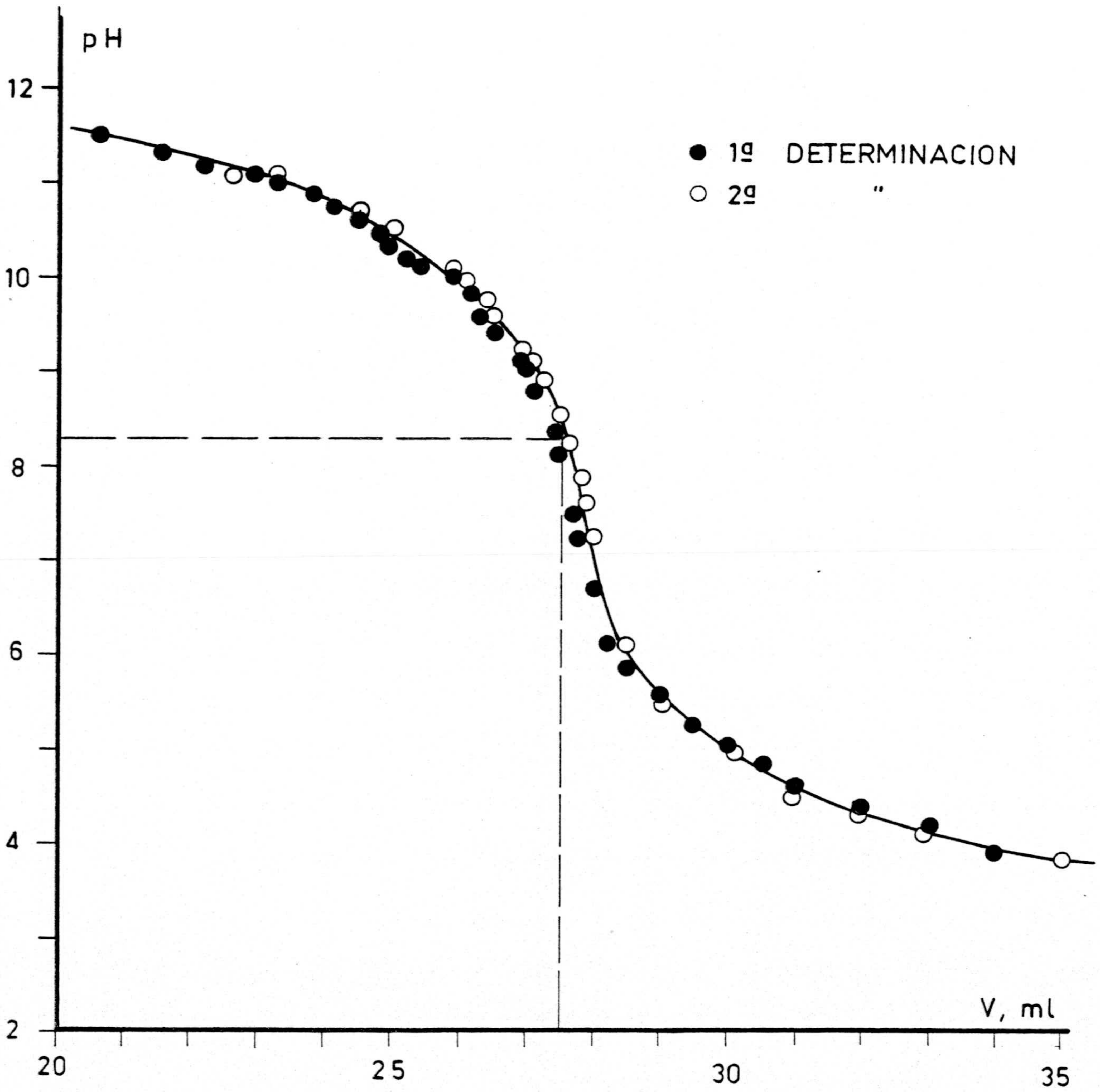


FIG 3.4

3.7 RESUMEN DE LA TECNICA EXPERIMENTAL

Las operaciones descritas en los apartados anteriores se indican, en la forma secuencial en que se llevan a cabo, en el organigrama correspondiente a la figura 3.5

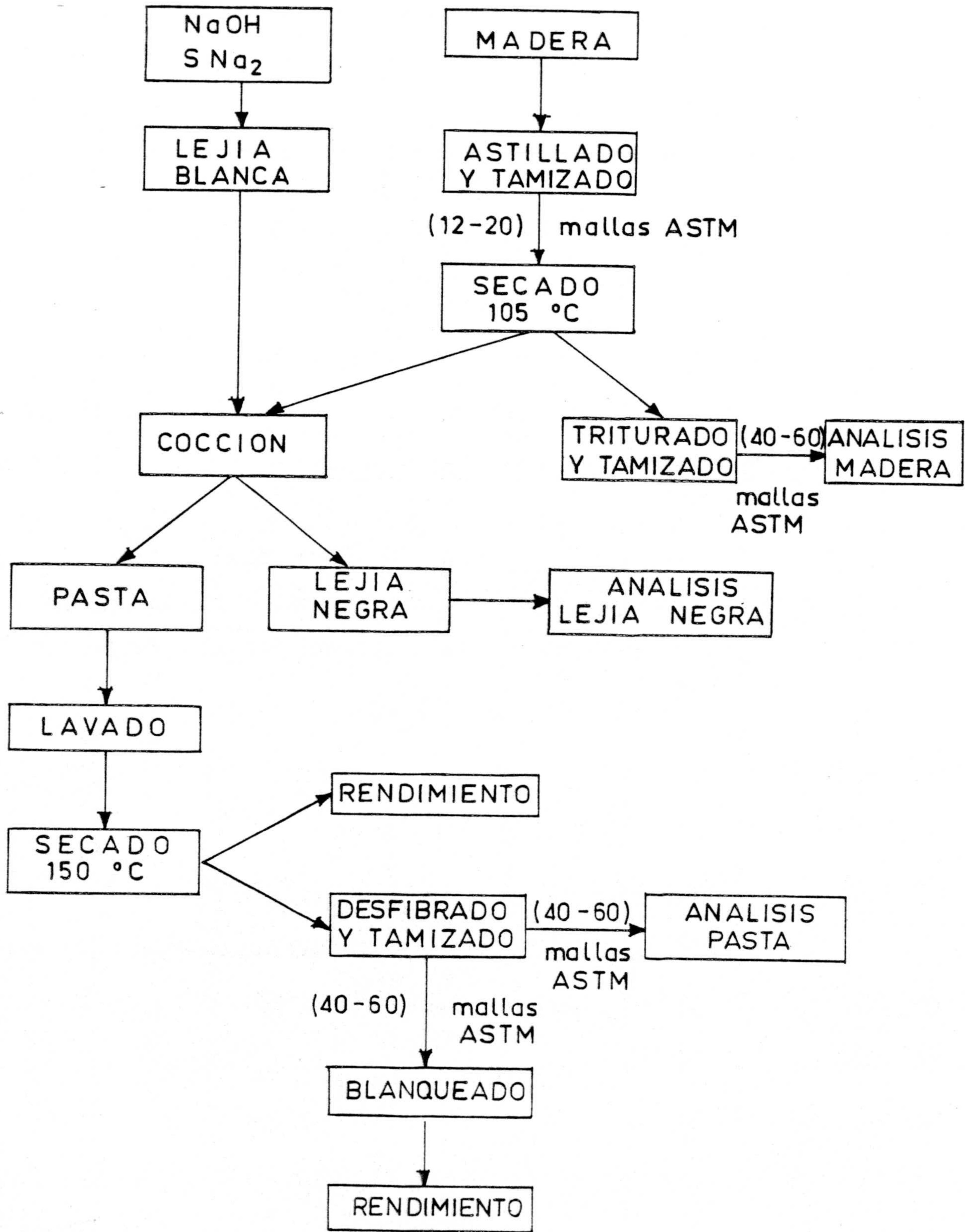


FIG 3.5

4.- RESULTADOS

4.1 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE NaOH Y DE LA SULFIDEZ

Para seleccionar la composición del licor más idónea, se realizaron 39 cocciones, experimentos A, en un reactor de vidrio calefactado y a la presión -- ambiente (temperatura de cocción = 102°C). Se utilizó la relación licor-madera seleccionada, 9:1, y en cada -- cocción la madera se agregaba al licor en ebullición en el momento de empezar a contar el tiempo. Transcurrido el tiempo de cocción prefijado, se filtraba la mezcla para separar la pasta. En estas condiciones puede considerarse despreciable el tiempo de calentamiento y enfriamiento.

En primer lugar se estudió la influencia de la sulfidez, fijando la concentración de NaOH en el 30%, referido a madera seca, valor frecuentemente utilizado en la práctica. Se usaron valores de la sulfidez de 0, 10, 20 y 30%, y, en cada una de las cocciones tiempos de palier de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas.

El rendimiento en pasta y el contenido en lignina, así como el contenido en carbohidratos de la pasta obtenida en estos experimentos, se indican en las tablas 4.1 y 4.2 .

En segundo lugar, se analizó la influen

TABLA 4.1

$T_p = 102 \text{ } ^\circ\text{C}$

Na OH = 30 %

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>tp , h</u>	<u>R</u>	<u>L</u>	<u>C</u>	<u>SULFIDEZ , %</u>
A-1	1	67,0	18,35	57,02	0
A-2	2	61,6	17,83	57,93	"
A-3	3	59,0	17,43	58,49	"
A-4	4	58,7	17,41	58,57	"
A-5	5	58,1	17,37	58,83	"
A-6	6	57,9	17,41	59,01	"
A-7	1	64,5	18,21	58,62	10
A-8	2	59,8	17,23	59,54	"
A-9	3	58,0	17,01	59,87	"
A-10	4	57,1	16,89	60,23	"
A-11	5	57,0	16,73	60,18	"
A-12	6	57,0	16,69	60,31	"

TABLA 4.2

$T_p = 102 \text{ } ^\circ\text{C}$

Na OH = 30 %

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>tp , h</u>	<u>R</u>	<u>L</u>	<u>C</u>	<u>SULFIDEZ , %</u>
A-13	1	59,8	17,15	60,35	20
A-14	2	57,8	17,11	60,62	"
A-15	3	57,1	16,87	61,11	"
A-16	4	56,0	16,85	61,13	"
A-17	5	56,1	16,73	61,81	"
A-18	6	55,9	16,72	61,92	"
A-19	1	59,5	17,03	60,85	30
A-20	2	57,0	16,81	61,81	"
A-21	3	56,4	16,51	62,05	"
A-22	4	55,6	16,49	62,21	"
A-23	5	55,2	16,36	62,31	"
A-24	6	55,1	16,22	62,54	"

cia de la concentración de NaOH a sulfidez cero (co^ociones alcalinas), utilizándose concentraciones de NaOH del 0,5 y 20%, también referidas a madera seca. Los resultados de estos experimentos se indican en la tabla 4.3 .

TABLA 4.3

		Tp = 102 °C		SULFIDEZ = 0	
<u>EXPERIMENTO</u>	<u>tp , h</u>	<u>R</u>	<u>L</u>	<u>C</u>	<u>Na OH , %</u>
A-25	1	82,1	---	---	0
A-26	2	79,2	---	---	"
A-27	3	78,3	---	---	"
A-28	4	77,4	---	---	"
A-29	5	77,1	---	---	"
A-30	6	69,8	---	---	"
A-31	1	74,6	18,83	63,01	5
A-32	2	72,4	17,74	63,62	"
A-33	3	72,2	17,00	63,83	"
A-34	1	69,4	18,72	62,23	20
A-35	2	65,6	16,80	63,25	"
A-36	3	64,5	16,41	65,01	"
A-37	4	63,1	16,02	65,81	"
A-38	5	62,4	15,87	67,12	"
A-39	6	61,8	15,68	66,91	"

4.2 PERFILES TEMPERATURA-TIEMPO PARA LAS COCCIONES A PRESION SUPERIOR A LA ATMOSFERICA

Evidentemente, los experimentos a temperaturas superiores a 100°C requieren realizarse bajo presión, por lo que necesariamente habrá unos periodos apreciables de calentamiento y enfriamiento, que vendrán determinados por las características del equipo utilizado, pero que al mismo tiempo presentan la ventaja de permitir una buena impregnación de la madera por el licor antes de alcanzar la temperatura de palier.

Sin embargo, con vistas a interpretar los efectos de las variables en estudio será preciso conocer perfectamente los perfiles temperatura-tiempo en cada una de estas cocciones.

Los experimentos B fueron realizados en un autoclave a 120°C y en todos ellos el perfil temperatura-tiempo corresponde a los datos que se indican en la tabla 4.4, cambiando solo el tiempo de palier de cada uno. Estos datos se han representado en la figura 4.1.

En los experimentos C se utilizó el reactor de presión ya descrito en la parte 3 de esta memoria. Como en estos experimentos cambian las temperaturas y los tiempos de palier, fué preciso determinar los perfiles temperatura-tiempo para cada uno de ellos. Los

TABLA 4.4

$$T_p = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_p = 0 \text{ min}$$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	67	29	111
5	76	30	113
8	81	31	115
11	86	32	116
13	89	34	118
16	93	35	120
18	96	52	113
21	98	60	109
23	102	68	103
24	104	83	93
26	107	98	81
27	109	105	67

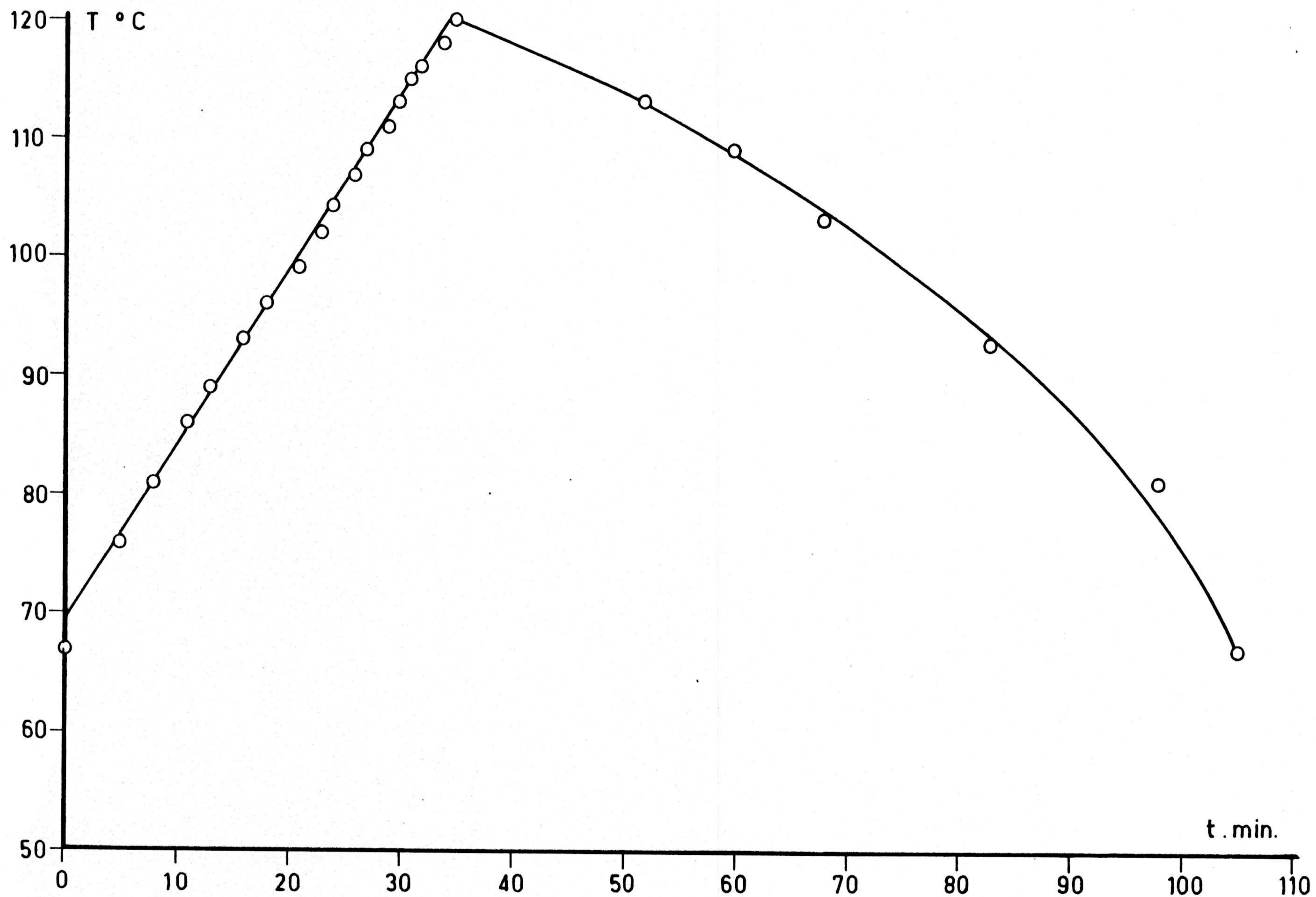


FIG 4.1

resultados obtenidos se indican en las tablas 4.5 a 4.31 , a título de ejemplo, en las figuras 4.2 y 4.3 se representan los perfiles para dos de estos experimentos. Uno de tiempo de palier 0 y otro de tiempo de palier 4 h , ambos para 140°C.

EXPERIMENTO C-1

$T_p = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 0 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	12
8	15
10	20
12	25
13	30
14	35
17	47
18	50
19	60
20	70
21	80
23	90
25	95
27	100
39	105
43	110
46	115
51	120
54	115
56	108
57	105
59	100
61	96
63	86

EXPERIMENTO C-2

$T_p = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 60 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	28
6	30
14	40
16	50
18	55
19	60
20	65
21	70
23	75
26	80
28	90
30	95
34	100
38	105
42	110
45	115
47	120
107	120
109	115
111	110
115	105
117	100
121	95
125	78

TABLA 4.6

EXPERIMENTO C-3

Tp = 120 °C

tp = 120 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	27
12	30
16	40
19	50
21	60
22	65
24	70
25	75
28	80
29	85
31	90
33	95
37	100
41	105
44	110
47	115
51	120
171	120
173	114
174	110
175	105
178	100
185	95
192	73

EXPERIMENTO C-4

Tp = 120 °C

tp = 180 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	23
7	25
17	50
19	55
20	60
21	65
22	70
23	75
25	80
27	85
29	90
32	95
35	100
39	105
43	110
46	115
50	120
230	120
232	115
235	110
237	104
240	100
246	95
250	72

EXPERIMENTO C-5

 $T_p = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_p = 240 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	22
9	25
13	30
18	45
20	50
23	60
25	70
27	75
28	81
29	85
31	90
33	95
38	100
42	105
45	110
48	115
51	120
291	120
293	115
298	110
301	105
306	100
310	95
313	68

EXPERIMENTO C-6

$T_p = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 0 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	13
5	15
14	30
17	40
21	55
22	60
26	75
28	80
31	85
44	95
52	105
55	110
58	115
61	120
70	125
73	130
76	135
80	140
83	132
85	125
87	115
88	108
90	100
92	98
95	82

EXPERIMENTO C-7

$T_p = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 60 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	28
17	50
20	60
29	70
34	80
37	90
43	100
46	105
50	110
53	115
56	120
68	125
71	130
74	135
77	140
137	140
139	135
141	130
143	125
144	120
145	115
147	110
152	105
157	99
160	95

TABLA 4.9

EXPERIMENTO C-8

Tp = 140 °C

tp = 120 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	25
9	30
16	42
19	60
22	70
33	80
39	90
42	95
46	100
50	105
52	110
56	116
58	120
74	127
76	130
79	135
82	140
202	140
204	135
207	120
208	115
210	110
211	105
216	100
220	94

EXPERIMENTO C-9

Tp = 140 °C

tp = 180 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	26
14	40
16	50
18	60
21	70
36	80
39	90
42	95
46	100
49	105
52	110
55	115
58	120
70	125
73	130
76	135
80	140
260	140
262	135
264	130
265	125
266	120
269	110
275	100
282	96



TABLA 4.10

EXPERIMENTO C-10

 $T_p = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_p = 240 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	22	56	110
8	25	59	115
11	30	63	120
14	35	72	125
15	40	75	130
17	45	78	135
18	50	81	140
19	55	321	140
20	60	324	134
22	65	325	129
23	70	326	123
24	75	327	118
26	80	328	114
41	85	329	109
43	90	332	105
46	95	337	100
48	100	342	95
53	105	344	67

TABLA 4.11

EXPERIMENTO C-11

 $T_p = 160 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 0 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	11	86	130
11	20	90	135
15	32	92	140
18	41	95	145
20	50	97	150
22	60	99	155
25	70	102	160
31	75	105	154
33	80	106	144
37	86	107	138
51	91	108	130
53	97	109	123
57	101	110	118
60	105	111	109
65	112	112	105
67	115	115	100
71	120	118	96
85	128	121	68

TABLA 4.12

EXPERIMENTO C-12

Tp = 160 °C

tp = 30 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	28	73	130
7	30	75	135
11	35	83	140
14	42	88	145
17	52	95	150
20	63	99	155
22	73	102	160
24	80	132	160
27	87	134	155
30	93	135	150
51	97	136	145
53	101	137	139
54	106	138	135
58	112	139	129
60	116	140	120
62	120	145	115
68	125	150	91

TABLA 4.13

EXPERIMENTO C-13

Tp = 160 °C

tp = 60 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	22	81	130
8	25	84	135
15	41	88	140
18	50	91	145
19	55	95	150
20	60	99	155
23	70	102	160
34	75	162	160
36	80	164	154
39	85	166	140
49	90	167	135
51	95	168	129
55	100	169	124
58	105	170	118
61	110	171	115
65	115	173	110
68	120	176	107
78	125	179	93

TABLA 4.14

EXPERIMENTO C-14

 $T_p = 160 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_p = 90 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	18	80	130
7	20	83	135
13	30	87	140
16	40	90	145
18	50	94	150
23	65	98	155
30	70	103	160
32	75	193	160
39	80	195	155
42	85	196	150
51	90	197	142
53	95	198	134
55	100	200	124
58	105	201	120
61	110	202	114
65	115	206	110
68	120	209	107
77	125	211	78

TABLA 4.15

EXPERIMENTO C-15

Tp = 160 °C

tp = 120 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	14	76	125
8	20	80	130
13	30	83	135
16	40	86	140
19	50	90	145
20	55	94	150
22	65	98	155
24	70	102	160
34	75	222	160
37	80	224	154
41	85	225	146
51	90	226	136
54	95	227	130
56	100	228	125
59	105	229	120
62	110	233	115
65	115	238	100
68	120	239	98

TABLA 4.16

EXPERIMENTO C-16

Tp = 160 °C

tp = 150 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	12	68	120
12	20	76	125
17	35	79	130
18	40	83	135
19	45	87	140
20	50	91	145
21	55	94	150
24	65	98	155
25	70	103	160
27	75	253	160
40	83	255	150
41	85	257	137
44	90	259	124
56	95	260	119
58	100	261	110
60	105	262	105
63	110	266	100
65	115	270	75

TABLA 4.17

EXPERIMENTO C-17

 $T_p = 160 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_p = 180 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	9	78	125
13	20	81	130
17	30	85	135
19	40	88	140
21	50	90	145
24	60	92	150
25	65	101	155
26	70	104	160
28	77	284	160
42	80	287	155
44	85	289	136
46	90	291	125
57	95	293	120
60	100	296	115
62	105	300	110
65	110	304	104
68	115	306	100
71	120	308	70

TABLA 4.18

EXPERIMENTO C-18

 $T_p = 160 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_p = 240 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	12	88	135
9	15	90	140
12	20	92	145
15	27	94	150
20	43	103	155
25	65	105	160
30	88	345	160
44	92	349	146
55	100	351	134
60	105	353	129
67	110	357	115
68	115	361	110
70	120	363	105
73	125	366	100
85	130	368	70

TABLA 4.19

EXPERIMENTO C-19

Tp = 170 °C

tp = 0 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	13	95	140
12	20	100	145
16	30	104	150
19	40	107	155
21	50	113	160
23	60	118	165
26	70	123	170
36	80	126	164
42	90	127	160
54	95	128	150
57	100	129	138
62	105	130	130
66	110	131	125
69	115	132	117
73	120	133	110
81	127	134	105
83	130	136	100
91	135	138	85

TABLA 4.20

EXPERIMENTO C-20

 $T_p = 170 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_p = 30 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	13	95	145
11	24	99	150
16	37	104	155
17	40	109	160
19	50	118	165
21	60	123	170
24	70	153	170
29	80	154	164
43	90	155	157
56	95	156	146
59	100	157	138
63	105	158	131
67	110	159	124
70	115	160	119
74	120	161	113
78	125	162	110
82	130	164	105
86	135	167	100
90	140	170	87

TABLA 4.21

EXPERIMENTO C-21

Tp = 170 °C

tp = 60 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	13	97	145
11	20	101	150
17	41	106	155
21	55	109	160
27	70	113	165
30	75	120	170
33	83	180	170
43	85	181	165
46	90	182	160
60	95	183	146
64	100	184	140
67	105	185	128
69	110	186	125
72	115	187	120
75	120	190	115
83	125	192	110
87	130	194	105
91	135	197	100
94	140	201	68

TABLA 4.22

EXPERIMENTO C-22

Tp = 170 °C

tp = 90 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	11	96	140
15	23	99	145
17	30	101	150
20	43	104	155
23	55	107	160
26	60	114	165
30	75	119	170
36	80	209	170
43	86	211	160
45	90	212	150
59	95	214	140
61	100	215	130
64	107	216	125
67	110	218	120
71	115	222	115
75	120	225	110
83	125	227	105
87	130	229	100
93	135	237	70

TABLA 4.23

EXPERIMENTO C-23

 $T_p = 170 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_p = 120 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	12	95	135
15	17	106	140
22	34	111	145
26	51	114	150
27	60	117	155
31	73	119	160
33	80	121	165
36	87	123	170
37	90	243	170
41	93	244	163
48	95	245	153
57	100	246	140
62	105	247	126
64	108	248	117
69	115	249	111
72	120	250	107
78	125	251	104
81	127	253	100
91	130	257	85

TABLA 4.24

EXPERIMENTO C-24

$T_p = 170 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 150 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	13	74	120
15	30	80	128
17	37	82	130
19	45	90	135
21	55	94	140
23	63	98	145
25	70	102	150
27	77	106	155
30	80	111	160
37	84	116	165
46	90	120	170
53	95	270	170
62	100	272	166
66	105	276	155
68	110	285	106
72	115	290	80

TABLA 4.25

EXPERIMENTO C-25

Tp = 170 °C

tp = 180 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	12	93	140
9	15	95	145
16	32	100	150
18	40	105	155
20	50	111	160
22	60	115	165
25	70	118	170
29	80	298	170
39	85	300	165
50	90	301	160
56	95	302	154
60	100	303	144
62	107	304	140
68	115	305	135
77	120	306	125
85	125	308	120
89	130	310	98
90	135	315	85

TABLA 4.26

EXPERIMENTO C-26

Tp = 170 °C

tp = 240 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	13	87	135
5	15	91	140
10	20	95	145
17	35	98	150
19	40	102	155
20	50	109	160
23	63	114	165
25	70	118	170
32	80	358	170
40	85	359	165
51	90	360	160
53	95	361	150
61	100	362	140
65	105	363	130
69	110	364	125
72	115	365	115
75	120	366	110
80	125	367	105
84	130	370	100

TABLA 4.27

EXPERIMENTO C-27

$T_p = 180 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 0 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	14	91	140
10	20	95	145
15	32	99	150
19	47	108	155
21	56	110	160
25	70	113	165
27	76	116	170
30	78	121	175
33	83	126	180
45	90	130	174
48	95	131	170
65	100	133	165
70	107	135	145
71	110	138	130
72	115	140	125
74	119	142	119
78	125	143	115
83	130	146	110
87	135	152	90

TABLA 4.28

EXPERIMENTO C-28

$T_p = 180 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 60 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	15	97	150
8	20	102	155
15	30	106	160
20	40	112	165
23	50	117	170
27	60	123	175
30	70	127	180
35	80	187	180
49	90	190	170
62	100	192	165
65	105	193	155
68	110	195	138
71	115	197	125
74	120	198	120
77	125	200	115
82	130	202	110
85	135	204	105
90	140	206	100
94	145	210	85

TABLA 4.29

EXPERIMENTO C-29

 $T_p = 180 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $t_p = 120 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	9	82	140
8	15	86	145
13	20	91	150
16	30	96	155
19	40	101	160
21	50	112	170
23	60	115	175
25	70	118	180
33	80	238	180
38	90	240	175
49	98	241	162
51	100	243	150
55	105	244	139
59	110	245	129
63	115	246	120
65	120	247	115
70	125	248	110
74	130	250	100
78	135	253	90

TABLA 4.30

EXPERIMENTO C-30

Tp = 180 °C

tp = 180 min

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	9	85	140
10	15	89	145
17	30	93	150
20	40	98	155
23	55	103	160
25	65	109	165
28	75	115	170
33	80	120	175
36	85	125	180
41	90	305	180
52	95	307	175
55	100	308	165
58	105	310	150
62	110	311	135
64	115	312	130
68	120	316	120
72	127	317	110
75	130	320	100
79	135	323	90

TABLA 4.31

EXPERIMENTO C-31

 $T_p = 180 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_p = 240 \text{ min}$

<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>	<u>t, min</u>	<u>T, °C</u>
0	12	92	145
13	20	98	150
22	47	102	155
25	60	106	160
27	70	112	165
28	75	117	170
30	80	122	175
32	85	125	180
44	90	365	180
52	95	366	175
55	100	367	168
58	105	368	158
61	110	369	150
64	115	370	135
67	120	371	128
74	125	373	115
79	130	375	105
83	135	378	100
87	140	380	90

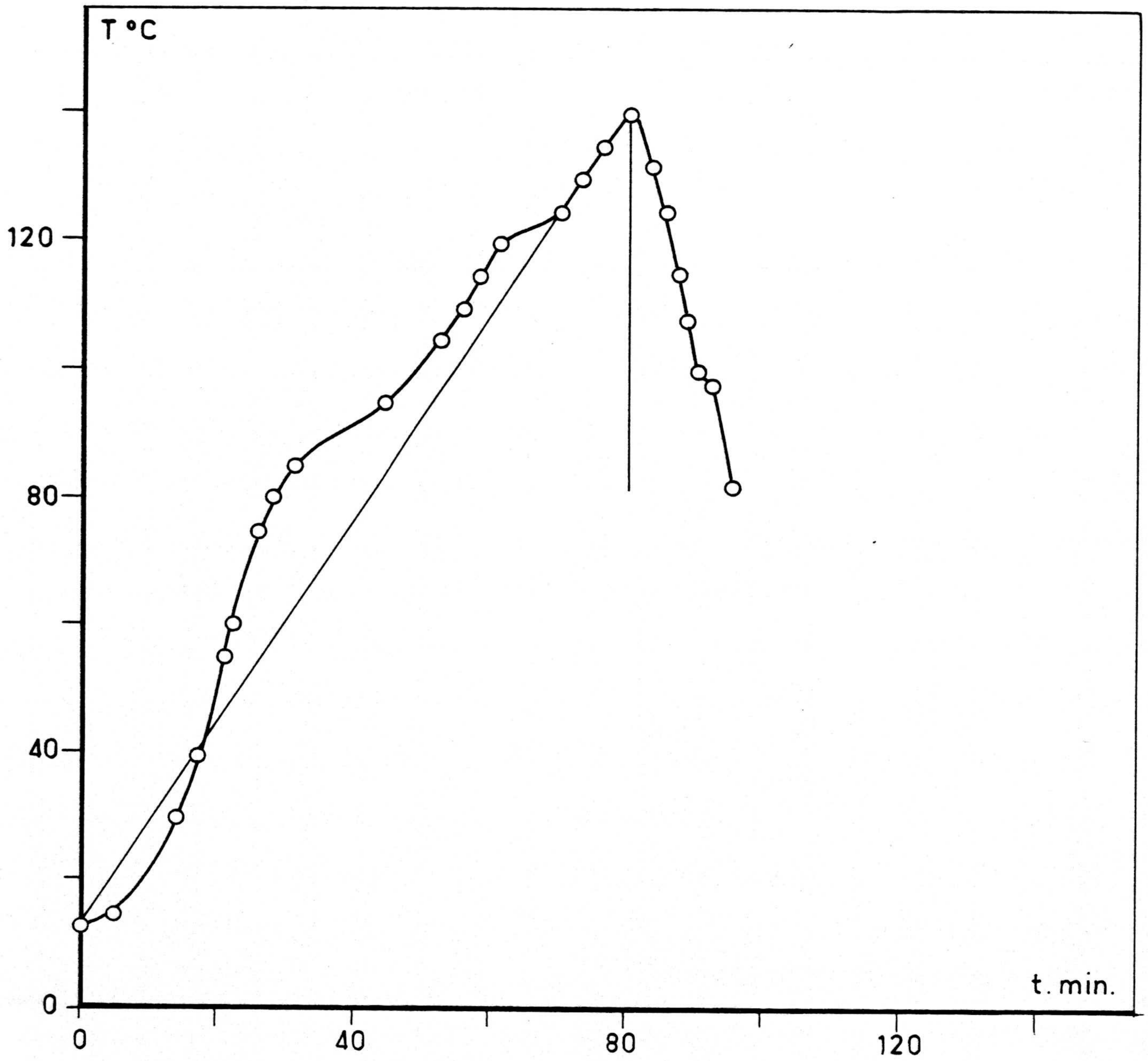


FIG 4.2

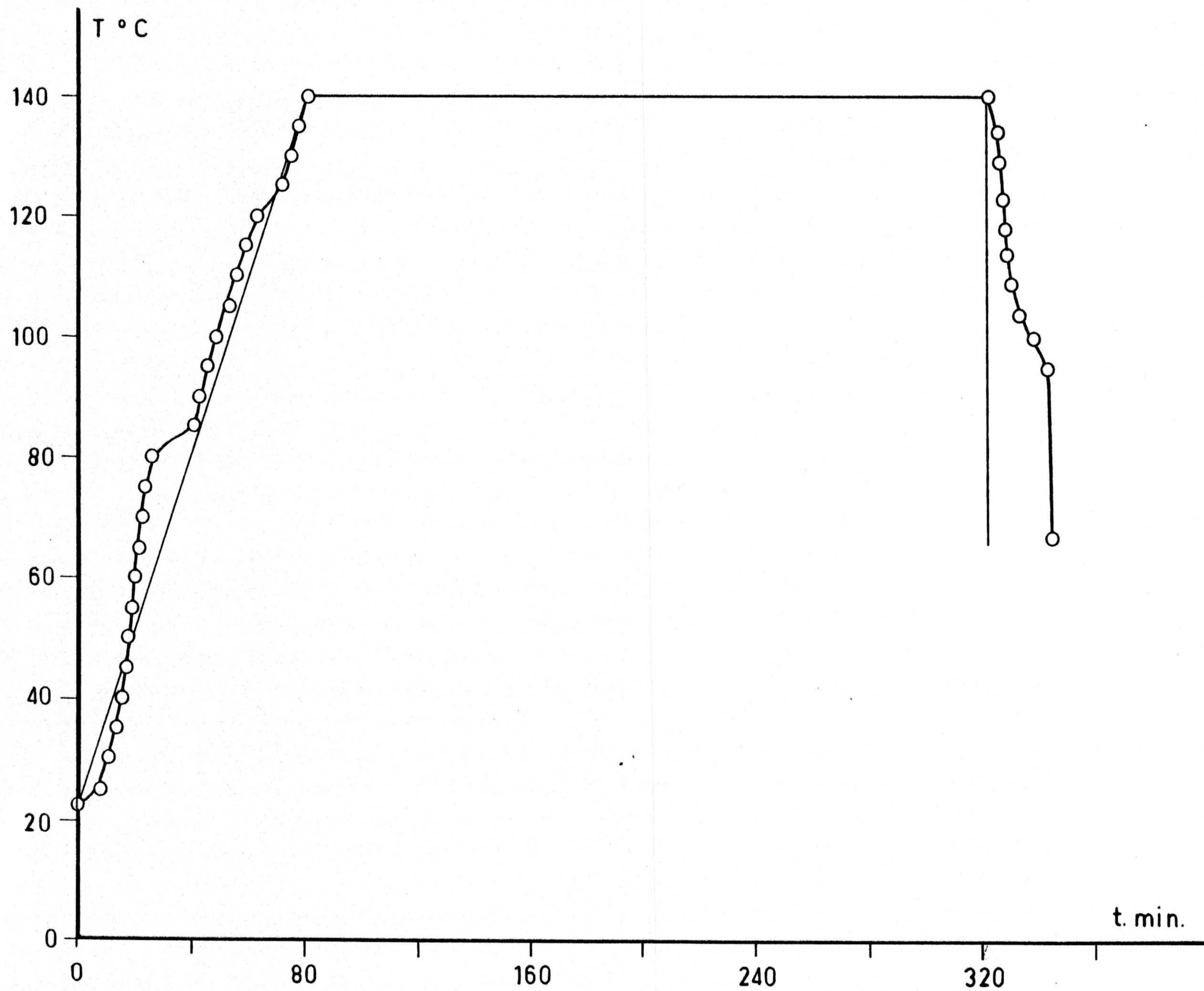


FIG 4.3

4.3 CARACTERISTICAS DE LA PASTA OBTENIDA EN LAS COCCIONES A PRESION SUPERIOR A LA ATMOSFERICA

Los experimentos B se realizaron con una sulfidez del 30% y una concentración de NaOH del 30%, referida a madera seca, en el autoclave a la temperatura de 120°C como ya se ha indicado. El rendimiento en pasta y el contenido en lignina, carbohidratos y el índice Kappa de la pasta obtenida, se indican en la tabla 4.32.

En el reactor a presión se realizaron 31 cocciones a las temperaturas de 120, 140, 160, 170 y 180°C, variando los tiempos de palier desde 0 a 4 horas. El rendimiento en pasta obtenido se indica en la tabla 4.33; el contenido en lignina en la pasta, en la tabla 4.34; el contenido en carbohidratos, en la 4.35; el índice o número Kappa, en la 4.36 y el álcali activo final, medido en la lejía negra, en la tabla 4.37 .

TABLA 4.32

Tp = 120 °C

Na OH = 30 %

SULFIDEZ = 30 %

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>tp , h</u>	<u>R</u>	<u>L</u>	<u>C</u>	<u>K</u>
B-1	1	52,8	18,20	63,95	69,3
B-2	2	51,6	18,14	64,39	68,7
B-3	3	51,3	18,11	64,56	68,6
B-4	4	50,9	18,09	64,76	68,4
B-5	5	50,4	17,91	64,80	65,1
B-6	6	49,8	17,04	64,87	63,5

TABLA 4.33

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>R</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>R</u>
C-1	67,4	C-16	38,7
C-2	61,7	C-17	38,2
C-3	59,5	C-18	36,9
C-4	58,6	C-19	49,0
C-5	56,4	C-20	42,4
C-6	62,2	C-21	39,9
C-7	56,2	C-22	39,4
C-8	51,1	C-23	37,5
C-9	47,5	C-24	36,4
C-10	47,2	C-25	35,5
C-11	58,4	C-26	35,1
C-12	46,9	C-27	44,7
C-13	42,8	C-28	38,3
C-14	41,0	C-29	33,2
C-15	39,1	C-30	31,9
		C-31	31,0

TABLA 4.34

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>L</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>L</u>
C-1	22,79	C-16	9,63
C-2	21,24	C-17	8,85
C-3	19,84	C-18	8,06
C-4	18,98	C-19	13,57
C-5	18,63	C-20	12,38
C-6	20,67	C-21	10,15
C-7	17,76	C-22	8,72
C-8	15,18	C-23	8,23
C-9	13,63	C-24	7,41
C-10	13,38	C-25	6,76
C-11	17,63	C-26	6,45
C-12	14,92	C-27	11,74
C-13	13,21	C-28	7,08
C-14	11,87	C-29	5,56
C-15	10,49	C-30	5,32
		C-31	4,85

TABLA 4.35

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>C</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>C</u>
C-1	57,49	C-16	80,61
C-2	59,64	C-17	82,05
C-3	60,01	C-18	82,21
C-4	63,66	C-19	73,07
C-5	66,79	C-20	74,15
C-6	59,67	C-21	77,22
C-7	61,41	C-22	80,26
C-8	67,39	C-23	82,04
C-9	71,61	C-24	83,20
C-10	72,03	C-25	83,67
C-11	66,73	C-26	84,69
C-12	72,15	C-27	75,97
C-13	75,34	C-28	83,06
C-14	77,95	C-29	84,94
C-15	79,45	C-30	85,63
		C-31	86,01

TABLA 4.36

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>K</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>K</u>
C-1	86,7	C-16	36,1
C-2	83,5	C-17	35,6
C-3	80,9	C-18	35,4
C-4	72,2	C-19	52,5
C-5	70,9	C-20	47,2
C-6	77,8	C-21	38,7
C-7	57,6	C-22	32,4
C-8	55,2	C-23	31,8
C-9	53,8	C-24	27,7
C-10	51,0	C-25	25,6
C-11	67,1	C-26	23,1
C-12	53,9	C-27	42,2
C-13	46,2	C-28	25,5
C-14	45,8	C-29	22,3
C-15	43,2	C-30	20,0
		C-31	19,7

TABLA 4.37

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>(AA) f</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>(AA) f</u>
C-1	22,98	C-16	15,65
C-2	21,83	C-17	14,95
C-3	21,07	C-18	14,53
C-4	20,62	C-19	19,90
C-5	20,69	C-20	16,58
C-6	21,48	C-21	15,48
C-7	18,47	C-22	14,61
C-8	17,12	C-23	14,29
C-9	16,59	C-24	13,90
C-10	16,22	C-25	13,12
C-11	21,16	C-26	12,82
C-12	18,79	C-27	15,61
C-13	17,69	C-28	13,87
C-14	16,82	C-29	13,04
C-15	16,04	C-30	11,99
		C-31	10,55

5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

5.1 INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL LICOR

Para analizar la influencia de la composición del licor se realizaron los experimentos A, cuyos resultados primarios se indican en las tablas 4.1 a 4.3. A partir de la concentración de NaOH y SNa_2 en cada uno de estos experimentos se ha calculado el álcali activo inicial, en la forma ya indicada en la parte 3 de esta memoria y cuyos valores se expresan en la tabla 5.1

TABLA 5.1

<u>EXPERIMENTOS</u>	<u>NaOH (%)</u>	<u>S (%)</u>	<u>(A. A.)_i (gNa₂O/l)</u>
A ₁ - A ₆	30	0	25,83
A ₇ - A ₁₂	30	10	28,70
A ₁₃ - A ₁₈	30	20	32,29
A ₁₉ - A ₂₄	30	30	38,69
A ₂₅ - A ₃₀	0	0	0,00
A ₃₁ - A ₃₃	5	0	4,31
A ₃₄ - A ₃₉	20	0	17,22

En la figura 5.1 se ha representado el rendimiento en pasta frente al tiempo de cocción para las siete series de experimentos considerados. Se observa, en esta figura, que el rendimiento en pasta disminuye rápidamente en las tres primeras horas y tiende a hacerse constante a continuación. Los valores del rendimiento son menores cuanto mayor es el valor del álcali activo

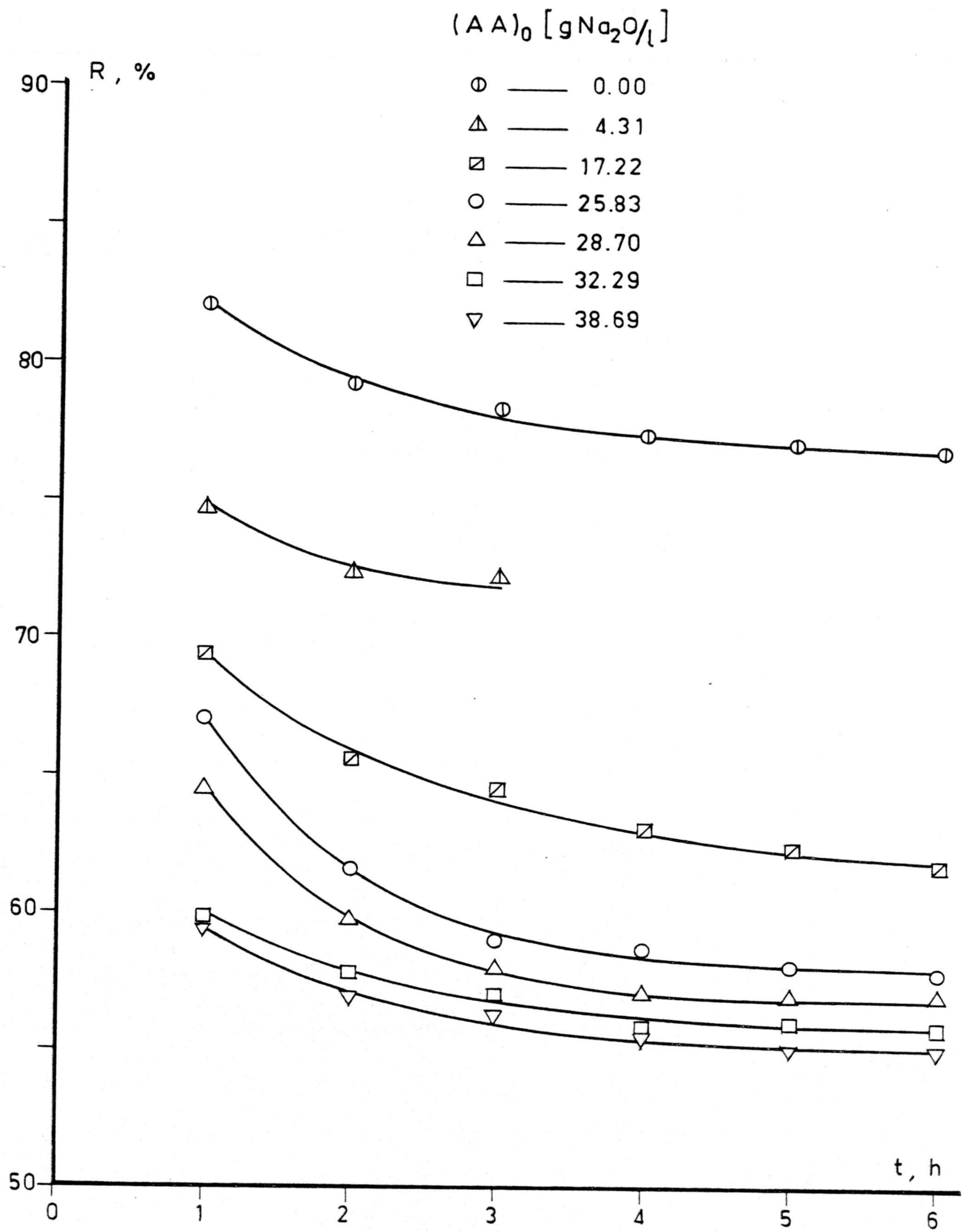


FIG 5.1

inicial, aunque la disminución es mucho más intensa al pasar desde 0 hasta 25,83 gNa₂O/l, que al seguir aumentando el álcali activo inicial.

En la tabla 5.2 se ha calculado la lignina residual para estos experimentos, que se representan también frente al tiempo en la figura 5.2, con excepción de los experimentos de la cocción con agua pura. Como era de esperar, estas curvas son semejantes a las del rendimiento en pasta de la figura 5.1 y son compatibles con una ecuación cinética de la forma:

$$-\frac{d LR}{dt} = k (LR - LR_r) \quad (5.1)$$

Siendo LR_r el contenido en lignina insoluble en estas condiciones.

Teniendo en cuenta que la lignina residual no cambia prácticamente a partir de las tres horas, se han calculado los valores de LR_r para cada serie de experimentos, promediando los correspondientes a los experimentos de 4, 5 y 6 horas. Por otra parte, a partir de los datos de 1, 2 y 3 horas se han calculado también los valores medios de la constante cinética de la ecuación (5.1). Ambas magnitudes se indican en la tabla 5.3.

TABLA 5.2

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>LR</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>LR</u>
A-1	12,29	A-17	9,39
A-2	10,98	A-18	9,35
A-3	10,28	A-19	10,13
A-4	10,22	A-20	9,58
A-5	10,09	A-21	9,31
A-6	10,08	A-22	9,17
A-7	11,75	A-23	9,03
A-8	10,30	A-24	8,94
A-9	9,87	A-31	14,05
A-10	9,64	A-32	12,84
A-11	9,54	A-33	12,27
A-12	9,51	A-34	12,99
A-13	10,26	A-35	11,02
A-14	9,89	A-36	10,58
A-15	9,63	A-37	10,11
A-16	9,44	A-38	9,90
		A-39	9,69

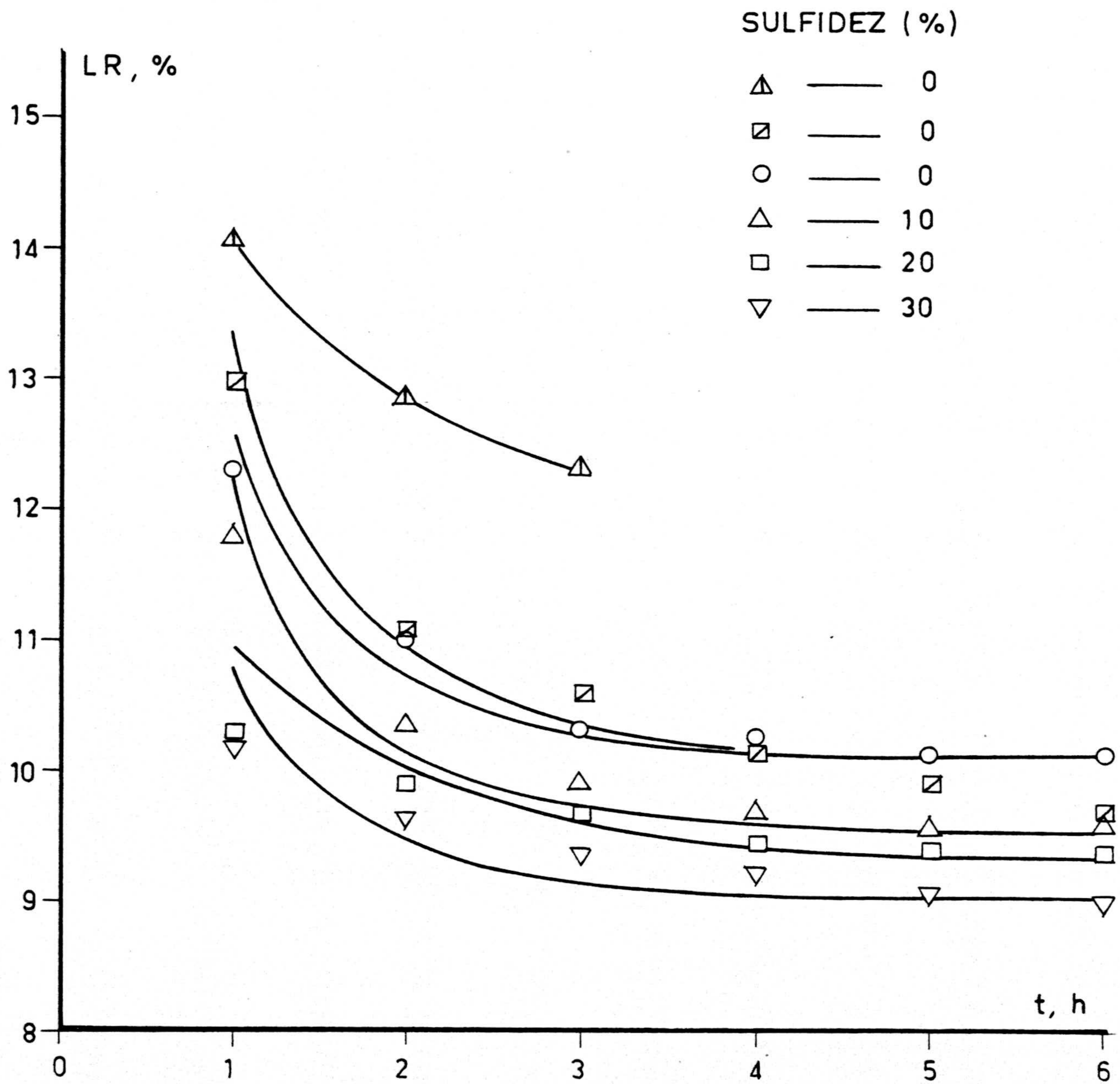


FIG 5.2



TABLA 5.3

<u>EXPERIMENTOS</u>	<u>LR_r (%)</u>	<u>k_m (h⁻¹)</u>	<u>NaOH (%)</u>	<u>S (%)</u>
A ₁ - A ₆	10,13	1,68	30	0
A ₇ - A ₁₂	9,56	1,73	30	10
A ₁₃ - A ₁₈	9,39	2,30	30	20
A ₁₉ - A ₂₄	9,05	2,19	30	30
A ₃₁ - A ₃₃	--	1,09	5	0
A ₃₄ - A ₃₉	10,13	1,52	20	0

Se observa en esta tabla que la constante cinética aumenta con la concentración de NaOH aunque al pasar del 20 al 30% este aumento es relativamente pequeño.

Sin embargo, cuando la concentración de NaOH se mantiene constante e igual al 30% (referida a madera seca), la constante cinética parece pasar por un máximo entre el 20 y el 30% de sulfidez.

Integrando la ecuación(5.1) se obtiene:

$$k_m = \frac{1}{t} \ln \frac{LR_o - LR_r}{LR - LR_r} \quad (5.2)$$

Ecuación que permite despejar la lignina residual en la forma:

$$LR = LR_r + (LR_o - LR_r) \exp(-k_m t) \quad (5.3)$$

Mediante la ecuación(5.3) se han calculado las líneas que se indican en la figura 5.2 que como se ve reproducen aceptablemente los resultados experimentales.

Analogamente, en la tabla 5.4 se han calculado los valores de los carbohidratos residuales para estos experimentos, los cuales se representan frente al tiempo en la figura 5.3. En ella se observa que al aumentar la concentración de NaOH, la solubilidad de los carbohidratos aumenta de manera muy apreciable, aunque la sulfidez parece no tener efecto sobre este proceso. También se observa que la disolución de los carbohidratos es rápida, completándose, en la parte de éstos que se solubilizan, en las dos primeras horas.

Los resultados indicados en las figuras 5.2 y 5.3 ponen de manifiesto que el S^- no reacciona con los carbohidratos y únicamente aumenta la velocidad de deslignificación, de aquí la ventaja del proceso Kraft con respecto a las cocciones alcalinas, Rydholm (1965).

Este mismo resultado se observa en la figura 5.4, en la que se ha representado la relación lignina-carbohidratos frente al rendimiento para los expe-

TABLA 5.4

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>CR</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>CR</u>
A-1	38,20	A-17	34,67
A-2	35,68	A-18	34,61
A-3	34,51	A-19	36,20
A-4	34,38	A-20	35,23
A-5	34,18	A-21	34,99
A-6	34,17	A-22	34,59
A-7	37,81	A-23	34,40
A-8	35,60	A-24	34,46
A-9	34,72	A-31	47,00
A-10	34,39	A-32	46,06
A-11	34,30	A-33	46,08
A-12	34,38	A-34	43,18
A-13	36,09	A-35	41,49
A-14	35,04	A-36	41,93
A-15	34,89	A-37	41,52
A-16	34,23	A-38	41,88
		A-39	41,35

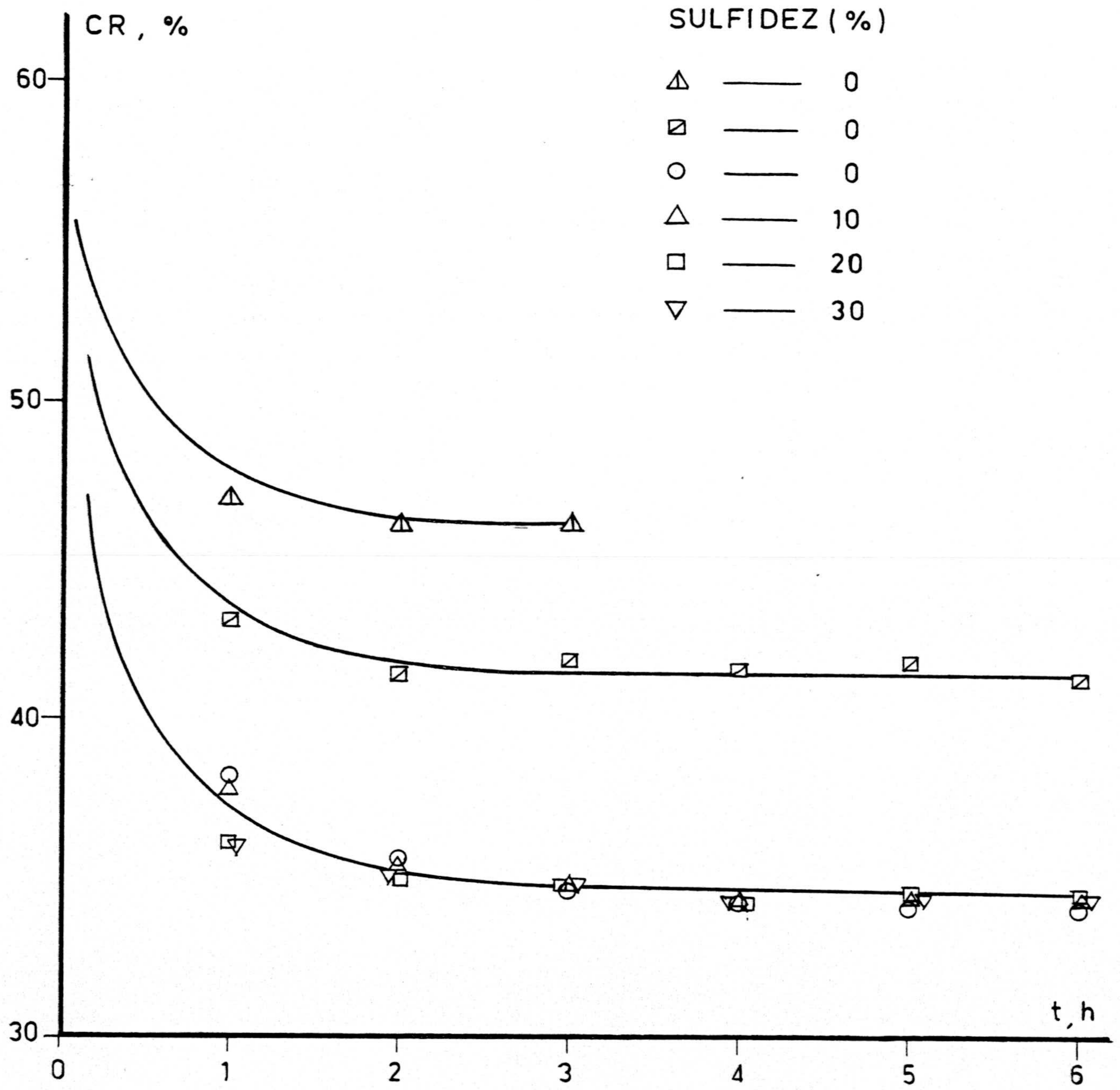


FIG 5.3

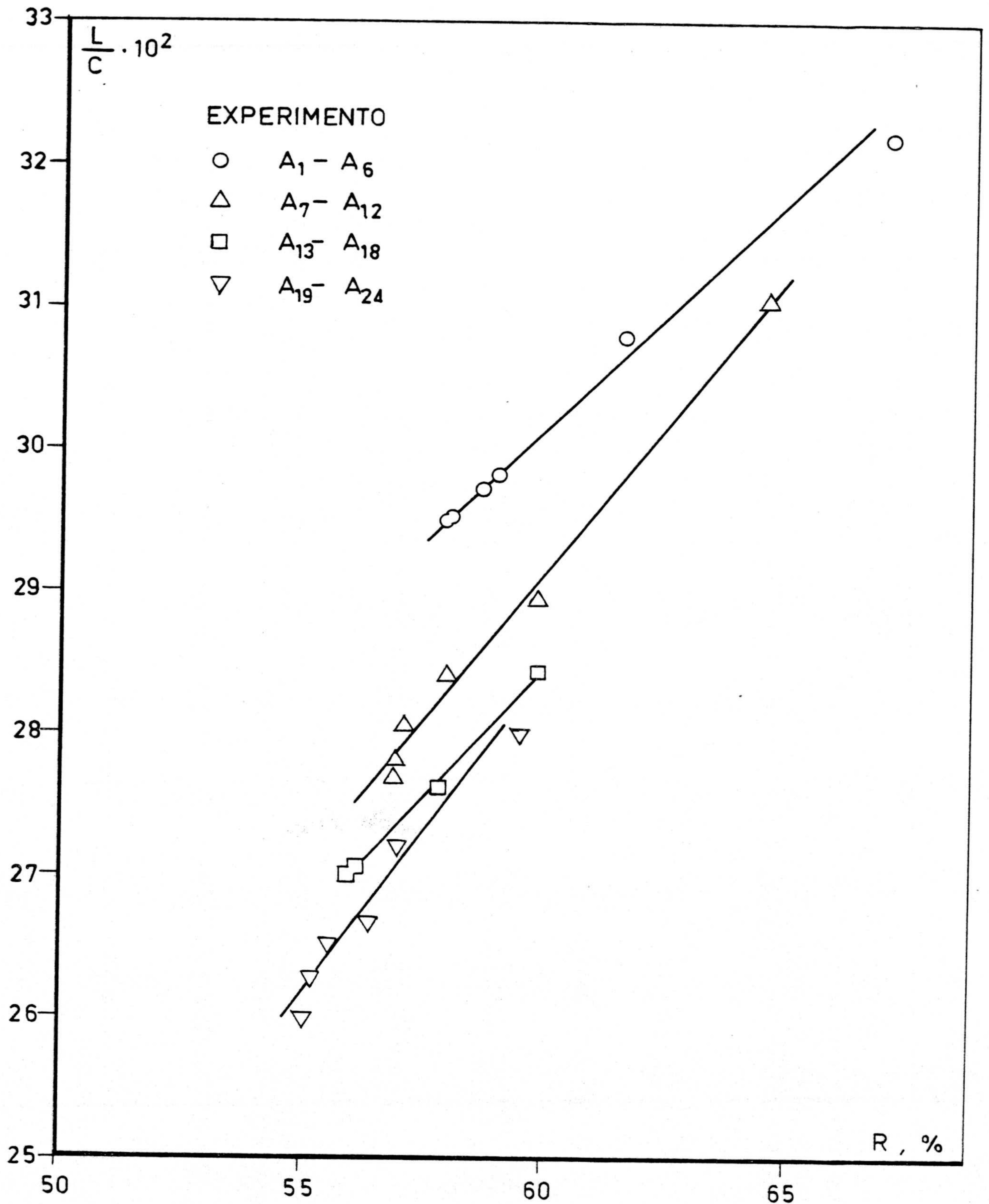


FIG 5.4

rimentos de 30% de NaOH (sobre madera seca) y sulfidez variable del 0 al 30% (los datos de la relación lignina-carbohidratos correspondientes a estos experimentos se encuentran en la tabla 5.5). Esta figura, que corresponde al diagrama propuesto por Ross(1957), pone de manifiesto que las líneas correspondientes a las distintas cocciones son más bajas cuanto mayor es la sulfidez, lo que indica una mayor bondad de la cocción, ya que para el mismo rendimiento en pasta, ésta tendría una menor relación lignina-carbohidratos. Sin embargo, las líneas correspondientes al 20 y al 30% de sulfidez están muy próximas - por lo que su diferencia es relativamente pequeña.

Estos resultados, que son consistentes con los de Legg y Hart(1960), nos llevaron a seleccionar un 30% en NaOH y un 25% de sulfidez como la composición del licor más idónea para realizar los experimentos a presión superior a la atmosférica.

TABLA 5.5

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>L/C</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>L/C</u>
A-1	0,3218	A-13	0,2842
A-2	0,3078	A-14	0,2823
A-3	0,2980	A-15	0,2761
A-4	0,2972	A-16	0,2756
A-5	0,2952	A-17	0,2707
A-6	0,2950	A-18	0,2700
A-7	0,3106	A-19	0,2799
A-8	0,2894	A-20	0,2720
A-9	0,2841	A-21	0,2661
A-10	0,2804	A-22	0,2651
A-11	0,2780	A-23	0,2626
A-12	0,2767	A-24	0,2594

5.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL TIEMPO DE COCCION

Para analizar la influencia de estas variables se realizaron los experimentos B y C, cuyos resultados primarios se indican en las tablas 4.4 a 4.31, perfiles temperatura-tiempo, y 4.32 a 4.36, características de la pasta obtenida.

A continuación se analizarán, sucesivamente la influencia de estas variables sobre el rendimiento en pasta y las velocidades de disolución de lignina y carbohidratos. Finalmente, utilizando los datos de la tabla 4.37, se tratará de relacionar el consumo de reactivos químicos con las características finales de la pasta obtenida.

5.2.1. Relación entre el rendimiento en pasta y el factor H de Vroom

Los valores del rendimiento en pasta, indicados en las tablas 4.32 y 4.33, se han representado frente al tiempo, con la temperatura como parámetro, en las figuras 5.5 y 5.6.

Si se comparan las curvas de las distintas temperaturas, experimentos C, se observa que para las correspondientes a 120 y 140°C la disminución del rendimiento en pasta con el tiempo es gradual pero más

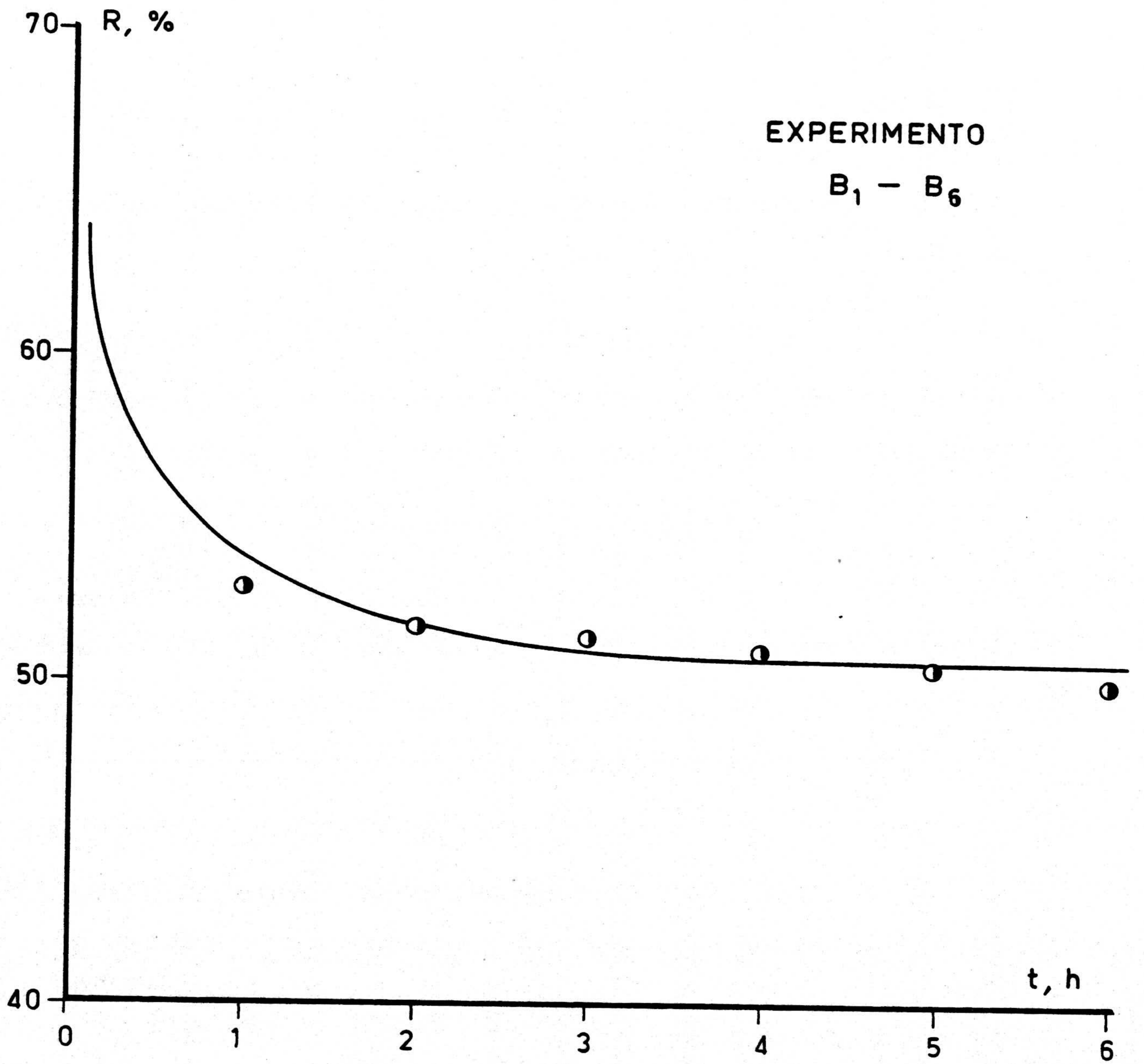


FIG 5.5

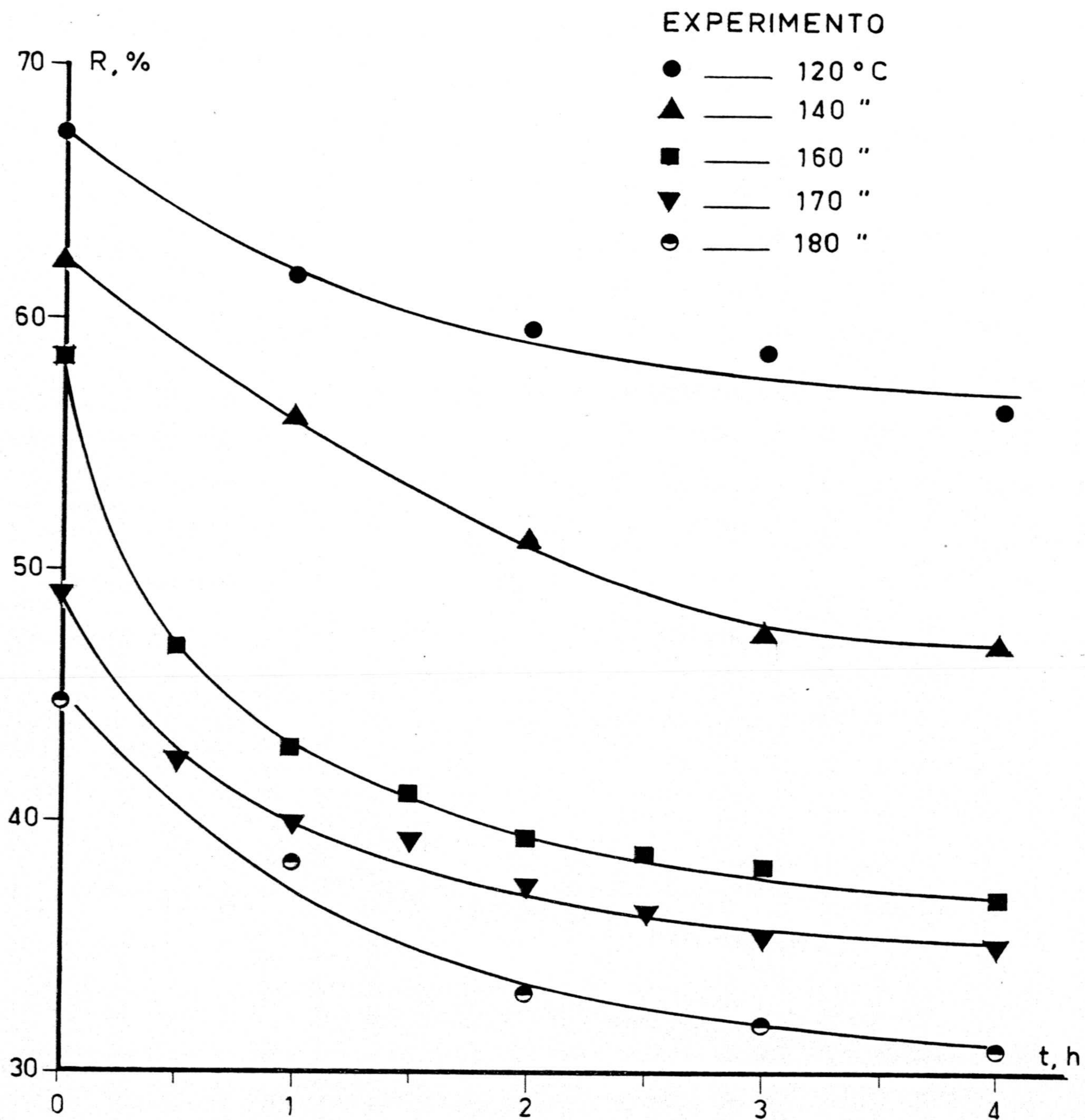


FIG 5.6

acusada en el segundo caso.

Cuando se estudian las correspondientes a 160, 170 y 180°C, aparecen en ellas dos zonas bien diferenciadas; una primera zona en que la variación es muy rápida y una segunda zona en que esta variación es mucho más lenta, llegando un momento en que la prolongación de la cocción apenas baja el rendimiento. La justificación de estas dos zonas está, por una parte, en la rápida disolución de las hemicelulosas en el primer tramo, Wilder y Daleski (1965) y, por otra, en que en las cocciones Kraft se disuelve primero la lignina procedente de la lamela media y después la procedente de la pared secundaria, Basu (1974). En las cocciones a 120 y 140°C la lignina que se disolvería principalmente sería la procedente de la lamela media; al aumentar la temperatura, después de disuelta ésta, lo haría la procedente de la pared secundaria, más difícil de extraer, y por ello se apreciarían las dos zonas en las curvas.

En la figura 5.5 se han indicado los valores del rendimiento en pasta de los experimentos B, observándose que quedan comprendidos entre las cocciones correspondientes a 120 y 140°C como era de esperar, dado que su temperatura es 120°C pero su sulfidez era superior (30%).

Utilizando la ecuación dada en la In--

roducción de definición del factor H de Vroom(1957)

$$H = \int_0^t e^{43,20 - \frac{11113}{T}} dt$$

Se ha procedido a su cálculo para cada una de las cocciones realizadas, por integración numérica, a partir de los perfiles temperatura-tiempo indicados en las tablas 4.4 a 4.31. El organigrama de cálculo de dicho factor se indica en la figura 5.7.

Los valores de H calculados por este procedimiento se indican en la tabla 5.6, para cada uno de los experimentos C realizados y en la tabla 5.7 los correspondientes a los experimentos B.

En la figura 5.8 se han representado los valores del rendimiento en pasta frente al factor H, para los experimentos C, observándose que a pesar de que la temperatura varía desde 120 a 180°C, los resultados experimentales se ajustan aceptablemente a una única curva decreciente, lo que indica que el factor H cumple adecuadamente su misión de combinar los efectos de las variables temperatura-tiempo, es decir, al aumentar H disminuye el rendimiento tanto si este aumento es debido a la temperatura o al tiempo.

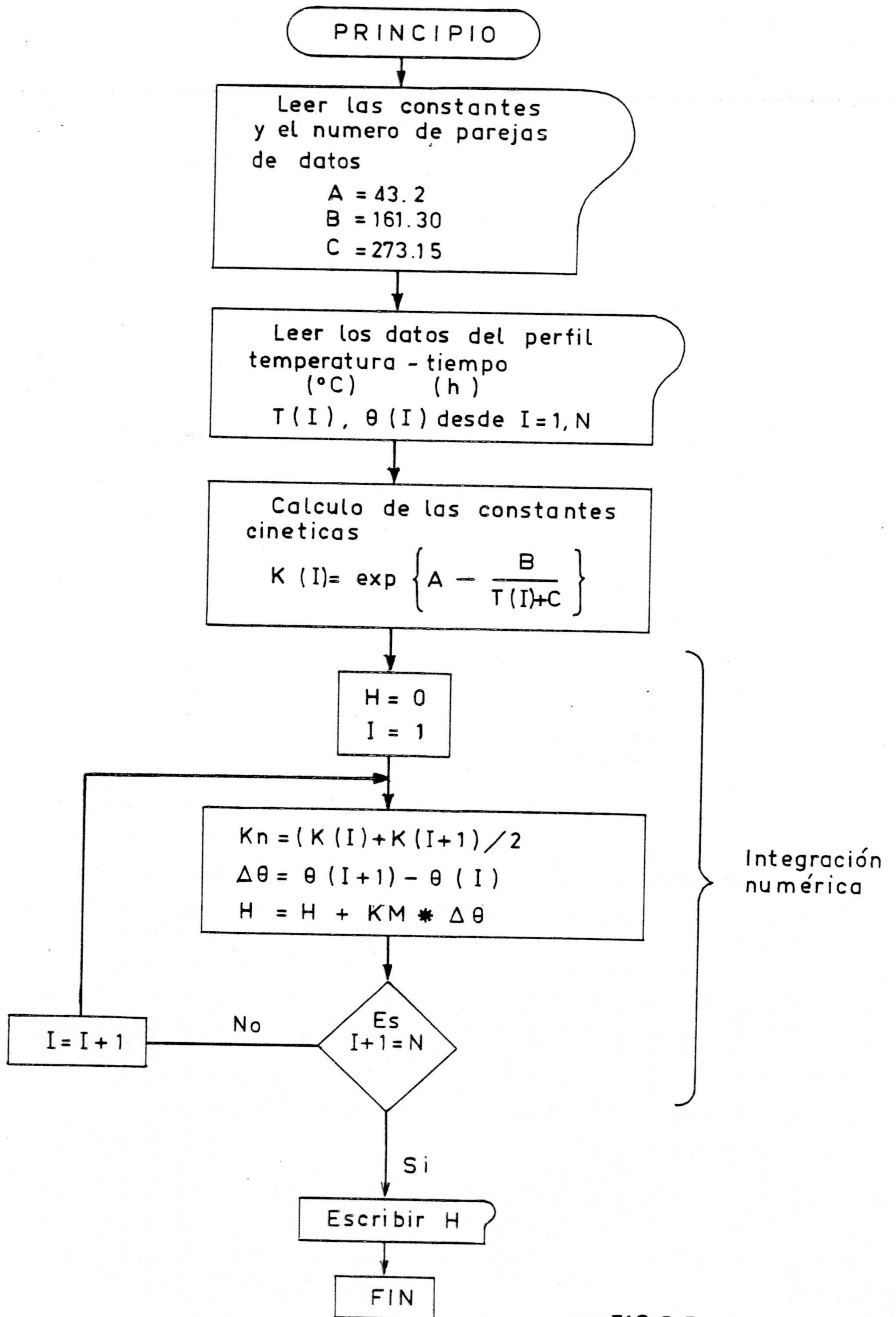


FIG 5.7

TABLA 5.6

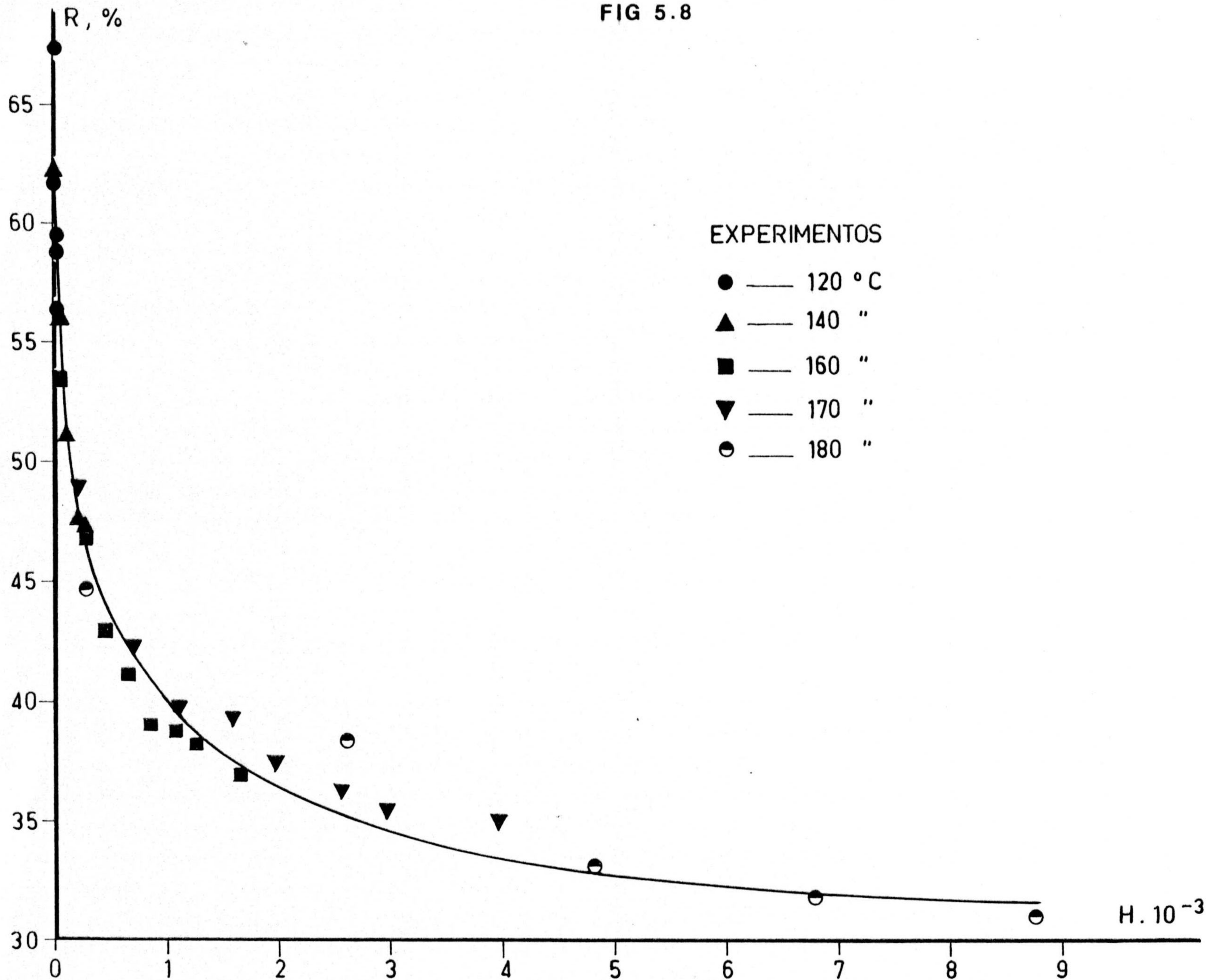
<u>EXPERIMENTO</u>	<u>H</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>H</u>
C-1	2	C-16	1087
C-2	10	C-17	1299
C-3	19	C-18	1696
C-4	29	C-19	233
C-5	38	C-20	706
C-6	13	C-21	1145
C-7	80	C-22	1605
C-8	146	C-23	1988
C-9	214	C-24	2576
C-10	279	C-25	2995
C-11	63	C-26	3973
C-12	289	C-27	548
C-13	470	C-28	2611
C-14	689	C-29	4593
C-15	883	C-30	6787
		C-31	8769

TABLA 5.7

RESULTADOS FINALES EXPERIMENTOS B

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>H</u>	<u>LR</u>	<u>CR</u>	<u>L/C</u>
B-1	9	9,61	33,76	0,2846
B-2	18	9,36	33,22	0,2817
B-3	27	9,29	33,12	0,2805
B-4	36	9,21	32,96	0,2793
B-5	45	9,03	32,66	0,2764
B-6	54	8,49	32,30	0,2627

FIG 5.8



En la figura 5.8 se pueden apreciar - también dos tramos diferentes: el primero, de gran variación del rendimiento con el factor H, que correspondería a la disolución de las hemicelulosas y de la lignina de la lamela media y el segundo, en que la disminución del rendimiento es mucho más lenta, que correspondería principalmente, a la disolución de la lignina procedente de la pared secundaria de las fibras.

Para valores del factor H muy altos la disminución del rendimiento al aumentar el factor H se hace prácticamente nula y parece tenderse a un rendimiento residual.

Para valores del factor H pequeños se tiende a un valor del rendimiento próximo a un 70%. La razón de que para un factor H cero, el rendimiento no sea del 100% está en su ecuación de definición que conduce a que el factor H valga 0 a 100°C. Sin embargo, en una cocción antes de llegar a esa temperatura se han disuelto gran cantidad de componentes en el licor. Por tanto este dato daría indicación de la solubilidad de la madera en el licor de cocción a 100°C.

En la bibliografía, Chari(1973) y Hattton(1972), se han propuesto diferentes expresiones analíticas para tratar de relacionar el rendimiento en pasta con el factor H de Vroom, entre las que merecen desta

carse las siguientes:

$$R = a + \frac{b}{H} \quad (5.4)$$

$$R = a H^{-b} \quad (5.5)$$

$$R = a - b \lg H \quad (5.6)$$

Donde las constantes a y b pueden ser funciones de la composición química del licor aunque en este caso, debido a que se utiliza una alta relación licor/madera y también una alta concentración de reactivos, puede admitirse que la concentración de OH^- permanece aproximadamente constante y, por tanto, los valores de a y de b.

Las expresiones (5.4), (5.5) y (5.6) se han ensayado para los resultados obtenidos en esta investigación en las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 respectivamente.

En la figura 5.9 se deduce que la relación (5.4) no se cumple en este caso, por lo que hay que concluir que esta correlación no es válida para el tipo de madera que nos ocupa. En la figura 5.10 se ha representado la forma linealizada de la ecuación (5.5), tomando logaritmos en ambos miembros, se observa en ella que los puntos se alinean aceptablemente a una recta de pendiente $-0,101$ y ordenada en el origen $1,909$. Es decir,

FIG 5.9

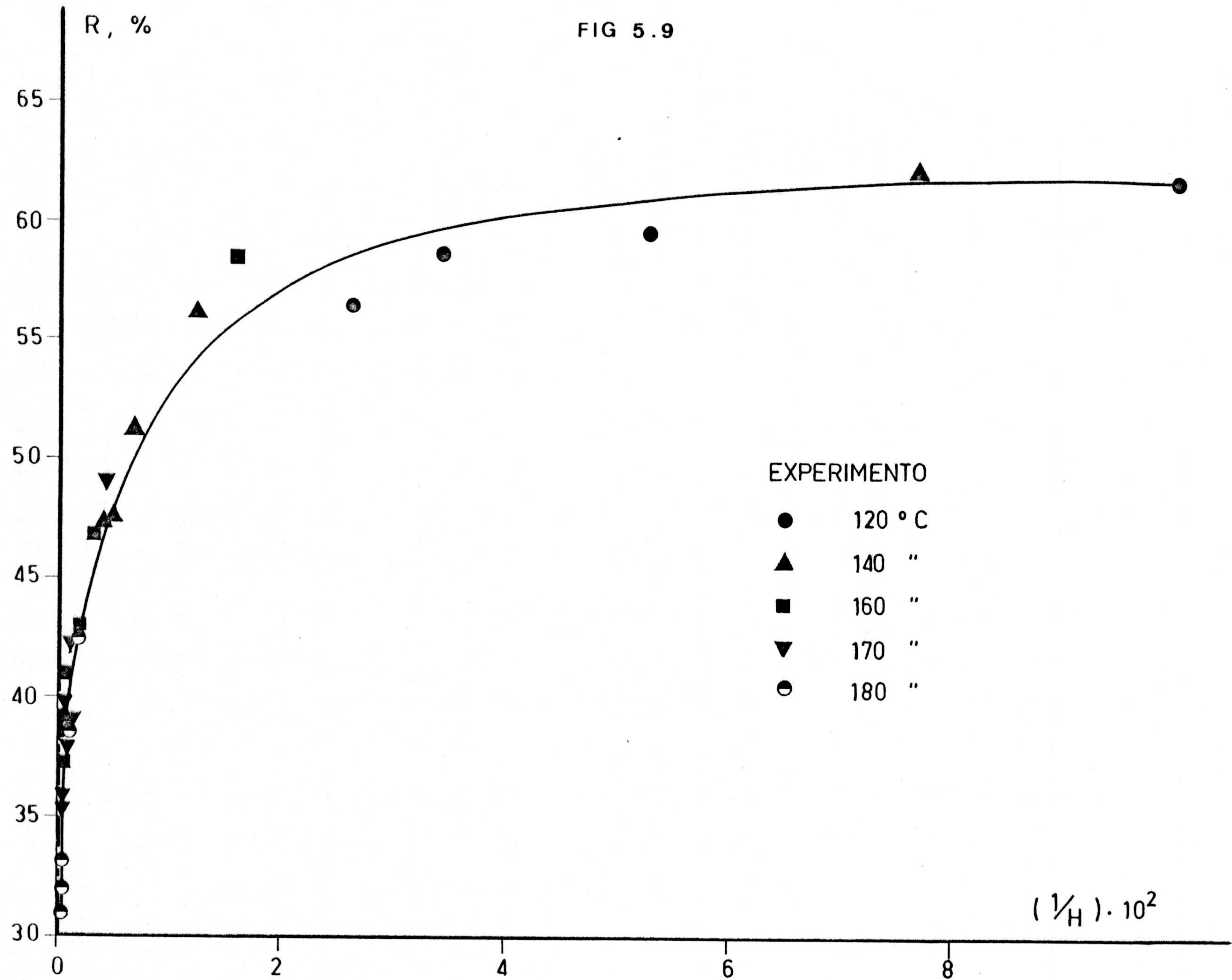
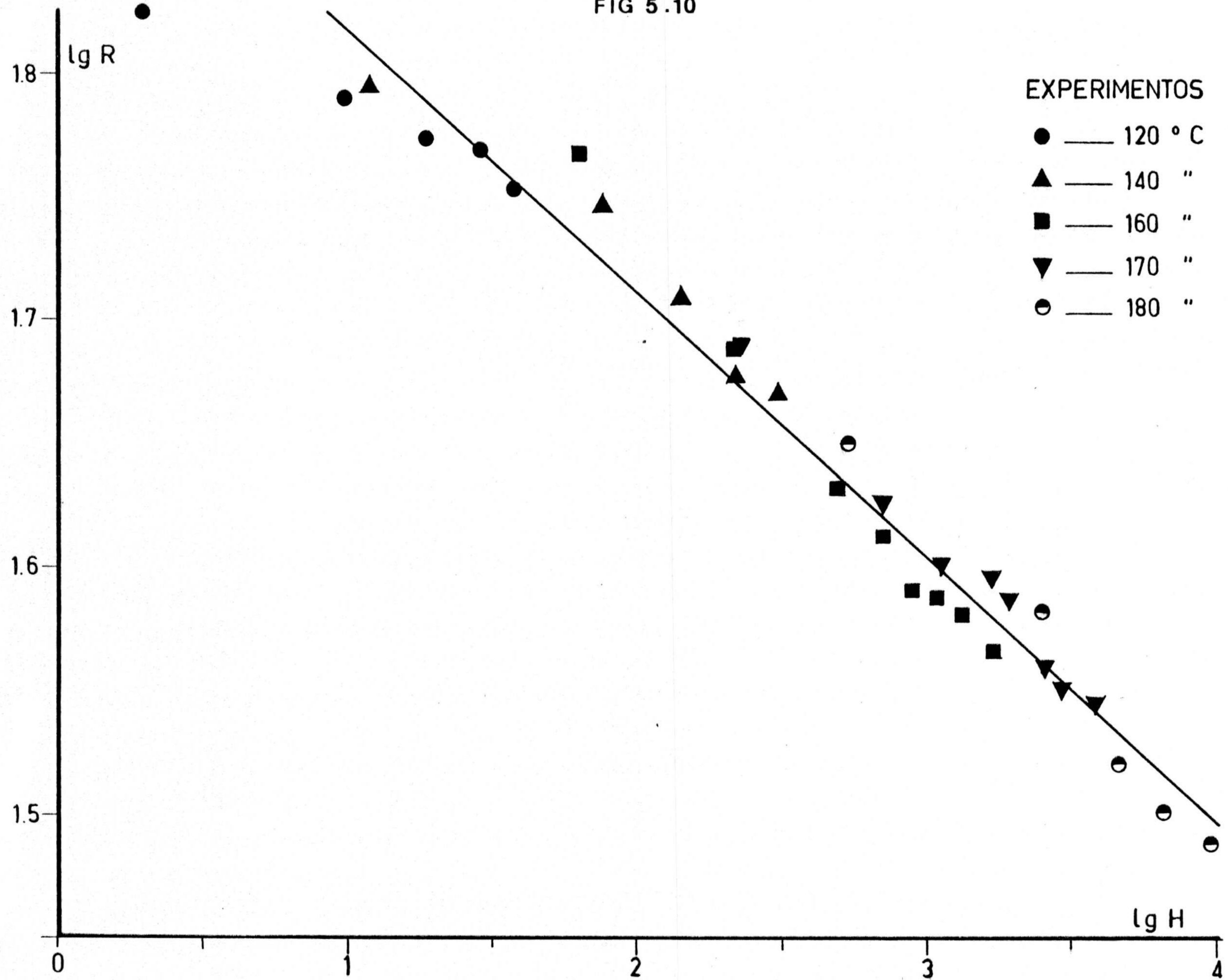


FIG 5.10



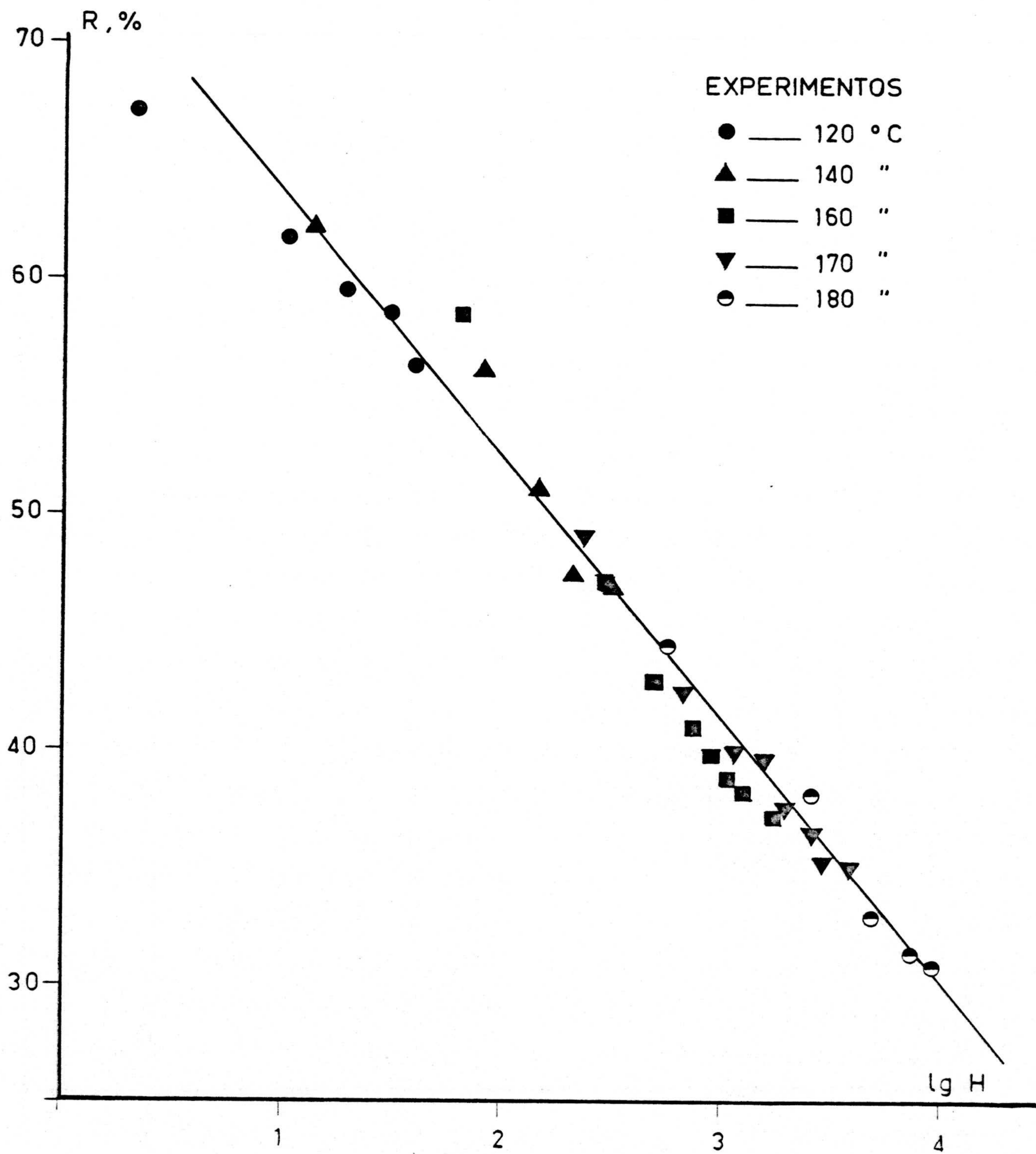


FIG 5.11

se obtiene la ecuación:

$$R = 81,2 H^{-0,101} \quad r^2 = 0,965 \quad (5.7)$$

En la figura 5.11 se ha representado - el rendimiento en pasta frente al logaritmo del factor-H, de acuerdo con la ecuación (5.6). Se observa en ella - que los resultados experimentales se ajustan también a- ceptablemente a esta ecuación obteniéndose la expresión

$$R = 73,8 - 10,6 \lg H \quad r^2 = 0,977 \quad (5.8)$$

El más alto valor del coeficiente de - regresión de esta última ecuación indica que este tipo- de relación analítica entre el rendimiento y el factor- H, es la que mejor explica los resultados experimentales obtenidos en esta investigación, como se observa en la - figura 5.12 en la que se ha representado los rendimien- tos en pasta calculados mediante la ecuación (5.8) fren- te a los medidos experimentalmente, se ve en esta figura que la ecuación (5.8) reproduce la mayoría de los resul- tados experimentales con un error del 10 % .

Aunque los coeficientes de regresión - obtenidos para las ecuaciones (5.7) y (5.8) son relati- vamente bajos debe tenerse presente la extraordinaria - complejidad del proceso que se está considerando y, por- tanto, que la bondad de las ecuaciones propuestas es del

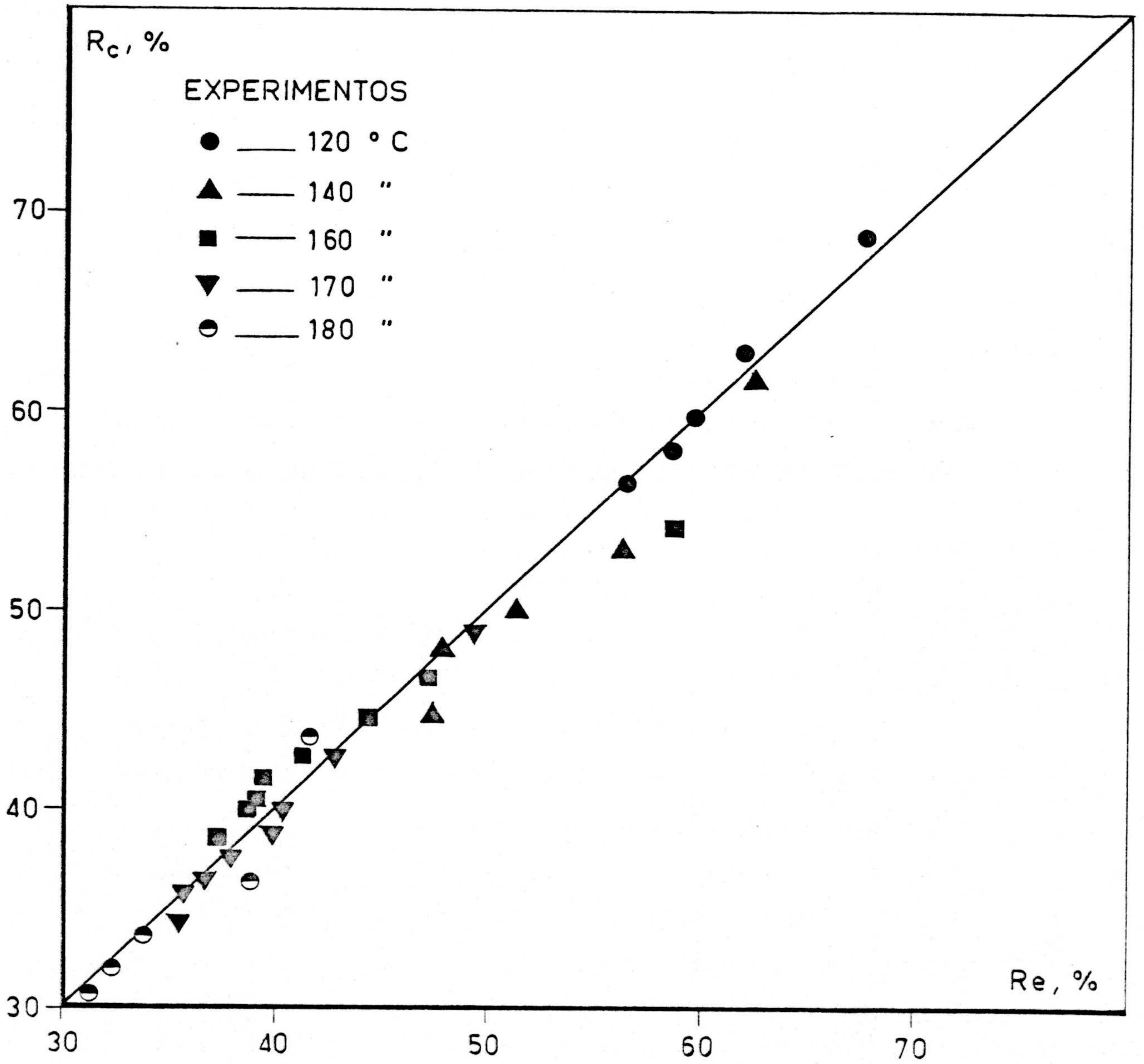


FIG 5.12

mismo orden que las utilizadas industrialmente y publicadas en la bibliografía, Hatton(1973b).

Los valores correspondientes a los experimentos B se han representado en la figura 5.13, -rendimiento en pasta frente al factor H-, si se compara esta figura con la 5.8 se observa que los rendimientos en pasta son algo inferiores a los correspondientes a los experimentos C, para los mismos valores de H, como era de esperar dada la mayor sulfidez utilizada en esta serie de experimentos.

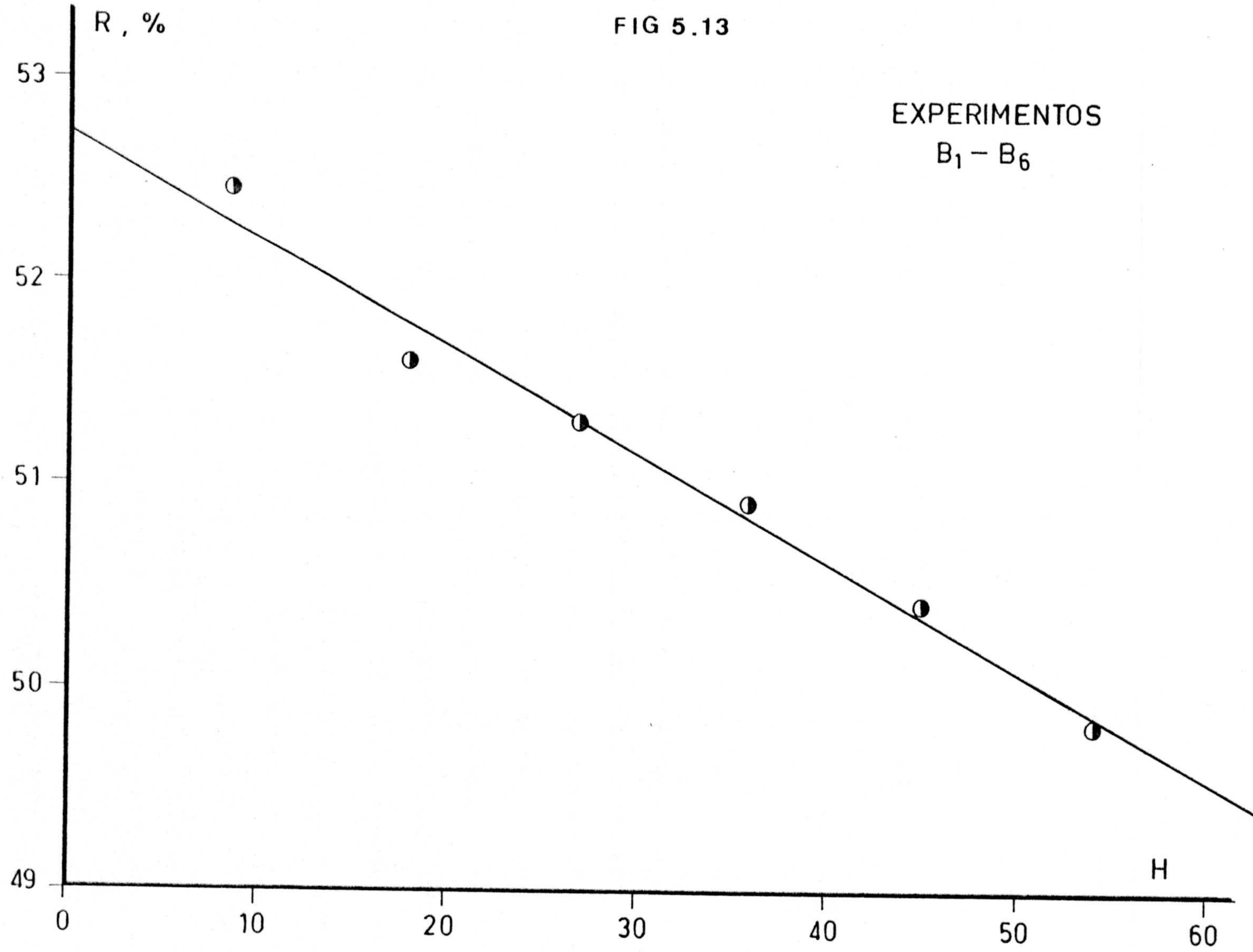
Las ecuaciones (5.4), (5.5) y (5.6) se han ensayado para esta serie de experimentos, representándose en las figuras 5.14, 5.15 y 5.16, respectivamente. Al igual que anteriormente, en la figura 5.14 se observa que la relación (5.4) no se cumple, mientras que en las figuras 5.15 y 5.16 se observa que las ecuaciones (5.5) y (5.6) si ajustan aceptablemente los datos experimentales, obteniéndose las ecuaciones:

$$R = 56,44 H^{-0,030} \quad r^2 = 0,966 \quad (5.9)$$

$$R = 56,20 - 3,55 \lg H \quad r^2 = 0,968 \quad (5.10)$$

Como ocurría con los experimentos C, es la ecuación (5.6) la que mejor representa los resultados. Aunque, dada la escasa variación de H en estos expe-

FIG 5.13



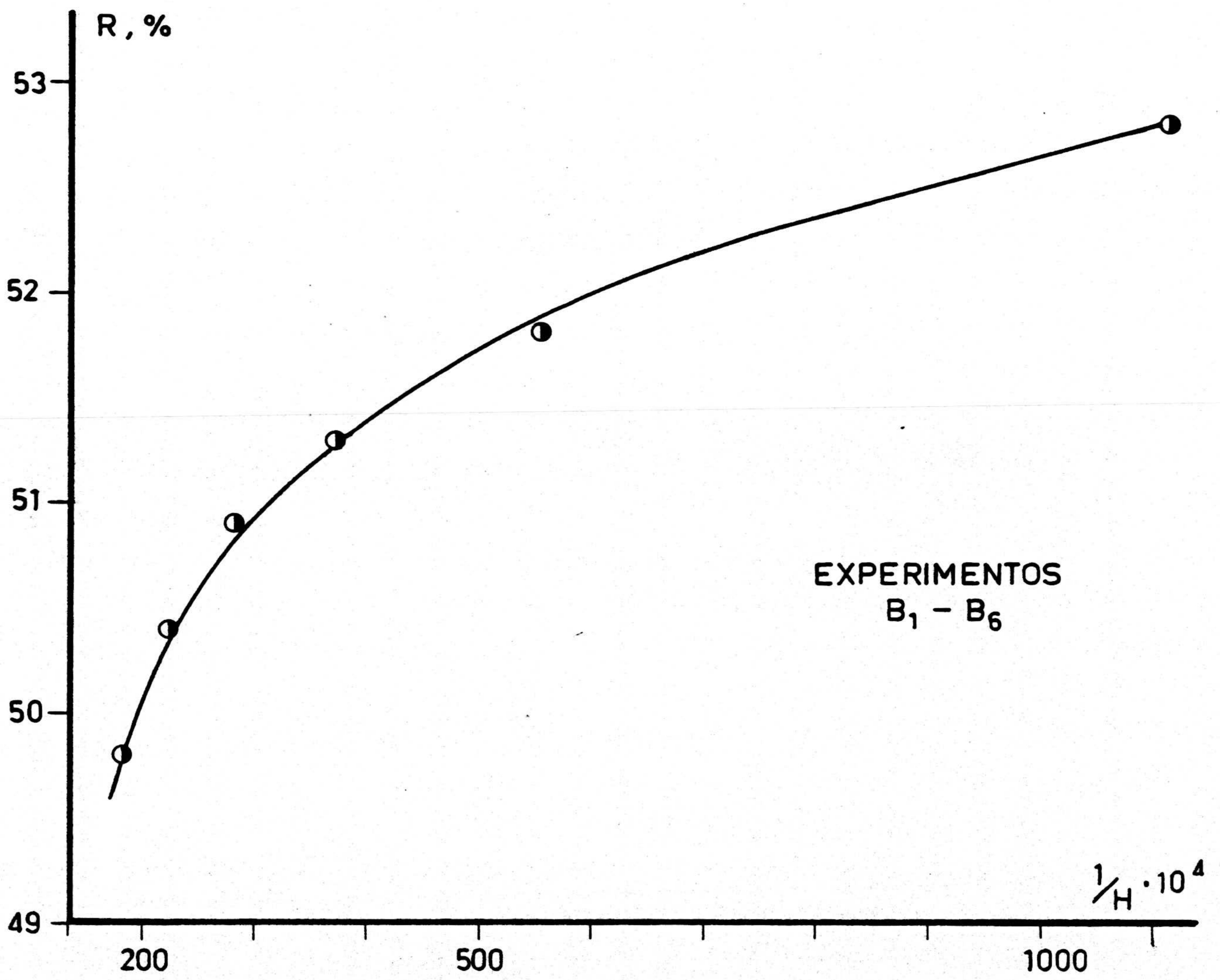


FIG 5.14

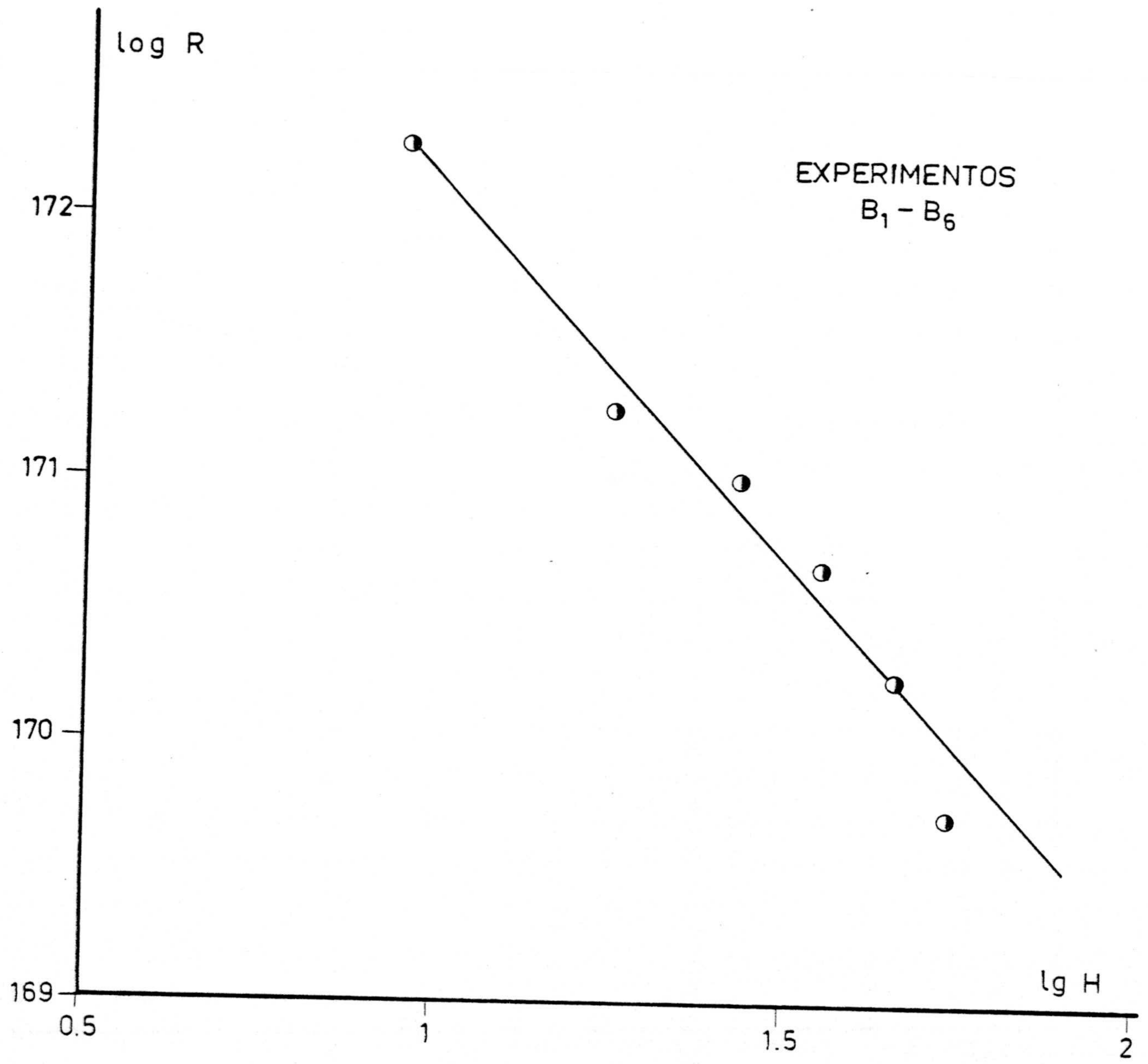


FIG 5.15

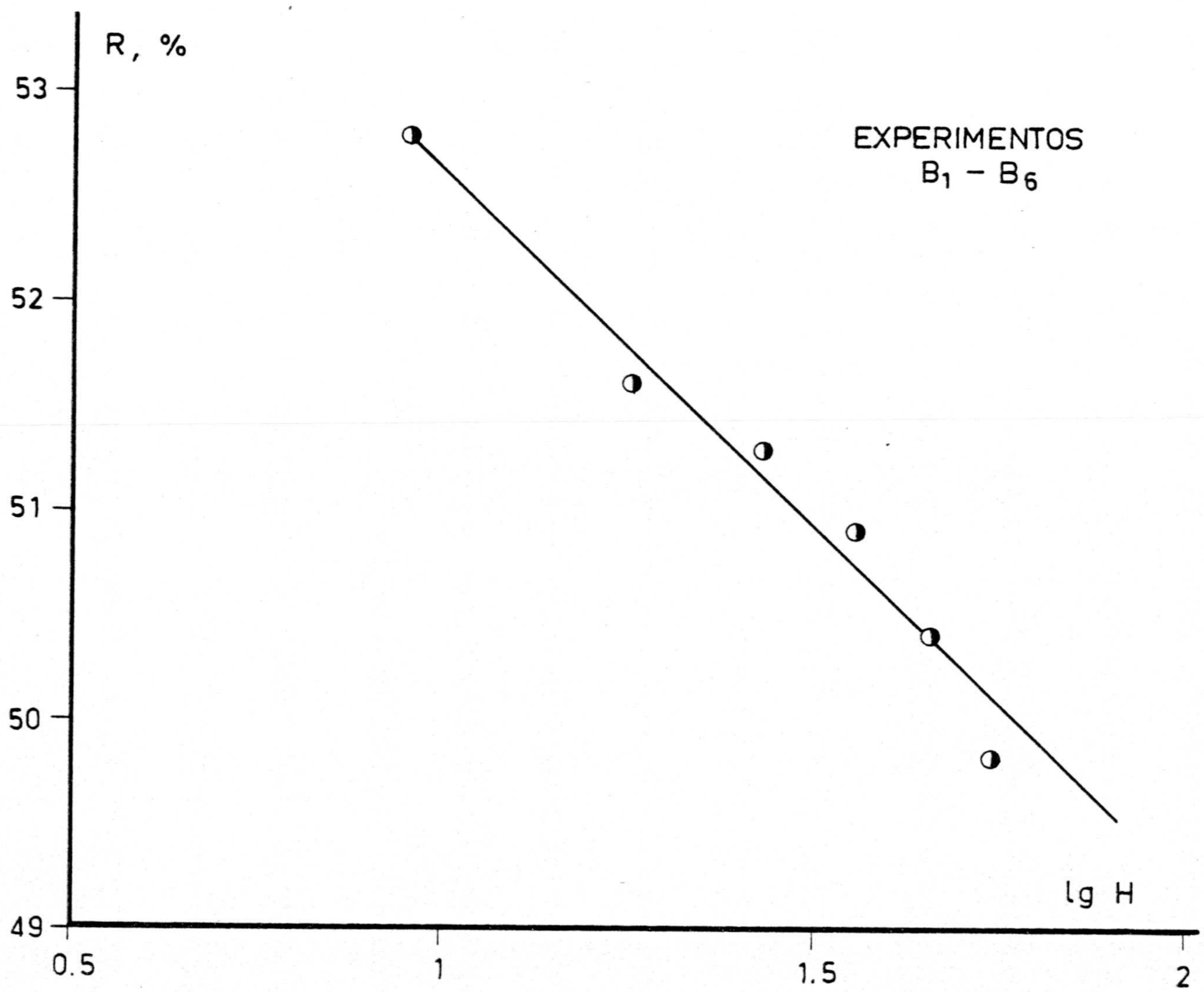


FIG 5.16

rimentos, la validez de las ecuaciones (5.9) y (5.10) es muy restringida.

Conviene destacar, sin embargo, la disminución del exponente de H en la ecuación (5.9) y del coeficiente del $\lg H$ en la ecuación (5.10), con respecto a los valores de las ecuaciones (5.7) y (5.8), lo que indica la influencia de la composición del licor en la relación rendimiento en pasta-factor H.

5.2.2. Velocidad de disolución de la lignina

En la tabla 4.34 se indica el contenido en lignina de la pasta resultante en los experimentos realizados. Es evidente, que multiplicando estos valores por el rendimiento en pasta se obtendrá la cantidad absoluta de lignina residual en cada experimento, como ya se ha hecho en la interpretación de los experimentos A. Los valores obtenidos de LR se indican en la tabla 5.8 y se representan frente al tiempo en la figura 5.17.

Con objeto de tratar de interpretar la cinética de la disolución de la lignina pueden seguirse dos métodos; uno, más simplificado, consistirá en suponer aproximadamente equivalentes los periodos de calentamiento y enfriamiento de todos los experimentos realizados a la misma temperatura, y tratar de interpretar cada serie de experimentos tomando como valor inicial del -

TABLA 5.8

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>LR</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>LR</u>
C-1	15,36	C-16	3,73
C-2	13,11	C-17	3,38
C-3	11,80	C-18	2,97
C-4	11,12	C-19	6,65
C-5	10,51	C-20	5,25
C-6	12,86	C-21	4,05
C-7	9,98	C-22	3,44
C-8	7,82	C-23	3,09
C-9	6,47	C-24	2,70
C-10	6,32	C-25	2,40
C-11	10,30	C-26	2,26
C-12	7,00	C-27	5,25
C-13	5,65	C-28	2,71
C-14	4,87	C-29	1,85
C-15	4,10	C-30	1,68
		C-31	1,50

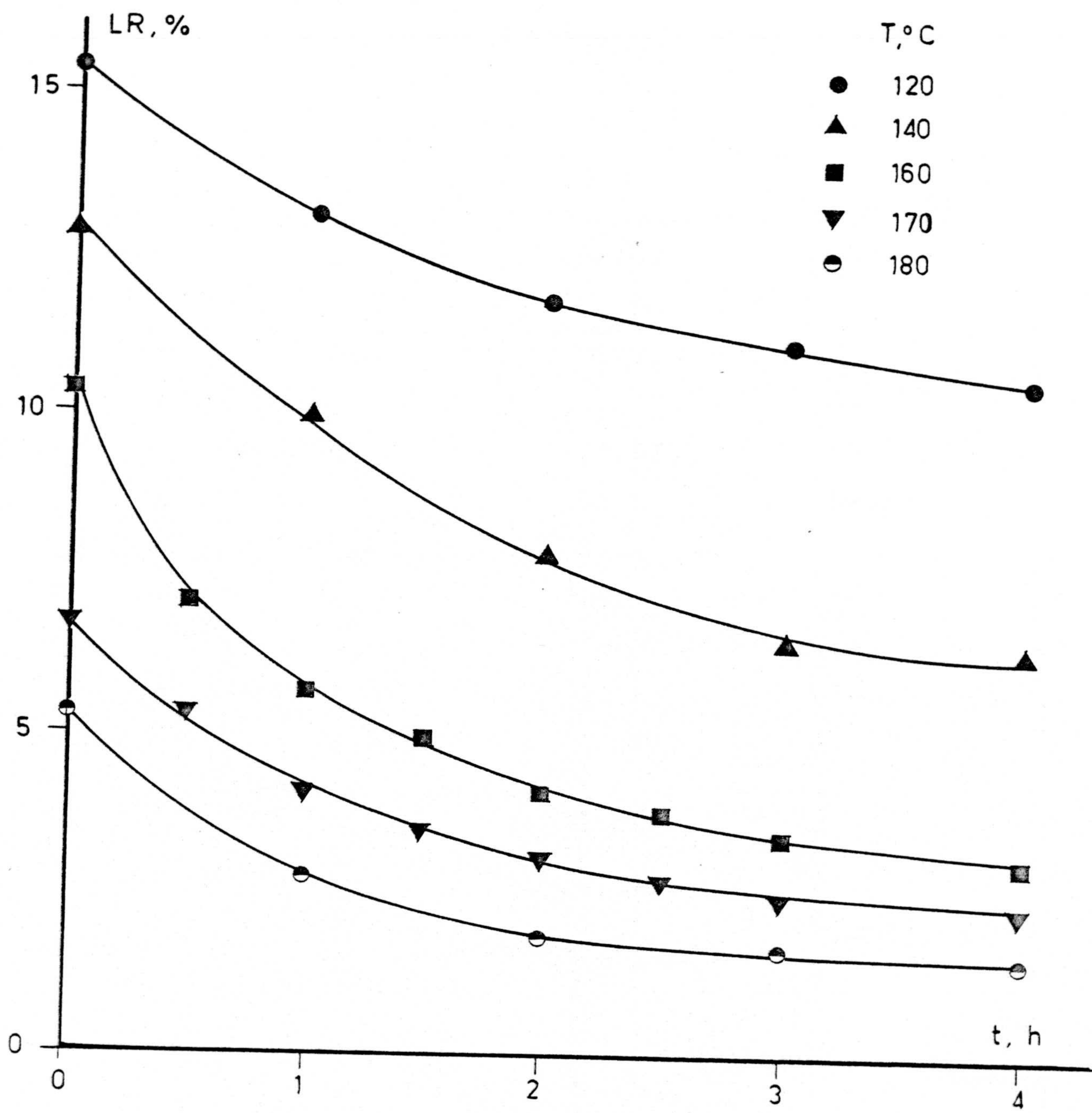


FIG 5.17

contenido en lignina, el correspondiente al experimento de tiempo de palier 0; otro, más riguroso, consistirá en tomar como valor inicial del contenido en lignina el correspondiente a la madera original y, teniendo en cuenta los perfiles temperatura-tiempo de cada experimento, tratar de interpretar la cinética de la disolución de la lignina.

Es evidente, que en el primer método -- las variables temperatura y tiempo se analizan independientemente y, por tanto, de manera mucho más sencilla; -- mientras que en el segundo es necesario tener en cuenta simultáneamente los efectos de ambas variables.

Del estudio bibliográfico realizado, -- que se indica brevemente en la parte 2 de esta memoria, se han seleccionado dos modelos cinéticos para analizar la velocidad de disolución de la lignina: el primero, basado en el concepto de una lignina residual insoluble, y el segundo, basado en la existencia de dos tipos de lignina con diferentes velocidades de disolución.

La aplicación de estos dos modelos nos ha llevado a proponer un tercer modelo equivalente a la existencia de más de dos tipos de lignina que correspondería a un aumento progresivo de la dificultad de su disolución.

A continuación se aplican estos tres modelos indicados a los resultados obtenidos en esta investigación, utilizando, en cada uno de ellos, los dos métodos comentados anteriormente.

5.2.2.1 Modelo basado en una lignina residual insoluble

Si se considera que una cierta fracción de la lignina permanece prácticamente insoluble a cada temperatura y que su velocidad de disolución es de primer orden con respecto a la parte que se solubiliza, la ecuación cinética correspondiente será:

$$-\frac{d LR}{dt} = k (LR - LR_r) \quad (5.11)$$

suponiendo, como se ha indicado anteriormente, que la composición del licor puede considerarse prácticamente constante.

Separando variables e integrando la ecuación (5.11),

$$\ln (LR - LR_r) = a - kt \quad (5.12)$$

y despejando LR

$$LR = LR_r + b \exp (-kt) \quad (5.13)$$

Esta última ecuación puede aplicarse a los resultados indicados en la tabla 5.8, para cada temperatura, suponiendo un valor de LR_r y ajustando por regresión lineal los resultados experimentales hasta optimizar el valor del coeficiente de regresión. De esta manera se han obtenido las ecuaciones que se indican en la tabla 5.9

TABLA 5.9

AJUSTE DE LOS RESULTADOS A LA ECUACION (5.13)

<u>T, °C</u>	<u>ECUACION OBTENIDA</u>	<u>r²</u>
120	LR = 9,6 + 5,6 exp (-0,45t)	0,998
140	LR = 5,8 + 7,5 exp (-0,70t)	0,972
160	LR = 2,7 + 7,0 exp (-0,80t)	0,996
170	LR = 2,1 + 4,8 exp (-0,86t)	0,993
180	LR = 1,4 + 3,4 exp (-0,88t)	0,986

Se observa en esta tabla que la ecuación (5.13) ajusta bien los resultados obtenidos; la lig-nina residual insoluble va disminuyendo al aumentar la temperatura y la constante cinética aumentando, como era de esperar.

Sin embargo, en la figura 5.18 se obser-va que la constante cinética no se ajusta a la ecuación de Arrhenius y que la variación de LR_r con la temperatu

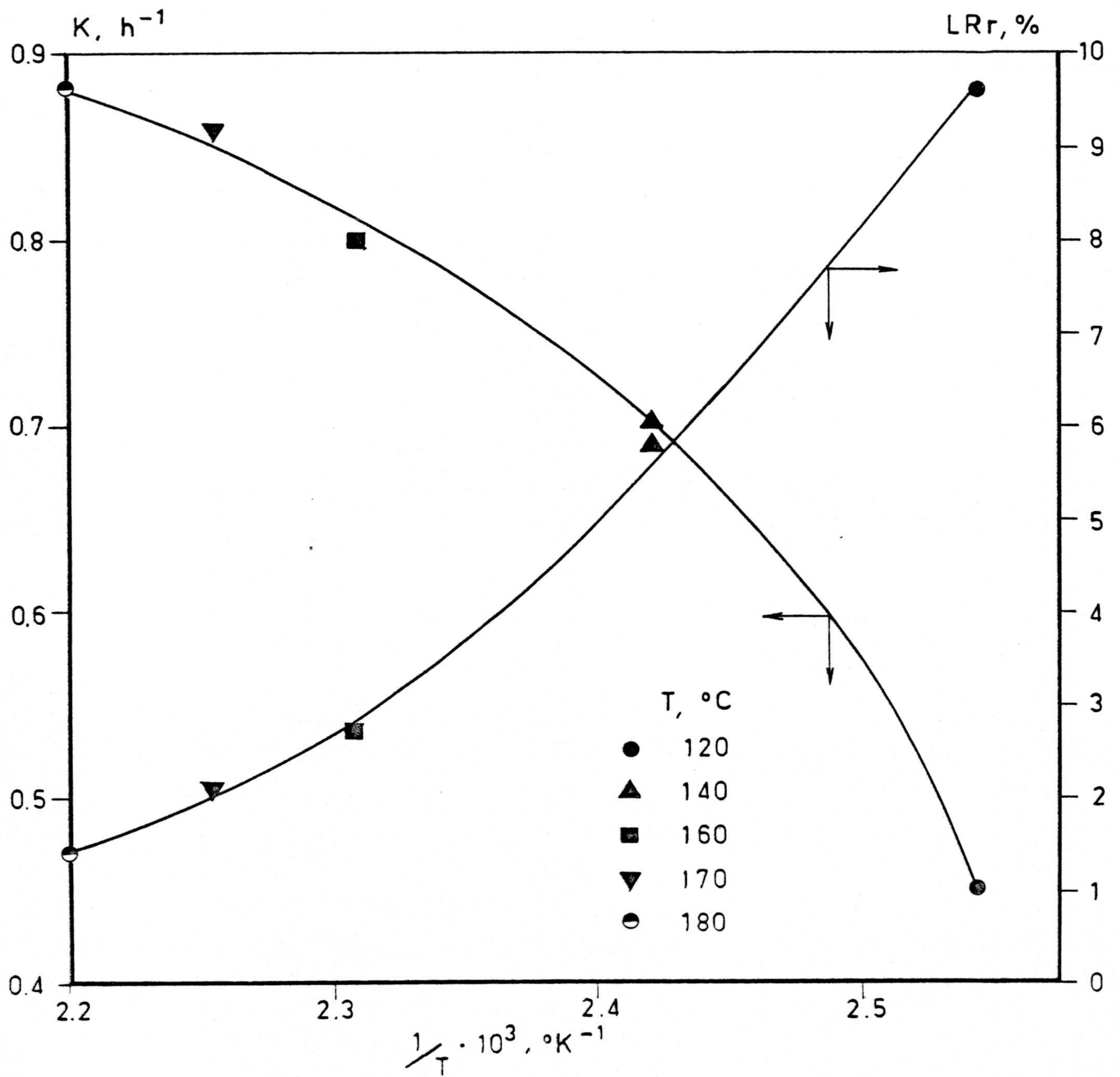


FIG 5.18

ra es también compleja.

Se pensó a continuación, que no fuera aceptable la hipótesis de composición del licor practicamente constante en cada temperatura y, por tanto, que la velocidad de disolución de la lignina dependiera también del álcali activo existente en cada instante, es de cir:

$$-\frac{d LR}{dt} = k (A.A.) (LR - LR_r) \quad (5.14)$$

Teniendo en cuenta que las ecuaciones indicadas en la tabla 5.9 ajustan bien los resultados obtenidos, se emplearon éstas para hallar el valor de la velocidad de disolución de la lignina y mediante los resultados indicados en la tabla 4.37 se calculó, para cada experimento, el valor de la relación:

$$-\frac{1}{(A.A.)} \frac{d LR}{dt} \quad (5.15)$$

que de acuerdo con la ecuación (5.14) debe ser una función lineal de la lignina residual. Por regresión se obtuvieron las ecuaciones que se indican en la tabla 5.10

Al igual que en la tabla 5.9 se observa que los resultados se ajustan bien a la ecuación -- (5.14) y que los valores de la constante cinética aumentan con la temperatura, mientras que los de la lignina

residual disminuyen, siendo estos últimos del mismo orden que los obtenidos anteriormente.

TABLA 5.10

AJUSTE DE LOS RESULTADOS A LA ECUACION (5.14)

<u>T, °C</u>	<u>ECUACION OBTENIDA</u>	<u>r²</u>
120	$-\frac{1}{(A. A.)} \frac{d LR}{dt} = 0,0185 (LR - 9,32)$	0,994
140	$-\frac{1}{(A. A.)} \frac{d LR}{dt} = 0,0330 (LR - 5,54)$	0,996
160	$-\frac{1}{(A. A.)} \frac{d LR}{dt} = 0,0352 (LR - 2,14)$	0,962
170	$-\frac{1}{(A. A.)} \frac{d LR}{dt} = 0,0457 (LR - 1,87)$	0,986
180	$-\frac{1}{(A. A.)} \frac{d LR}{dt} = 0,0479 (LR - 1,15)$	0,982

No obstante, como se observa en la figura 5.19, la variación de ambas magnitudes con la temperatura presenta el mismo problema ya indicado con respecto a la ecuación (5.13). Este resultado indica, en primer lugar, que la hipótesis de considerar constante la compo

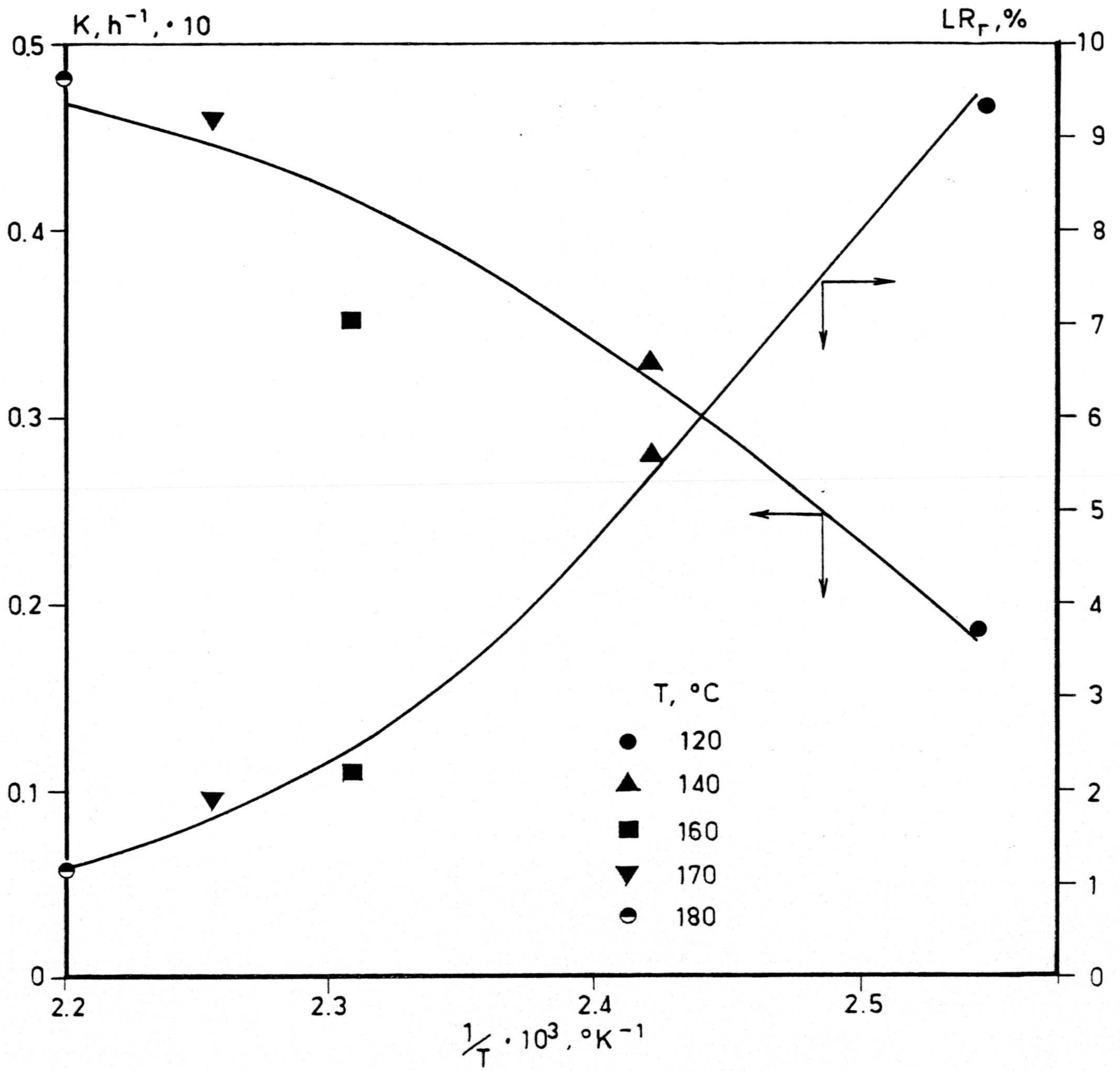


FIG 5.19

sición del licor es aceptable y, en segundo lugar, que los modelos basados en la utilización de una lignina residual insoluble, no representan adecuadamente la variación con la temperatura de los resultados obtenidos.

5.2.2.2 Modelos basados en dos clases de lignina

Las curvas de contenido en lignina frente al tiempo, indicadas en la figura 5.17, parecen indicar un orden de reacción mayor que 1, con respecto a la lignina residual.

En efecto, si se supone que la velocidad de disolución de la lignina viene dada por

$$-\frac{d LR}{dt} = k (LR)^n \quad (5.16)$$

separando variables e integrando:

$$\frac{1}{n-1} \frac{1}{LR^{n-1}} = a + kt \quad \text{para } n \neq 1 \quad (5.17)$$

Ecuación que se cumple bien para $n = 3$ como se observa en las figuras 5.20 y 5.21 y en la tabla 5.11.

Por otra parte, al representar el logaritmo de la constante cinética frente a la inversa de la temperatura absoluta, figura 5.22, se observa que los

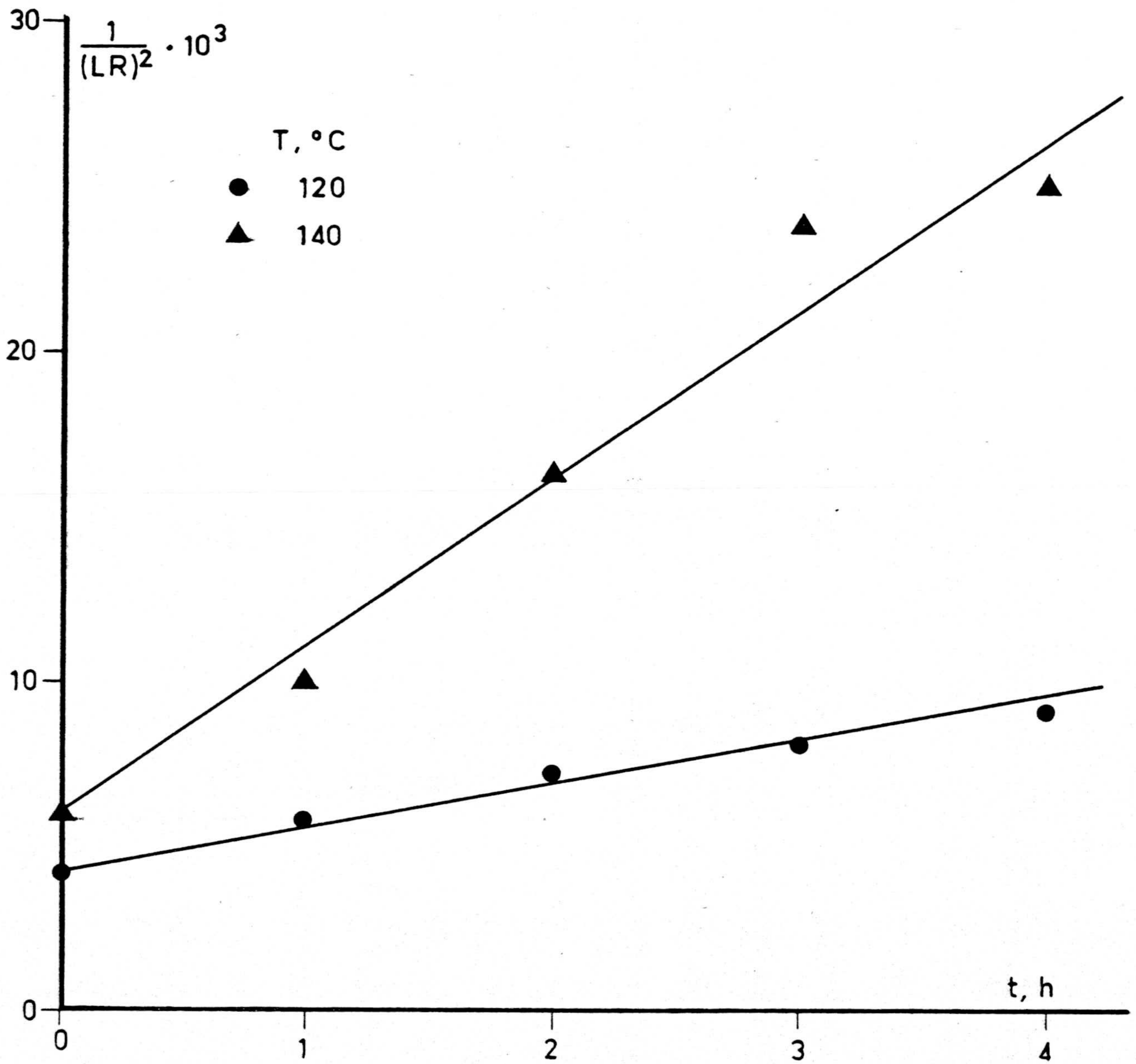


FIG 5.20



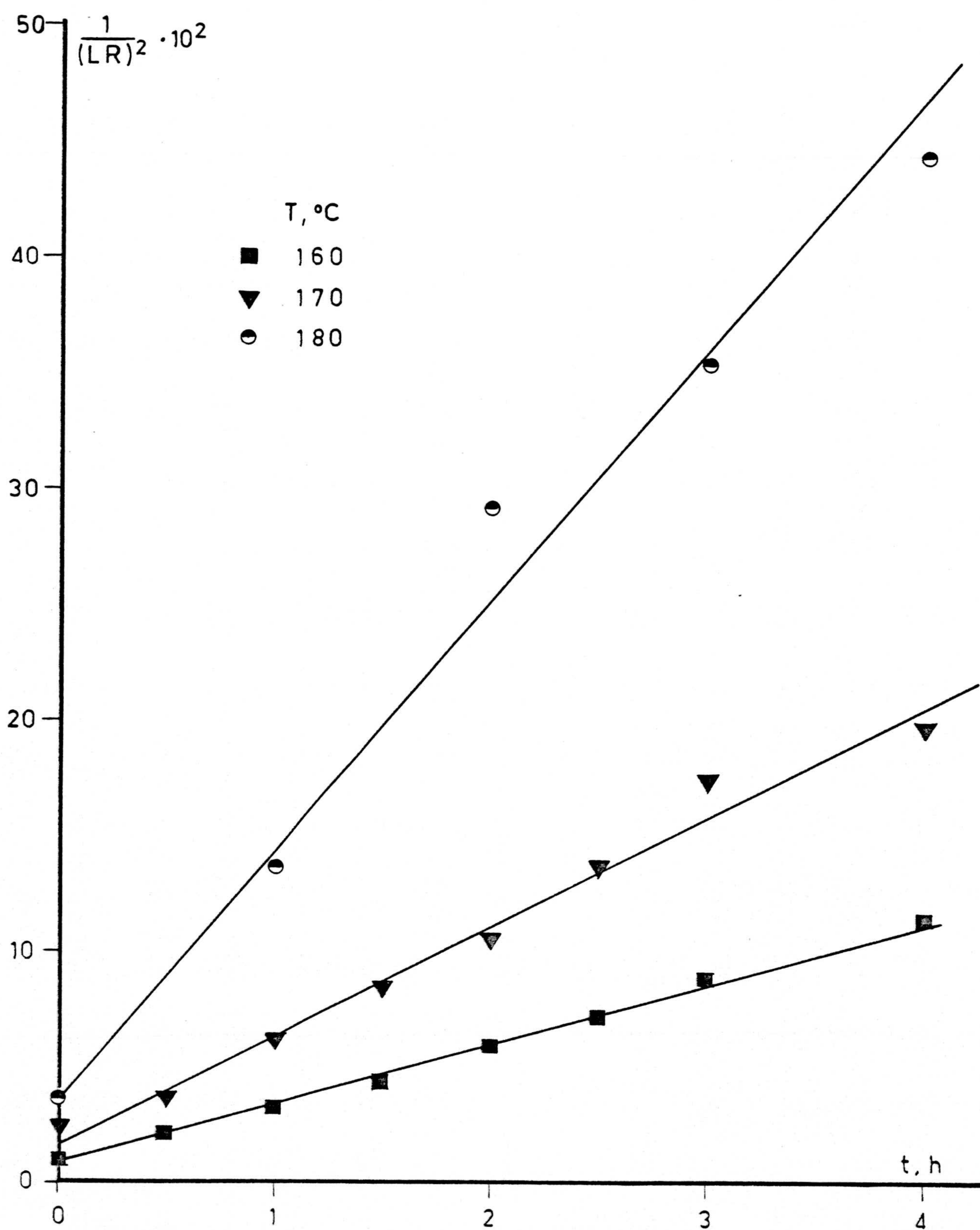


FIG 5.21

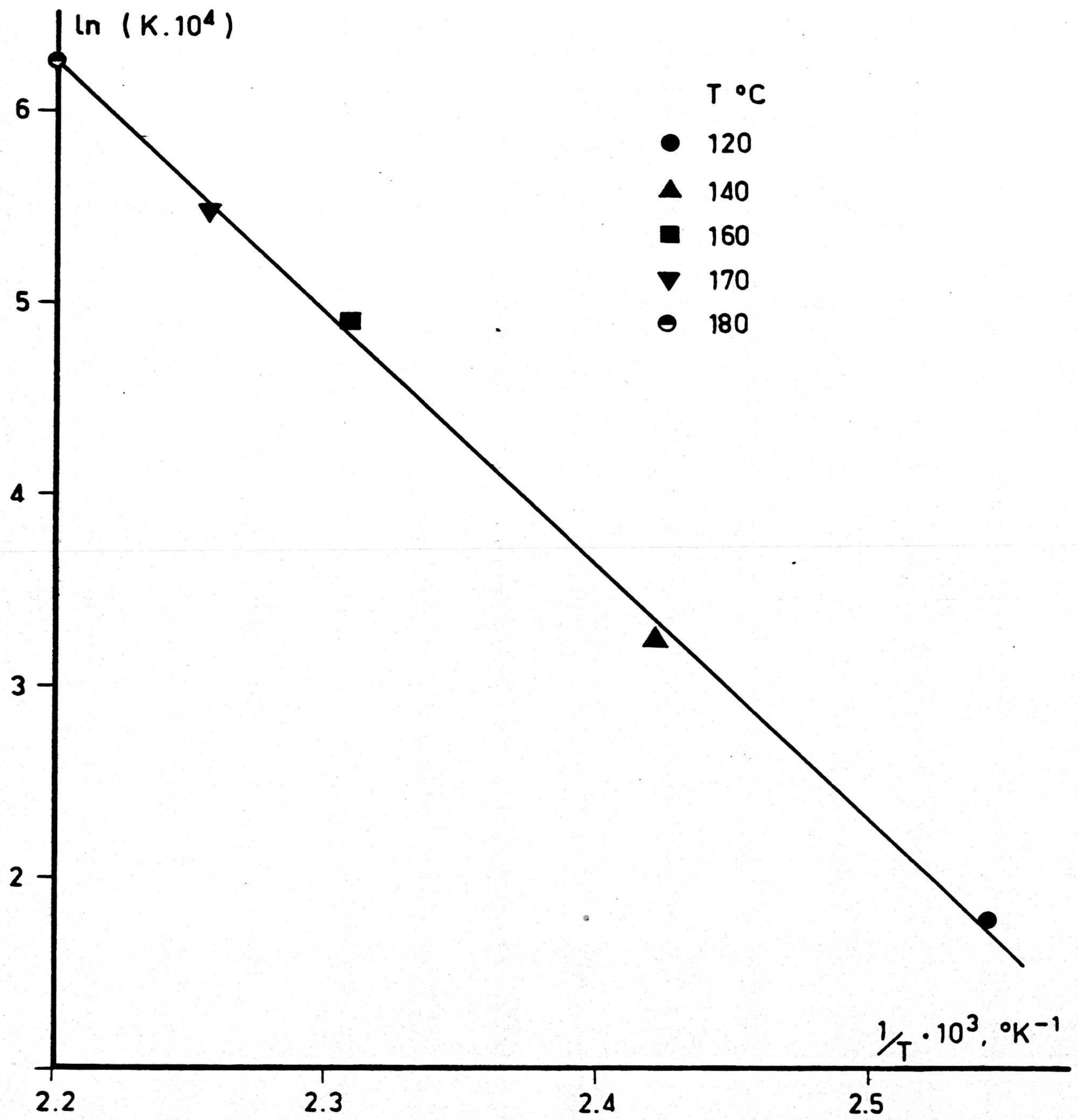


FIG 5.22

valores obtenidos se ajustan bien a la ecuación de Arrhenius

$$k = 2,34 \cdot 10^{11} \exp \left(-26300 \frac{1}{R \cdot T} \right) \quad r^2 = 0,998 \quad (5.18)$$

TABLA 5.11

AJUSTE DE LOS RESULTADOS A LA ECUACION (5.17)

<u>T, °C</u>	<u>ECUACION OBTENIDA</u>	<u>r²</u>
120	$\frac{1}{(LR)^2} = 0,0045 + 0,00119 t$	0,985
140	$\frac{1}{(LR)^2} = 0,0059 + 0,00518 t$	0,965
160	$\frac{1}{(LR)^2} = 0,0065 + 0,0265 t$	0,996
170	$\frac{1}{(LR)^2} = 0,0171 + 0,0468 t$	0,984
180	$\frac{1}{(LR)^2} = 0,0458 + 0,103 t$	0,981

Conocida la variación de la constante cinética con la temperatura es posible una interpretación más rigurosa de los resultados obtenidos, utilizando

do los perfiles temperatura-tiempo para cada experimento, indicados en las tablas 4.4 a 4.31. En efecto, la integración de (5.16), con $n = 3$, teniendo en cuenta (5.18), conduce a:

$$\frac{1}{(LR)^2} = \frac{1}{(L_0)^2} + 4,68 \cdot 10^{11} \int_0^t \exp\left(-\frac{13240}{T}\right) dt \quad (5.19)$$

Ecuación que reproduce bien los resultados obtenidos hasta aproximadamente $LR = 9$, pero no para valores más altos de esta variable, como se observa en la figura 5.23.

Dado que la suma de dos reacciones de primer orden conduce a resultados semejantes a una reacción de orden superior, se pensó que el buen ajuste obtenido mediante la ecuación (5.16), con $n = 3$, podía ser debido a la existencia de dos tipos de lignina con diferentes velocidades de disolución.

Por otra parte, como ya se ha indicado en la introducción de esta memoria, la lignina que impregna los materiales celulósicos forma parte de la pared secundaria de las células en las que se encuentra íntimamente mezclada con las microfibrillas de celulosa y también de la lamela media, cementando las células entre sí, en la que su contenido en celulosa es mucho menor.

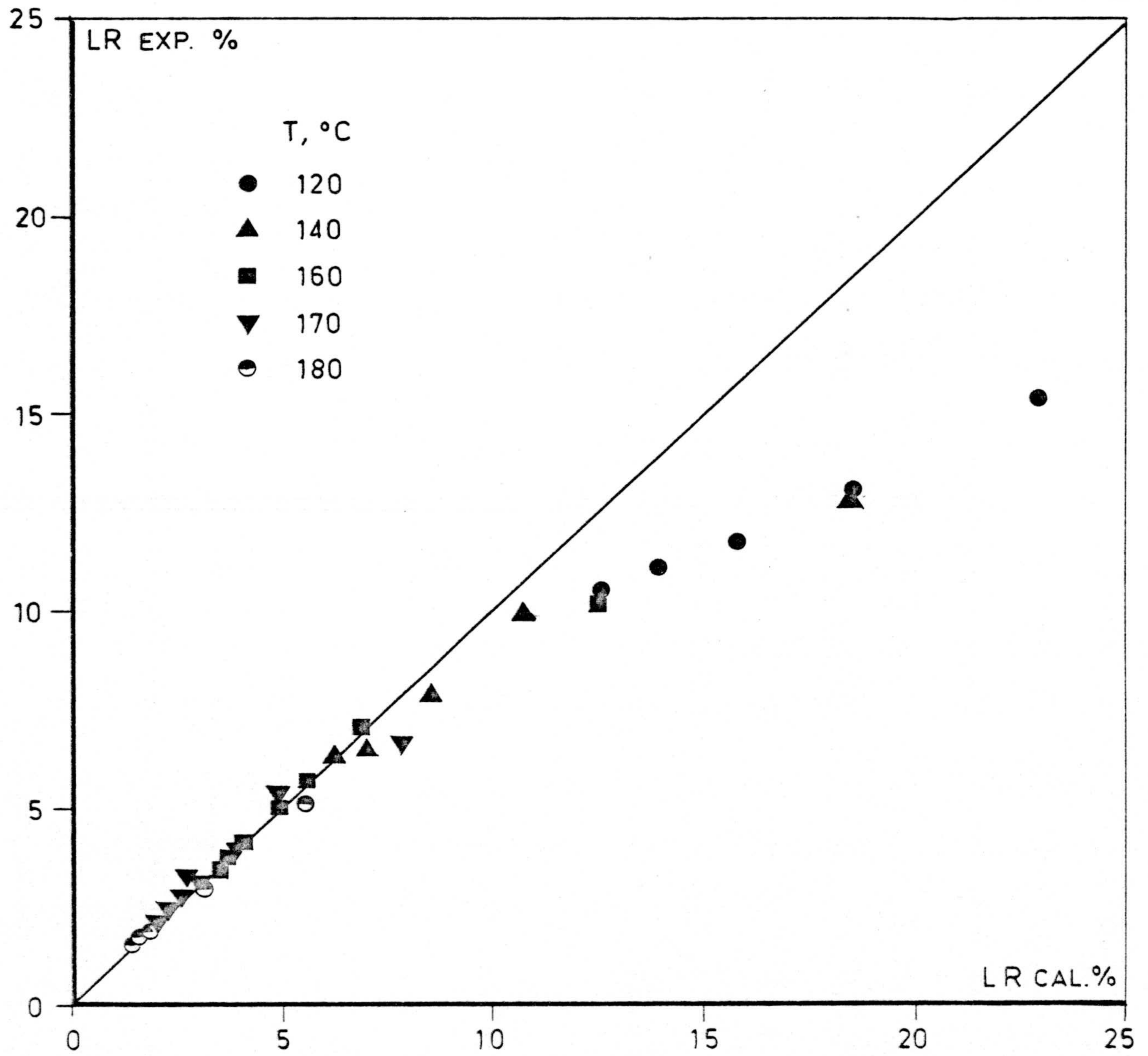


FIG 5.23

Si se consideran dos clases de lignina:

$$LR = LR_a + LR_b \quad (5.20)$$

y que el proceso de disolución de ambas es de primer orden:

$$-\frac{d LR_a}{dt} = k_a LR_a \quad (5.21)$$

$$-\frac{d LR_b}{dt} = k_b LR_b \quad (5.22)$$

Integrando las ecuaciones (5.21) y (5.22), se obtiene:

$$LR_a = LR_{a0} \exp(-k_a t) \quad (5.23)$$

$$LR_b = LR_{b0} \exp(-k_b t) \quad (5.24)$$

con lo que teniendo en cuenta (5.20):

$$LR = LR_{a0} \exp(-k_a t) + LR_{b0} \exp(-k_b t) \quad (5.25)$$

Sin embargo, es complicada la aplicación de la ecuación (5.25) a los resultados obtenidos ya que para cada temperatura requiere la determinación-

de tres parámetros, dos de los cuales aparecen en exponenciales; ya que:

$$LR_{a0} + LR_{b0} = LR_0 \quad (5.26)$$

Siendo LR_0 la lignina residual correspondiente a tiempo cero para cada temperatura, cuyo valor es conocido.

Sin embargo, la distribución de la lignina entre los dos tipos a tiempo cero no tiene por que ser la misma para todas las temperaturas ya que en el periodo de calentamiento, distinto de una serie de experimentos a otra, se habrían disuelto en diferentes proporciones.

Un método aproximado que podría utilizarse estaría basado en el desarrollo en serie de las exponenciales:

$$\exp(-k_a t) = 1 - k_a t + \frac{k_a^2 t^2}{2!} - \frac{k_a^3 t^3}{3!} + \dots \quad (5.27)$$

con lo que sustituyendo en (5.25):

$$LR = (LR_{a0} + LR_{b0}) - (LR_{a0} k_a + LR_{b0} k_b) t + \left(\frac{LR_{a0} k_a^2 + LR_{b0} k_b^2}{2} \right) t^2 - \left(\frac{LR_{a0} k_a^3 + LR_{b0} k_b^3}{6} \right) t^3 + \dots \quad (5.28)$$

Para comparar la ecuación (5.28) con los resultados experimentales, se dividió toda ella por la lignina residual correspondiente a tiempo cero, con lo que queda:

$$\begin{aligned} \frac{LR}{LR_0} = & (\alpha + \beta) - (\alpha k_a + \beta k_b)t + \\ & + \left(\frac{\alpha k_a^2 + \beta k_b^2}{2} \right) t^2 - \left(\frac{\alpha k_a^3 + \beta k_b^3}{6} \right) t^3 + \dots \end{aligned} \quad (5.29)$$

siendo $\alpha = \frac{LR_{a0}}{LR_0}$ (5.30)

y $\beta = \frac{LR_{b0}}{LR_0}$ (5.31)

ajustándose los resultados experimentales a polinomios de tercer grado en función del tiempo, que se indican en la tabla 5.12.

$$\frac{LR}{LR_0} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 \quad (5.32)$$

Comparando las ecuaciones (5.29) y (5.32) se deduce:

$$\alpha + \beta = a_0 = 1 \quad (5.33)$$

$$\alpha k_a + \beta k_b = a_1 \quad (5.34)$$

$$\frac{\alpha}{2} k_a^2 + \frac{\beta}{2} k_b^2 = a_2 \quad (5.35)$$

$$\frac{\alpha}{6} k_a^3 + \frac{\beta}{6} k_b^3 = a_3 \quad (5.36)$$

donde la ecuación (5.33) debe ser igual a 1 de acuerdo con (5.26).

TABLA 5.12

AJUSTE DE LOS RESULTADOS A POLINOMIOS DE TERCER GRADO

<u>T, °C</u>	<u>ECUACION OBTENIDA</u>
120	$\frac{LR}{LR_0} = 1,0002 - 0,1894t + 0,0465t^2 - 0,0047t^3$
140	$\frac{LR}{LR_0} = 0,9997 - 0,2416t + 0,0160t^2 + 0,0031t^3$
160	$\frac{LR}{LR_0} = 0,9788 - 0,6119t + 0,2075t^2 - 0,0245t^3$
170	$\frac{LR}{LR_0} = 0,9987 - 0,4944t + 0,1359t^2 - 0,0134t^3$
180	$\frac{LR}{LR_0} = 0,9992 - 0,6876t + 0,2346t^2 - 0,0268t^3$

El sistema formado por las ecuaciones (5.33) a (5.36) permite el cálculo de los parámetros desconocidos α , β , k_a y k_b , por un método iterativo. Sin embargo, el modelo no resultó adecuado ya que en algunas temperaturas se obtuvieron valores negativos de estos parámetros que no tienen sentido físico.

Este modelo basado en la existencia de dos clases de lignina, se ha ensayado también considerando que la variación del álcali activo del licor influye en la cinética de la deslignificación; es decir, introduciendo la nueva variable:

$$\Phi = \int (A.A.) dt \approx \sum_i (A.A.)_m \Delta t_i \quad (5.37)$$

Que englobaría los efectos del tiempo y de la composición del licor. Los valores calculados de Φ , para todos los experimentos C, se indican en la tabla 5.13; y las ecuaciones obtenidas por ajuste a polinomios de tercer orden en la tabla 5.14.

Aplicando las ecuaciones (5.33) a (5.36) a estos nuevos polinomios el resultado fué el mismo que el obtenido anteriormente, lo que descarta definitivamente este modelo y pone de nuevo de manifiesto que la consideración de la composición del licor no facilita la interpretación de los resultados.

TABLA 5.13

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>Φ</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>Φ</u>
C-1	0,000	C-16	43,781
C-2	22,405	C-17	51,431
C-3	43,855	C-18	58,801
C-4	64,700	C-19	0,000
C-5	85,355	C-20	9,120
C-6	0,000	C-21	17,135
C-7	19,975	C-22	24,657
C-8	37,770	C-23	31,882
C-9	54,625	C-24	38,929
C-10	71,030	C-25	45,684
C-11	0,000	C-26	52,169
C-12	9,987	C-27	0,000
C-13	19,107	C-28	14,740
C-14	27,734	C-29	28,195
C-15	35,859	C-30	40,710
		C-31	51,980

TABLA 5.14

AJUSTE DE LOS RESULTADOS A POLINOMIOS DE TERCER GRADO

<u>T, °C</u>	<u>ECUACION OBTENIDA</u>
120	(LR) = $15,36 - 12,95 \cdot 10^{-2}(\phi) + 13,93 \cdot 10^{-4}(\phi)^2 - 63,47 \cdot 10^{-7}(\phi)^3$
140	(LR) = $12,86 - 14,33 \cdot 10^{-2}(\phi) - 28,67 \cdot 10^{-5}(\phi)^2 + 14,20 \cdot 10^{-6}(\phi)^3$
160	(LR) = $10,21 - 36,71 \cdot 10^{-2}(\phi) + 77,09 \cdot 10^{-4}(\phi)^2 - 60,82 \cdot 10^{-6}(\phi)^3$
170	(LR) = $6,68 - 19,39 \cdot 10^{-2}(\phi) + 32,07 \cdot 10^{-4}(\phi)^2 - 20,53 \cdot 10^{-6}(\phi)^3$
180	(LR) = $5,25 - 25,10 \cdot 10^{-2}(\phi) + 60,52 \cdot 10^{-4}(\phi)^2 - 50,21 \cdot 10^{-6}(\phi)^3$

5.2.2.3 Modelo basado en un aumento progresivo en la dificultad de la deslignificación.

Dada la compleja naturaleza química de la lignina, formada por diferentes componentes, tal como se ha visto en la introducción de esta memoria y que, además, forma parte de diferentes estructuras de los materiales celulósicos, más o menos accesibles al licor de cocción y mezclada, en grado variable, con las microfibrillas de celulosa, se pensó que extendiendo el modelo anterior a más de dos tipos de lignina se podría explicar los resultados obtenidos.

Sin embargo, el excesivo número de parámetros que surgen así, hace impracticable su tratamiento matemático y requeriría un número de experimentos muy superior al realizado en esta investigación.

En el límite, considerando que la velocidad de la disolución de la lignina dependa de su composición química y de su situación en la estructura de los materiales celulósicos, puede proponerse un modelo en el que la constante cinética dependa, en cada momento, de la lignina residual y de la temperatura.

En este sentido se sugiere la expresión:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \exp\left(A \frac{LR}{L_0}\right) \quad (5.38)$$

que implica darle un caracter exponencial a la influencia antes mencionada.

Sustituyendo la expresión (5.38) en la ecuación cinética de primer grado:

$$-\frac{d LR}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \exp\left(A \frac{LR}{L_0}\right) LR \quad (5.39)$$

Separando variables e integrando:

$$\int_{LR}^{L_0} \frac{d LR}{LR \exp\left(A \frac{LR}{L_0}\right)} = k_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{B}{T}\right) dt \quad (5.40)$$

En primer lugar, se aplicará la ecuación (5.40) a los distintos experimentos de cada serie, considerando iguales las etapas de enfriamiento y calentamiento (método simplificado).

$$\int_{LR}^{LR_0} \frac{d LR}{LR \exp\left(A' LR\right)} = k_0 \exp\left(-\frac{B}{T_P}\right) t_P = k' t_P \quad (5.41)$$

siendo:

$$A' = \frac{A}{L_0} = \frac{A}{24,88} \quad (5.42)$$

$$k' = k_0 \exp \left(- \frac{B}{T_P} \right) \quad (5.43)$$

De la ecuación anterior se deduce:

$$k' = \frac{1}{t_P} \int_{LR}^{LR_0} \frac{d LR}{LR \exp (A' LR)} \quad (5.44)$$

Ecuación que permite comprobar, en parte la validez de este modelo suponiendo valores de A' ; ya que en cada serie de experimentos k' ha de ser constante.

Un resultado interesante fué que con el valor de A' igual a 0,3 se conseguía la mínima variación en los valores de k' a cada temperatura, como se observa en la tabla 5.15 y 5.15 continuación.

Promediando los valores de k' obtenidos a cada temperatura, se obtienen los resultados que se indican en la tabla 5.16.

Los logaritmos de k' se han representado frente a la inversa de la temperatura absoluta en la figura 5.24, en la que se aprecia que los valores de k' se ajustan bien a una expresión tipo Arrhenius en funcción de la temperatura absoluta; por regresión lineal se

TABLA 5.15

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>t_p, h</u>	<u>k', h^{-1}</u>
C-2	1	0,00403
C-3	2	0,00328
C-4	3	0,00283
C-5	4	0,00267
C-7	1	0,01308
C-8	2	0,01525
C-9	3	0,01768
C-10	4	0,01412
C-12	0,5	0,08513
C-13	1	0,07517
C-14	1,5	0,07069
C-15	2	0,07558
C-16	2,5	0,07218

TABLA 5.15 (cont.)

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>t_p, h</u>	<u>k', h^{-1}</u>
C-17	3	0,07149
C-18	4	0,06614
C-20	0,5	0,17904
C-21	1	0,15477
C-22	1,5	0,13876
C-23	2	0,12429
C-24	2,5	0,12217
C-25	3	0,12015
C-26	4	0,09761
C-28	1	0,30378
C-29	2	0,24965
C-30	3	0,18544
C-31	4	0,15678

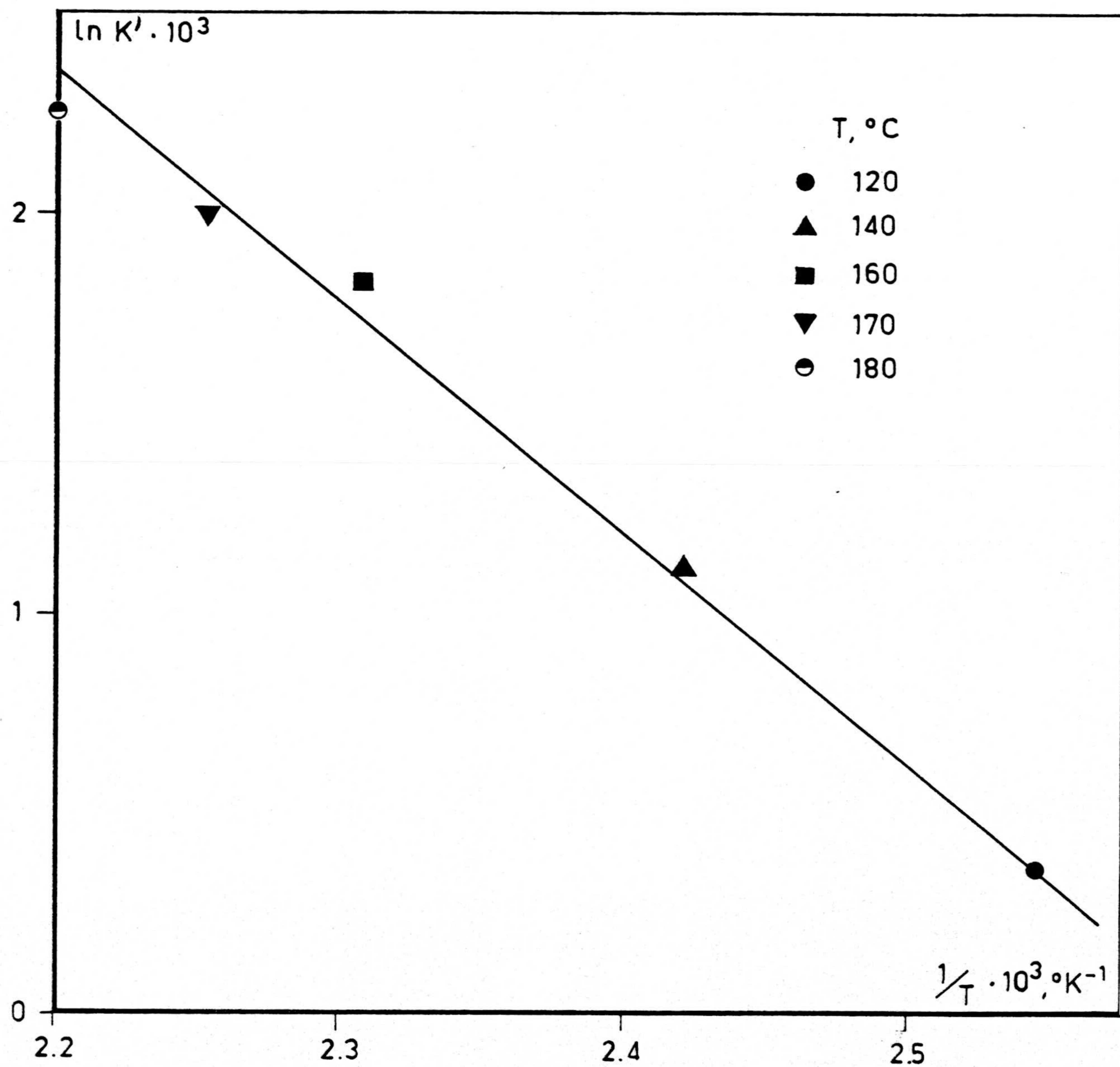


FIG 5.24

obtiene:

$$k' = 5,75 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{13000}{T}\right) \quad r^2 = 0,994 \quad (5.45)$$

TABLA 5.16

<u>T, °C</u>	<u>k' (h⁻¹)</u>
120	0,00229
140	0,01274
160	0,06534
170	0,09759
180	0,17700

Teniendo en cuenta (5.33) y (5.43) se obtiene la siguiente expresión de la constante cinética en función de la temperatura y de la lignina residual.

$$k = 5,75 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{13000}{T}\right) \exp(0,3 \text{ LR}) \quad (5.46)$$

y, por otra parte, la sustitución de los valores de A' y de B calculados en la ecuación (5.40), conduce a:

$$\int_{\text{LR}}^{24,88} \frac{d \text{ LR}}{\text{LR} \exp(0,3 \text{ LR})} = k \int_0^t \exp\left(-\frac{13000}{T}\right) dt \quad (5.47)$$

Las dos integrales de (5.47) pueden -
 calcularse por métodos numéricos utilizando, en el caso-
 de la integral del segundo miembro, los perfiles tempera-
 tura-tiempo de cada experimento (método riguroso) , con-
 lo que se podrá comprobar la constancia de k_0 . Los valo-
 res de esta constante, calculados por el procedimiento -
 indicado, se expresan en la tabla 5.17 observándose en é
lla que oscilan alrededor de un valor medio:

$$k_0 = (1,14 \pm 0,33) \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1} \quad (5.48)$$

Que coincide, prácticamente, con el obte-
 nido por el método simplificado, ecuación (5.46).

$$k_0 = 5,75 \cdot 10^{11} \text{ h}^{-1} \therefore 0,96 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1} \quad (5.49)$$

Mediante el valor de k_0 dado en (5.48)
 y los valores ya obtenidos de B y A', es posible recalcu-
 lar la lignina residual para cada uno de los experimen-
 tos realizados; los resultados obtenidos de esta manera-
 se han representado frente a los valores experimentales
 en la figura 5.25, en la que se aprecia que este modelo-
 reproduce aceptablemente los resultados obtenidos den-
 tro de la dispersión lógica de este tipo de experimen-
 tos, como ya se ha comentado anteriormente.

Se han representado también en esta fi

TABLA 5.17

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>$k_o \cdot 10^{-10}$</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>$k_o \cdot 10^{-10}$</u>
C-1	2,68	C-16	1,19
C-2	1,28	C-17	1,19
C-3	1,14	C-18	1,12
C-4	1,00	C-19	1,52
C-5	0,96	C-20	1,02
C-6	1,46	C-21	1,12
C-7	0,81	C-22	1,08
C-8	1,05	C-23	1,05
C-9	1,26	C-24	1,00
C-10	1,03	C-25	1,02
C-11	1,09	C-26	0,84
C-12	1,00	C-27	1,38
C-13	1,11	C-28	1,12
C-14	1,09	C-29	1,06
C-15	1,22	C-30	0,81
		C-31	0,71

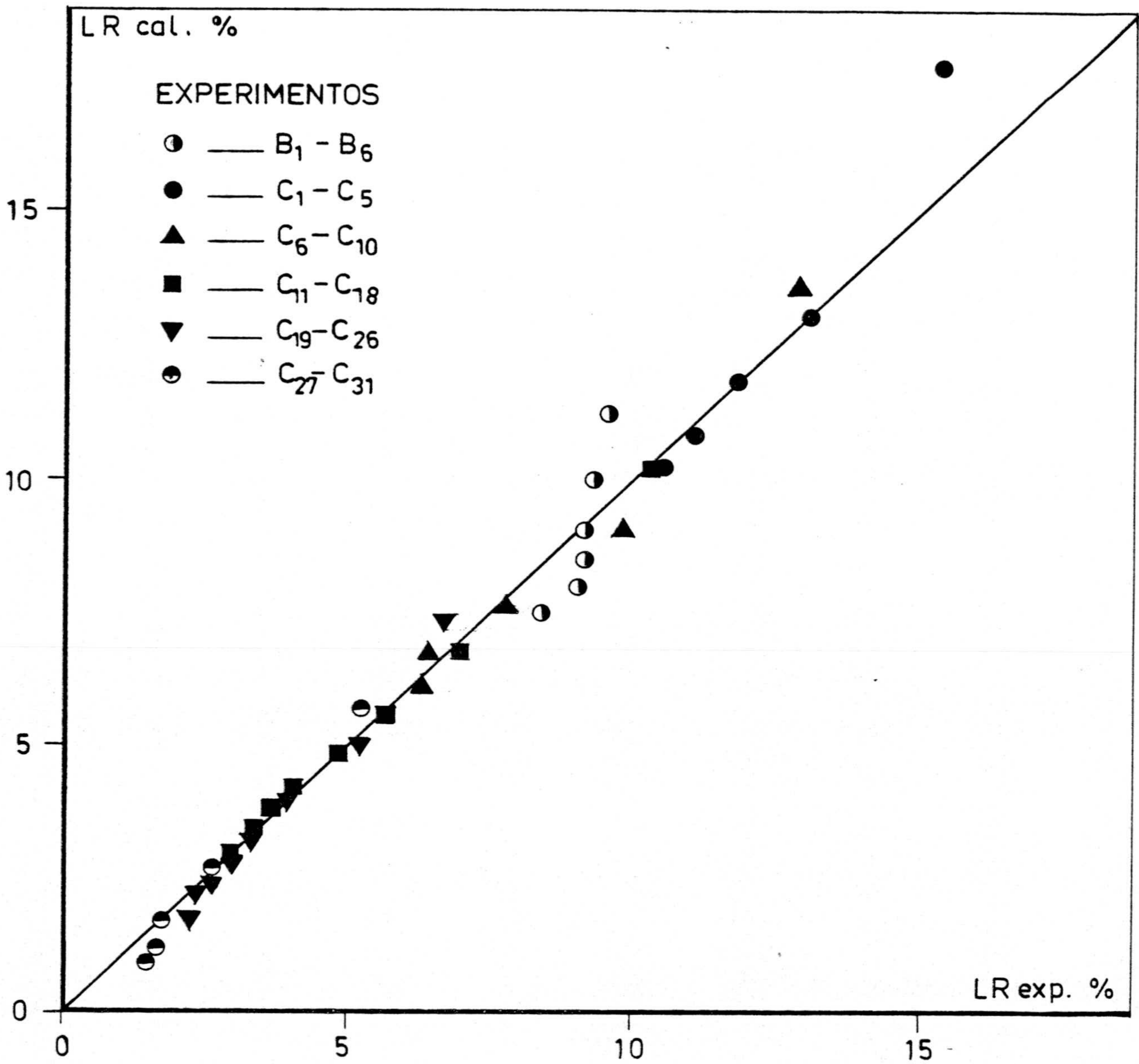


FIG 5.25

gura los resultados correspondientes a los experimentos B que se ajustan aceptablemente al modelo propuesto, sobre todo si se tiene en cuenta que al haberse realizado en ausencia de agitación, la variación de la lignina residual con el tiempo es muy pequeña, (figura 5.26).

Es interesante destacar que la ecuación (5.39), que representa a este modelo, expresa que la velocidad de la disolución de la lignina disminuye exponencialmente con el valor de la lignina residual, que coincide con la apreciación de las curvas lignina residual-tiempo en las cocciones Kraft. Dado que esta hipótesis se ha propuesto en base a la composición y distribución de la lignina dentro de la estructura de la materia celulósica, es lógico pensar que el valor de A o A' dependa de la especie de madera considerada.

De manera semejante al factor H introducido por Vroom para combinar los efectos de la temperatura y del tiempo, es evidente que en el modelo considerado estos efectos están representados por el segundo miembro de (5.40), con lo que definiendo:

$$H' = k_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{B}{T}\right) dt \quad (5.50)$$

este factor debe cumplir la misma misión; en efecto, en la figura 5.27 se ha representado el rendimiento en pasta, para los experimentos C, frente a H'; cuyos valores se

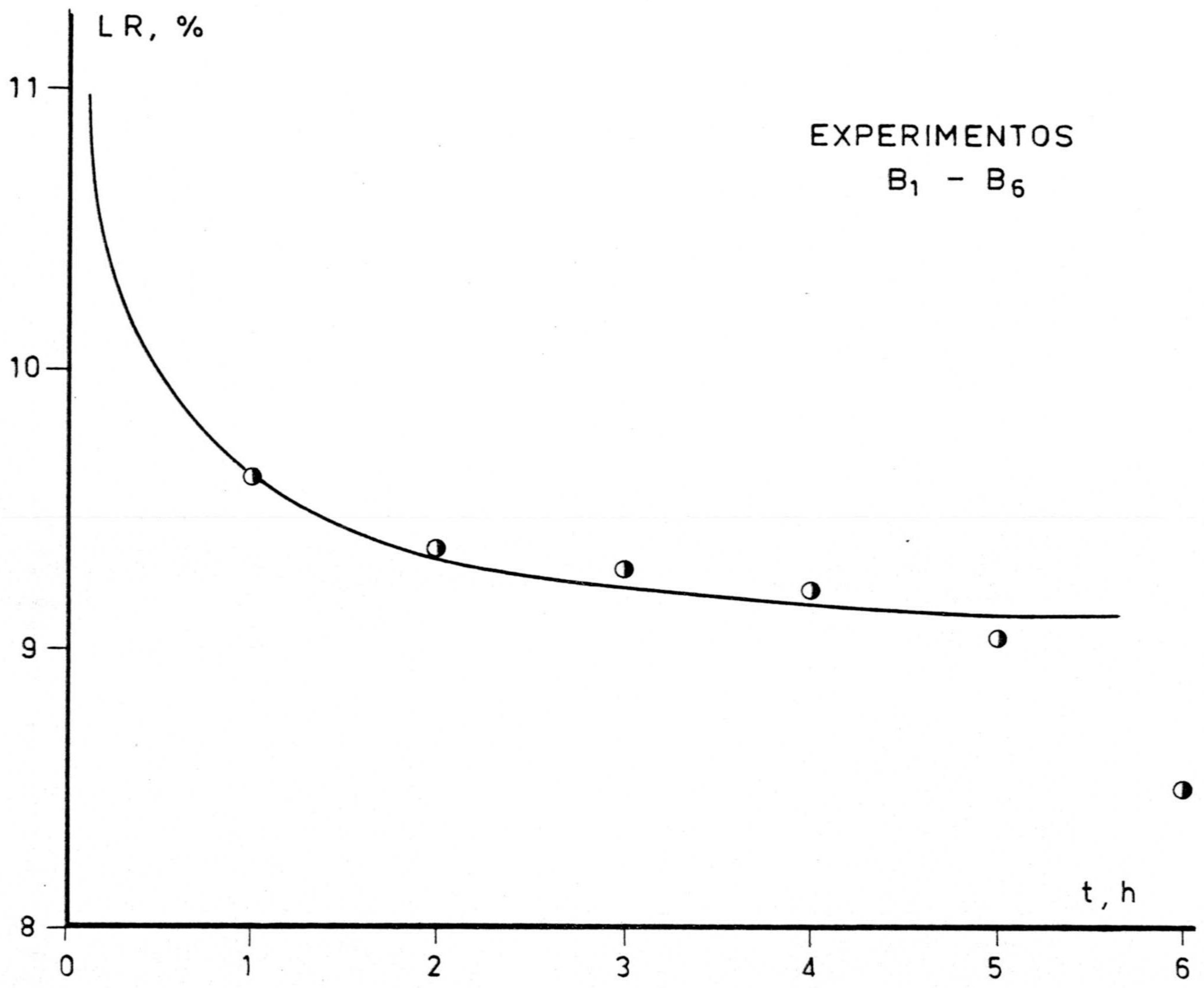
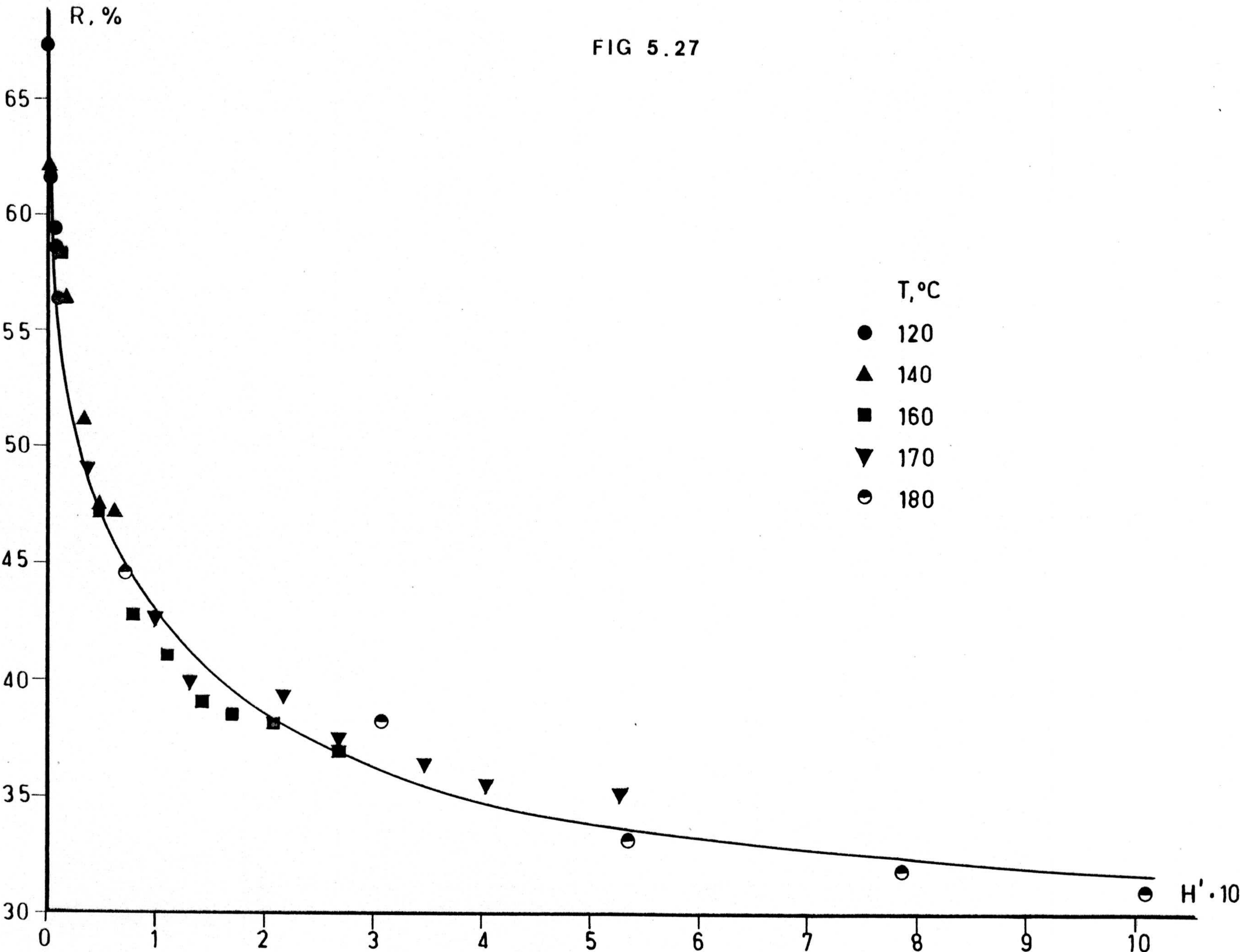


FIG 5.26

FIG 5.27



indican en la tabla 5.18.

Se observa en esta figura que los valores del rendimiento en pasta representado frente a H' se ajustan bien a una única línea, al igual que ocurría en la figura 5.8. Este resultado sugiere que H' representa bien los efectos combinados de la temperatura y del tiempo para los experimentos realizados en esta investigación.

De manera semejante a lo realizado en el apartado 5.2.1. se ha tratado de obtener una relación analítica entre el rendimiento en pasta y el factor H' pero utilizando exclusivamente las ecuaciones (5.5) y (5.6) que fueron las que mejor resultado dieron en este apartado. Las representaciones correspondientes a estas ecuaciones se indican en las figuras 5.28 y 5.29, en las que se observan que ambas se cumplen aceptablemente. Por regresión lineal se obtienen:

$$R = 32,1 (H')^{-0,121} \quad r^2 = 0,967 \quad (5.51)$$

$$R = 30,29 - 13,06 \lg H' \quad r^2 = 0,978 \quad (5.52)$$

Que como se observa permiten un ajuste de los resultados experimentales ligeramente mejor que-

TABLA 5.18

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>H' .10⁴</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>H' .10⁴</u>
C-1	7,46	C-16	1728,01
C-2	35,75	C-17	2060,44
C-3	65,80	C-18	2684,36
C-4	96,30	C-19	368,98
C-5	126,40	C-20	1001,33
C-6	34,42	C-21	1575,59
C-7	184,19	C-22	2189,60
C-8	332,09	C-23	2697,70
C-9	481,02	C-24	3492,05
C-10	625,19	C-25	4042,67
C-11	121,00	C-26	5293,93
C-12	484,84	C-27	738,40
C-13	769,77	C-28	3097,38
C-14	1104,98	C-29	5350,82
C-15	1408,93	C-30	7861,10
		C-31	10113,28

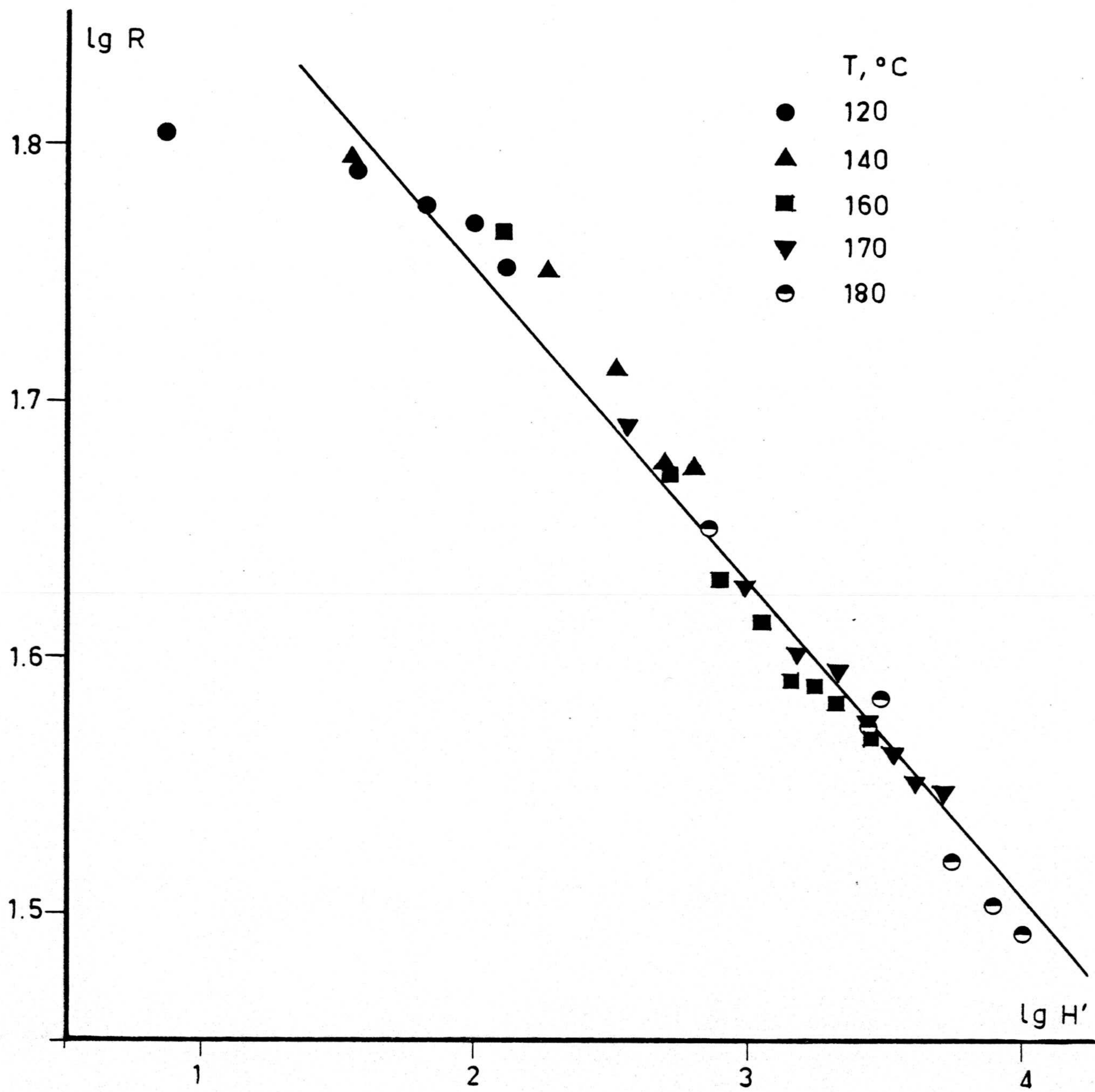


FIG 5.28

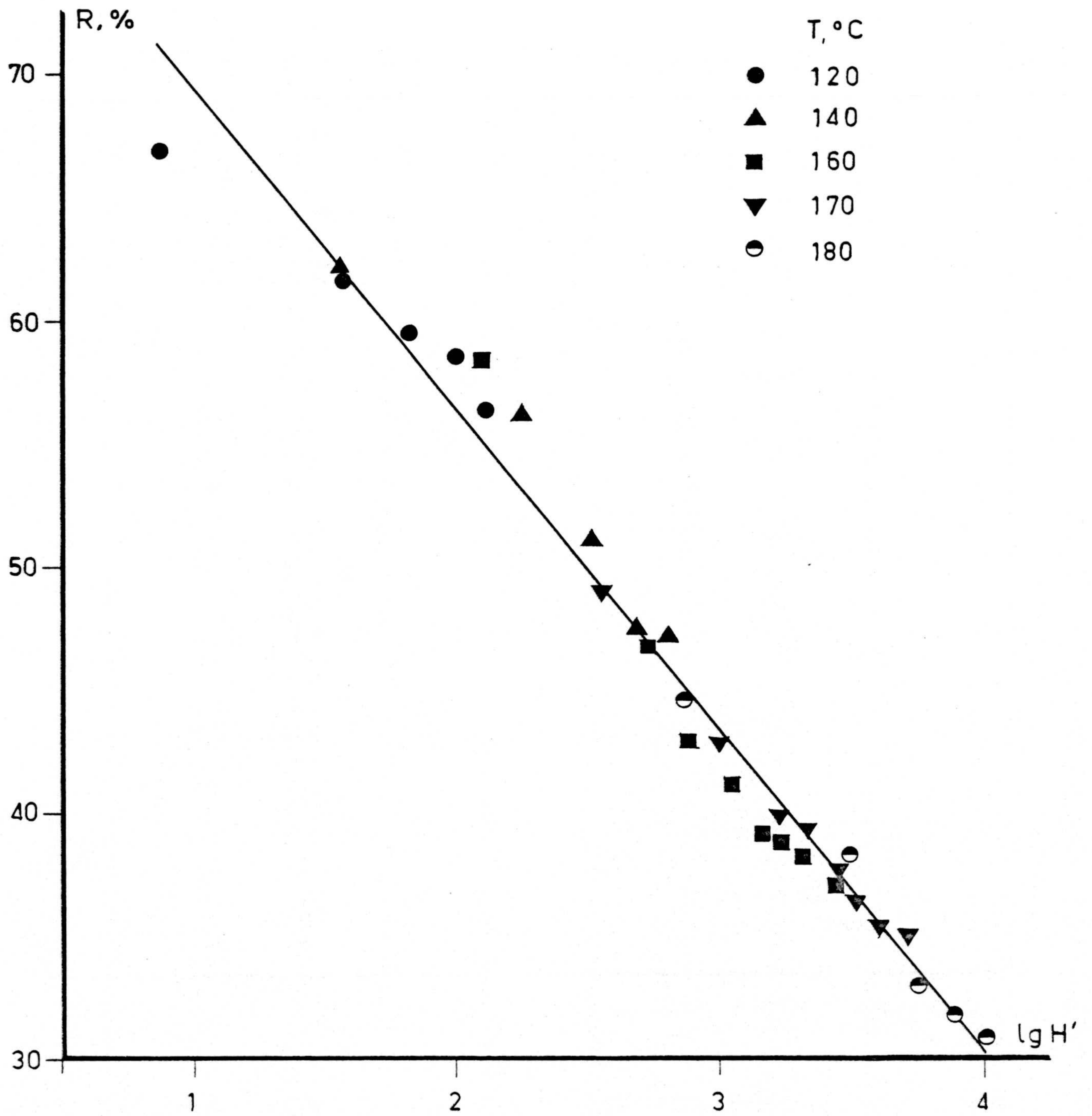


FIG 5.29

las ecuaciones (5.7) y (5.8), en las que se utilizó el factor H de Vroom.

5.2.3. Velocidad de disolución de carbohidratos

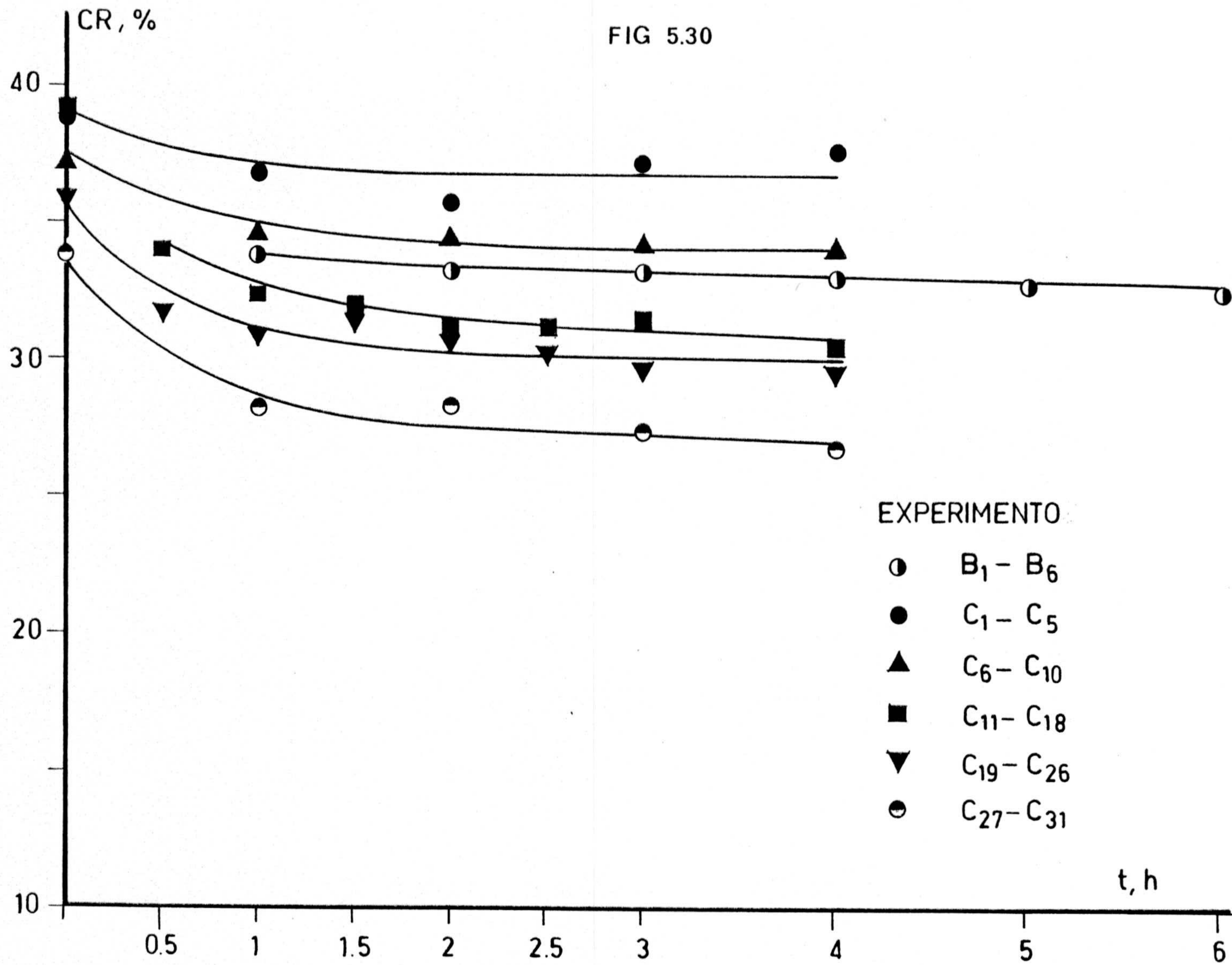
Los valores de los carbohidratos residuales, referidos a los 100 g de madera seca de que se parten en cada experimento, se calculan multiplicando el contenido en carbohidratos de la pasta final por el rendimiento en pasta, tablas 4.33 y 4.35, indicándose en la tabla 5.19 para todos los experimentos C.

Estos valores se han representado frente al tiempo en la figura 5.30 en la que, lo mismo que ocurría en la interpretación de los experimentos A, se observa que a todas las temperaturas la velocidad de disolución de los carbohidratos es muy rápida terminando, prácticamente, al cabo de una hora. A partir de este momento los carbohidratos residuales permanecen prácticamente constantes sin disminuir, de manera apreciable, con el tiempo de palier.

Por esta razón se han promediado, para cada temperatura, los valores de CR obtenidos a partir del tiempo de palier de una hora. Los resultados obtenidos se indican a continuación.

TABLA 5.19

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>CR</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>CR</u>
C-1	38,75	C-16	31,20
C-2	36,80	C-17	31,34
C-3	35,71	C-18	30,34
C-4	37,30	C-19	35,80
C-5	37,67	C-20	31,44
C-6	37,11	C-21	30,81
C-7	34,51	C-22	31,62
C-8	34,44	C-23	30,77
C-9	34,01	C-24	30,28
C-10	34,00	C-25	29,70
C-11	38,97	C-26	29,73
C-12	33,84	C-27	33,96
C-13	32,25	C-28	31,81
C-14	31,96	C-29	28,20
C-15	31,06	C-30	27,32
		C-31	26,66



<u>T, °C</u>	<u>$\bar{C}R$</u>
120	36,87
140	34,24
160	31,71
170	30,62
180	28,50

y se representan en la figura 5.31, en la que se observa que los carbohidratos insolubles a cada temperatura disminuyen linealmente con el valor de ésta, en el intervalo investigado en este trabajo. Por regresión lineal se obtiene:

$$\bar{C}R = 53,1 - 0,134 T \quad r^2 = 0,992 \quad (5.53)$$

con la temperatura expresada en °C.

5.2.4. Consumo de álcali activo

Como ya se ha indicado en la introducción de esta memoria, Kerr y col. (1970, 1976a, b y c) desarrollan un modelo para la velocidad de disolución de la lignina teniendo en cuenta la variación del álcali efectivo en el licor con el grado de deslignificación. Estos autores encuentran que existe una relación lineal - entre el álcali efectivo y la lignina residual durante el proceso de deslignificación másica.

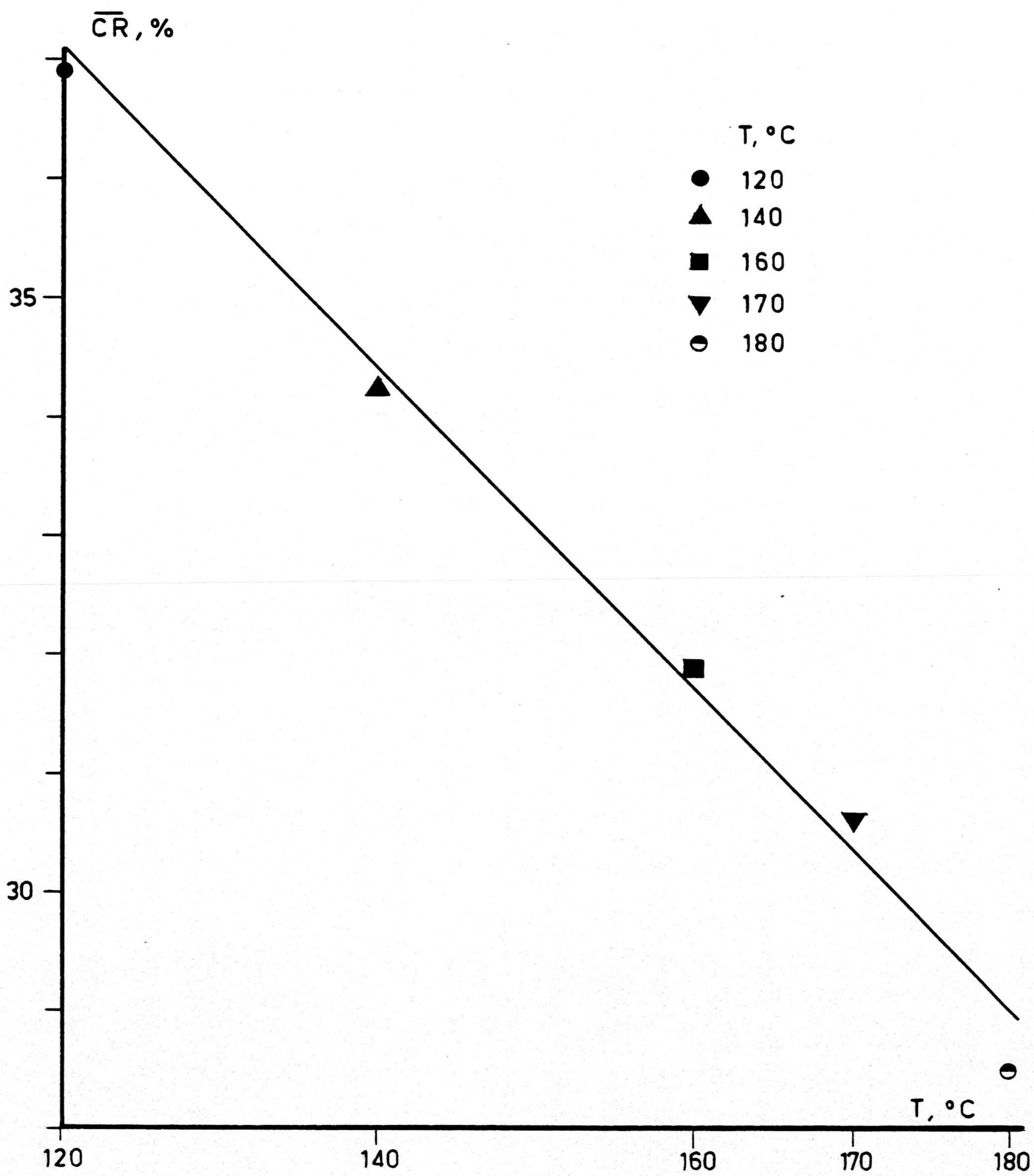


FIG 5:31

Con objeto de comprobar que proceso de termina, fundamentalmente, el consumo de álcali activo en el licor de cocción se pensó que podía estar relacionado, de acuerdo con una ecuación estequiométrica global, con la pasta total disuelta ($100 - R$), la lignina disuelta ($L_0 - LR$) o los carbohidratos disueltos ($C_0 - CR$). Con este fin se calcularon las relaciones que se indican en la tabla 5.20 y 5.20 continuación.

Se observa en estas tablas que las relaciones indicadas oscilan alrededor de valores medios.

$$\frac{\Delta(A. A.)}{100 - R} = 0,325 \pm 0,019 \quad (5.54)$$

$$\frac{\Delta(A. A.)}{L_0 - LR} = 0,955 \pm 0,079 \quad (5.55)$$

$$\frac{\Delta(A. A.)}{C_0 - CR} = 0,733 \pm 0,055 \quad (5.56)$$

La desviación media, expresada en %, es menor para la relación (5.54), lo que indica que es la madera disuelta en general: lignina, hemicelulosa y celulosa, la responsable del consumo del álcali activo. En efecto, en la figura 5.32 se representa el álcali activo-final frente al rendimiento en pasta; en ella se observa,

TABLA 5.20

EXPERIMENTO	Δ (A. A.)	Δ (A. A.)	Δ (A. A.)
	<u>100 - R</u>	<u>L_o - LR</u>	<u>C_o - CR</u>
C-1	0,351	1,203	0,630
C-2	0,329	1,078	0,626
C-3	0,330	1,021	0,630
C-4	0,334	1,004	0,704
C-5	0,315	0,956	0,713
C-6	0,343	1,078	0,654
C-7	0,365	1,072	0,712
C-8	0,354	1,015	0,770
C-9	0,340	0,969	0,778
C-10	0,345	0,982	0,795
C-11	0,319	0,910	0,739
C-12	0,295	0,875	0,677
C-13	0,293	0,871	0,679
C-14	0,299	0,881	0,706
C-15	0,302	0,885	0,711
C-16	0,307	0,888	0,730
C-17	0,315	0,906	0,761
C-18	0,316	0,909	0,749

TABLA 5.20 (cont.)

<u>EXPERIMENTO</u>	Δ (A. A.)	Δ (A. A.)	Δ (A. A.)
	<u>100 - R</u>	<u>L_o - LR</u>	<u>C_o - CR</u>
C-19	0,285	0,798	0,688
C-20	0,310	0,909	0,700
C-21	0,315	0,910	0,726
C-22	0,327	0,925	0,783
C-23	0,322	0,924	0,770
C-24	0,323	0,926	0,771
C-25	0,331	0,948	0,783
C-26	0,333	0,956	0,795
C-27	0,341	0,959	0,820
C-28	0,333	0,927	0,818
C-29	0,320	0,929	0,745
C-30	0,330	0,968	0,758
C-31	0,346	1,021	0,789

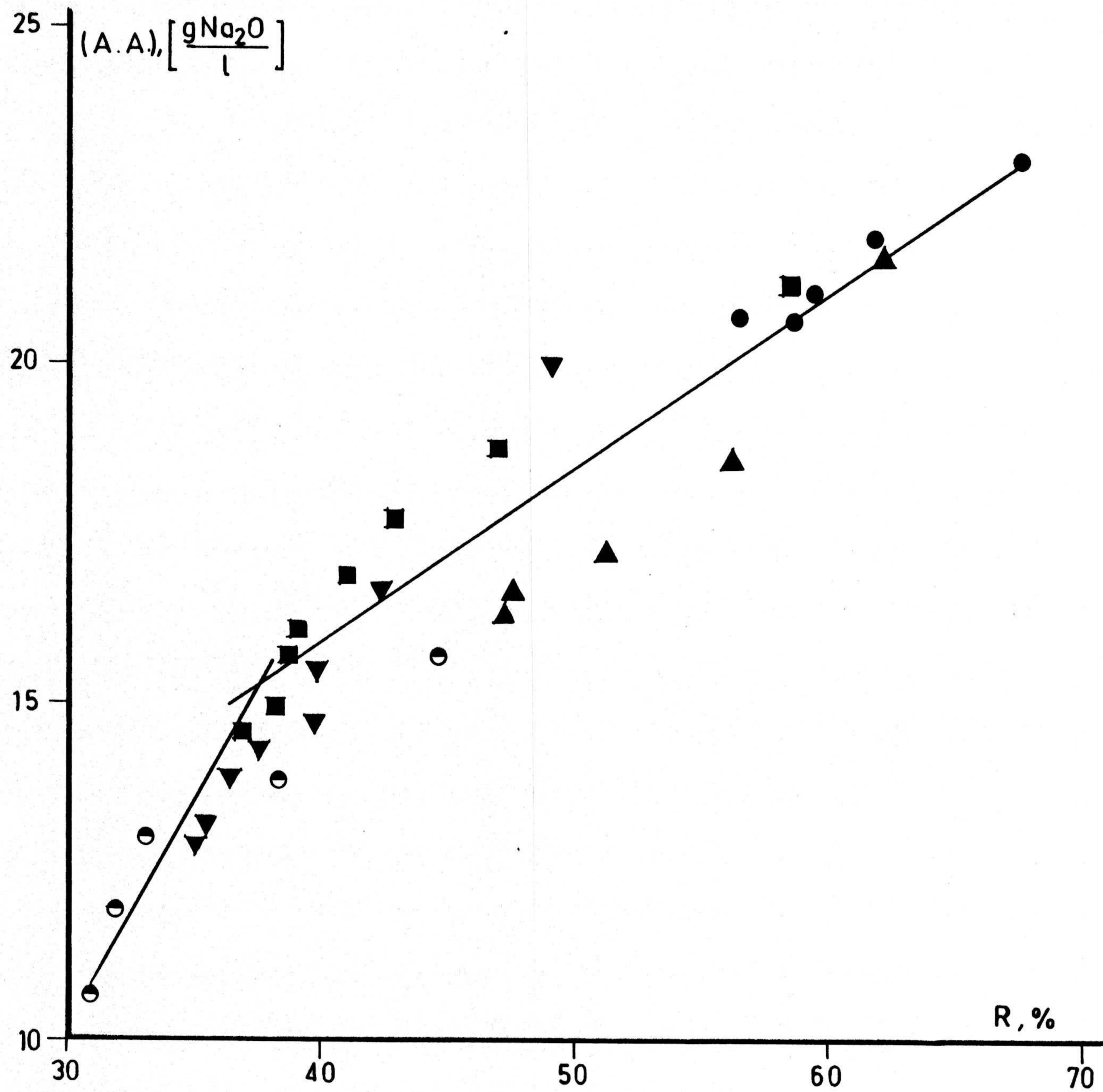


FIG 5.32

de manera aproximada, la relación lineal indicada anteriormente, si bien los puntos correspondientes al rendimiento en pasta inferiores al 35% parecen desviarse más acusadamente.

Estos mismos resultados se observan también en la figura 5.33 en la que, de acuerdo con Kerr, se representa el álcali activo en función de la lignina residual.

Por tanto, nuestros resultados son consistentes con los de estos investigadores en el sentido de que el consumo de álcali activo está directamente relacionado con la pasta disuelta y con la lignina extraída; si bien, para contenido en lignina muy pequeño o rendimiento muy bajo, se observa un cambio de pendiente que también es indicado por Kerr.

En efecto, este autor considera tres etapas de deslignificación: la inicial, la másica y la residual. La primera etapa no es observada en nuestros experimentos porque, probablemente, tiene lugar durante el periodo de calentamiento.

Teniendo en cuenta que el contenido en carbohidratos permanece prácticamente constante a partir de la primera hora, como se ha visto en el apartado anterior, no es de extrañar que tanto la lignina como el

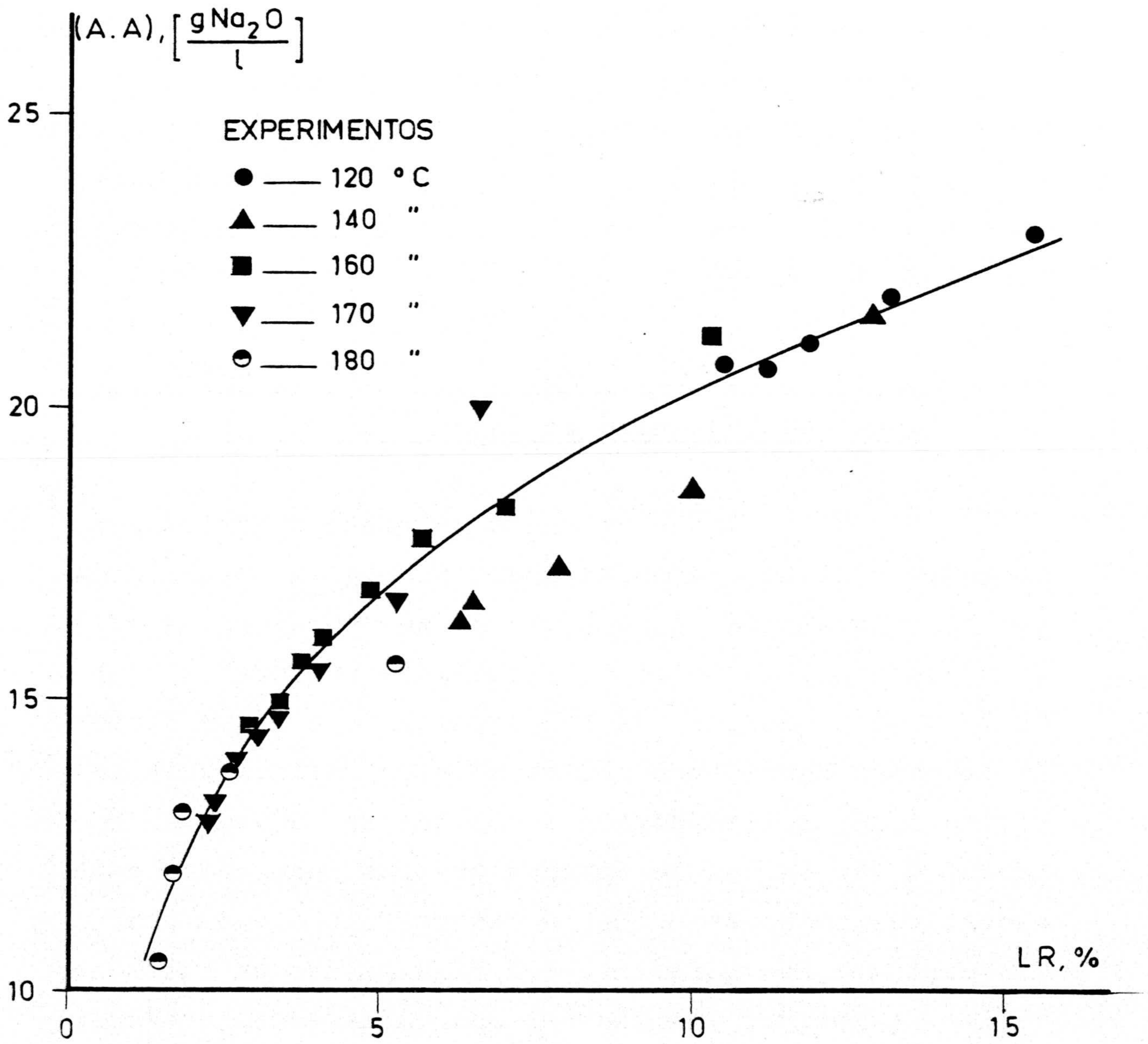


FIG 5.33

rendimiento en pasta estén relacionados, en la misma forma, con el consumo de álcali activo.

Es decir, teniendo en cuenta que la relación licor-madera empleada en todos los experimentos fué de 9 (900 ml de licor por 100 g de madera), las ecuaciones (5.54) y (5.59) indican que el consumo de álcali activo es, aproximadamente, de 0,293 g de Na_2O /g de pasta disuelta o de 0,860 g de Na_2O /g de lignina disuelta; si bien en las últimas etapas de deslignificación, este consumo aumenta apreciablemente.

5.2.5. Diagrama de Ross y relación entre el índice Kappa y el contenido en lignina de la pasta

Desde un punto de vista práctico, para el control de la operación industrial, tiene gran interés el diagrama de Ross en el que se representa, como ya se ha indicado, la relación lignina-carbohidratos (que da idea de la calidad de la pasta) frente al rendimiento en pasta. Esta representación se ha realizado en la figura 5.34, utilizando los datos que se indican en la tabla 5.21 en la que se observa que los resultados experimentales se ajustan bien a una relación lineal, salvo los puntos correspondientes al rendimiento en pasta inferior al 35%, por las razones apuntadas anteriormente, la ecuación obtenida es:

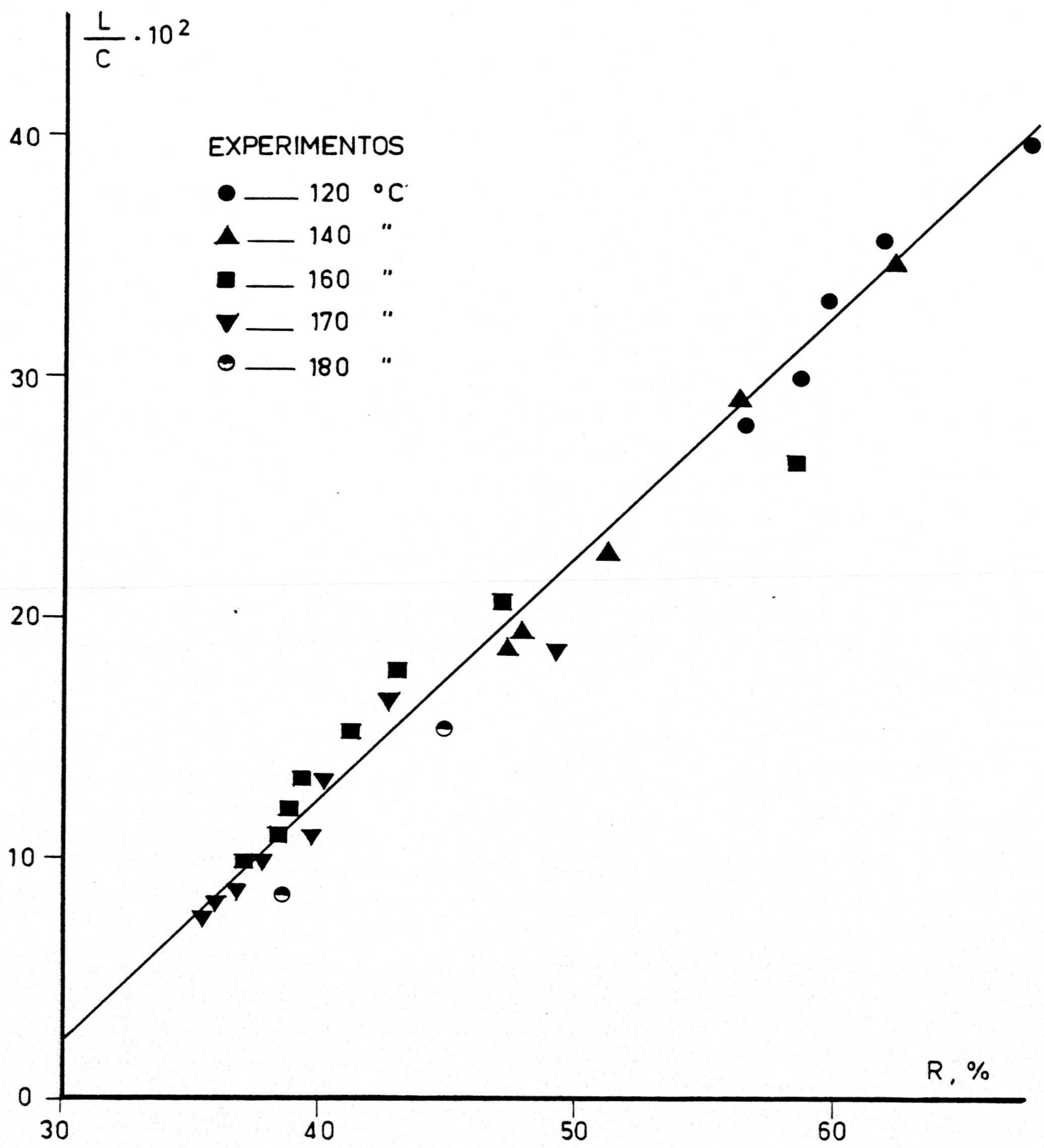


FIG 5.34

TABLA 5.21

<u>EXPERIMENTO</u>	<u>L/C</u>	<u>EXPERIMENTO</u>	<u>L/C</u>
C-1	0,396	C-16	0,119
C-2	0,356	C-17	0,108
C-3	0,330	C-18	0,098
C-4	0,298	C-19	0,186
C-5	0,279	C-20	0,167
C-6	0,346	C-21	0,131
C-7	0,289	C-22	0,109
C-8	0,225	C-23	0,100
C-9	0,190	C-24	0,089
C-10	0,186	C-25	0,081
C-11	0,264	C-26	0,076
C-12	0,207	C-27	0,154
C-13	0,175	C-28	0,085
C-14	0,152	C-29	0,065
C-15	0,132	C-30	0,062
		C-31	0,056

$$\frac{L}{C} = 0,010 R - 0,25 \quad r^2 = 0,980 \quad (5.57)$$

Tambien se ha representado en la figura 5.35 el contenido en lignina de la pasta resultante frente al índice Kappa, observándose en ella que todos los puntos experimentales se ajustan a la relación lineal:

$$L = 0,263 K + 0,074 \quad r^2 = 0,983 \quad (5.58)$$

por lo que este índice puede servir como una medida adecuada del contenido en lignina de la pasta para seguir industrialmente el proceso de deslignificación.

Es interesante comparar la ecuación (5.58) con la obtenida por Carroll (1960) para madera de abeto:

$$L = 0,292 K - 2,53 \quad (5.59)$$

y con la obtenida por Kerr (1970) para "pinus radiata"

$$L = 0,146 K - 1,6 \quad (5.60)$$

Esta comparación indica que siempre existe una relación lineal entre el índice Kappa y el contenido en lignina de la pasta, pero que las constantes específicas de la misma dependen, como era de esperar, de la naturaleza de la madera utilizada.

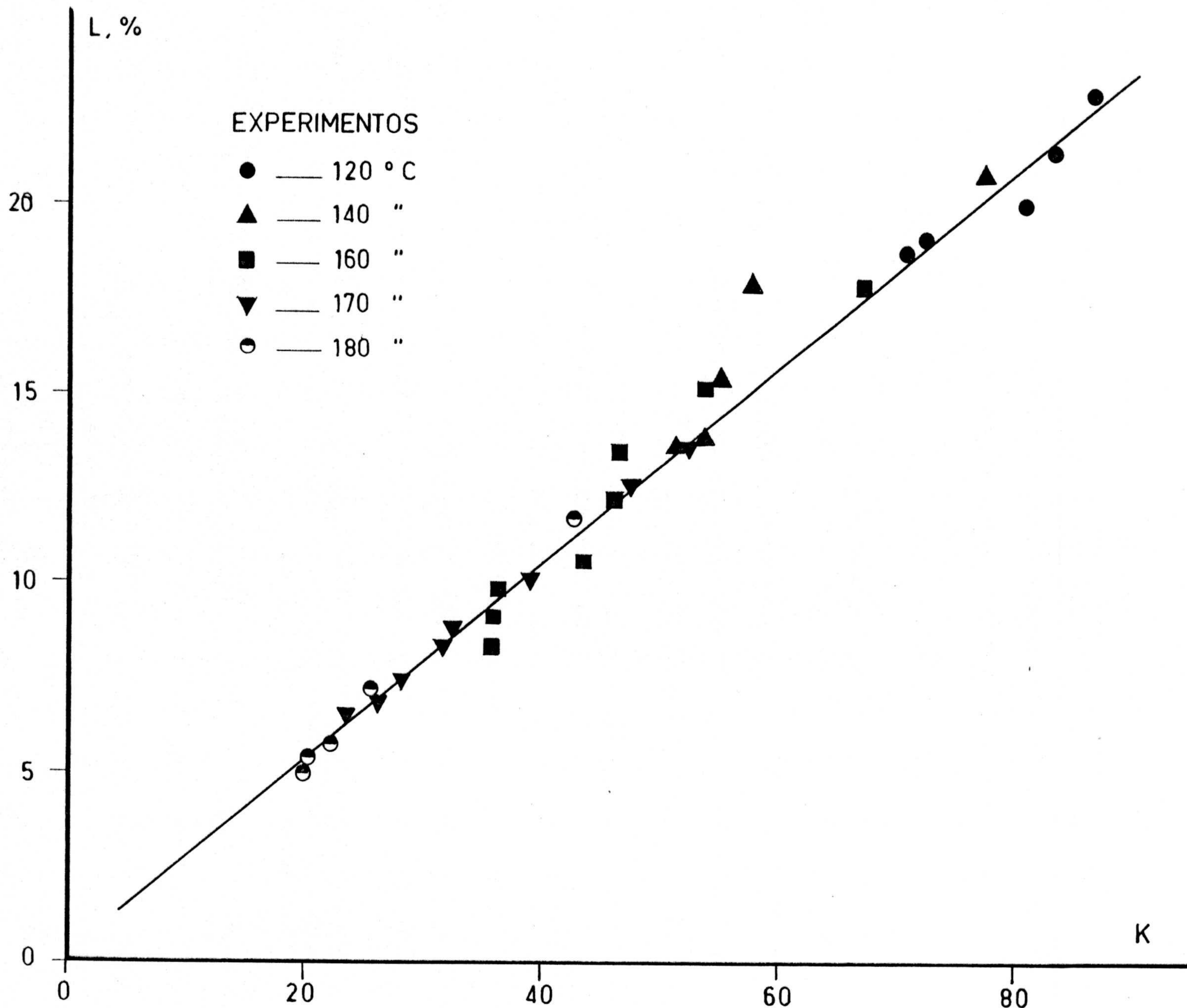


FIG 5.35

6.- CONCLUSIONES

Como consecuencia de la presente investigación se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1.- En las cocciones Kraft la velocidad de disolución de la lignina aumenta con la concentración de NaOH y, para concentración de NaOH constante, pasa por un máximo entre el 20 y el 30% de sulfidez.
- 2.- La velocidad de disolución de carbohidratos aumenta también de manera muy apreciable con la concentración de NaOH, pero la sulfidez parece no tener efecto sobre este proceso.
- 3.- La disolución de los carbohidratos es muy rápida completándose, en la parte de éstos que se solubilizan, en las dos primeras horas para las cocciones a 102°C y, prácticamente, en el periodo de calentamiento para las cocciones a temperaturas más elevadas.
- 4.- Los resultados obtenidos en el intervalo de 120 a 180°C y de 0 a 4 horas de cocción con 30% en NaOH y 25% de sulfidez, ponen de manifiesto que el rendi-

miento en pasta es una función unívoca del factor H de Vroom, por lo que esta magnitud cumple adecuadamente su misión de combinar los efectos de las variables temperatura y tiempo.

- 5.- En los intervalos indicados en la conclusión 4 se ha obtenido la siguiente relación entre el rendimiento en pasta y el factor H de Vroom

$$R = 73,8 - 10,6 \lg H$$

que reproduce los resultados experimentales con un error inferior al 10% .

- 6.- Para interpretar la cinética de la disolución de la lignina se han aplicado tres modelos, todos ellos basados en reacciones de primer orden con respecto a la lignina: el primero considerando una lignina residual insoluble, el segundo suponiendo dos tipos de lignina de diferente velocidad de disolución y el tercero suponiendo un aumento progresivo de la dificultad de la deslignificación en base a la composición y distribución de la lignina dentro de la estructura del material celulósico, es decir, suponiendo que la constante cinética es función de la temperatura y de la lignina residual.

Este último modelo es el que mejor reproduce los resultados obtenidos, habiéndose deduci-

do para la constante cinética la siguiente expresión:

$$k = 1,14 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{13\,000}{T}\right) \exp(0,3 \text{ LR}) \text{ min}^{-1}$$

- 7.- De manera semejante al factor H introducido por Vroom, los efectos de la temperatura y del tiempo en el modelo aplicado están representados por:

$$H' = 1,14 \cdot 10^{10} \int_0^t \exp\left(-\frac{13\,000}{T}\right) dt$$

- 8.- La relación entre el rendimiento en pasta y el factor H' definido en la conclusión anterior, viene dada por:

$$R = 30,3 - 13,1 \lg H'$$

para los intervalos investigados en este trabajo. Esta ecuación reproduce los resultados obtenidos con igual precisión que la indicada anteriormente utilizando el factor H de Vroom.

- 9.- El contenido en carbohidratos de la pasta obtenida, referido a madera seca, varía con la temperatura de cocción de acuerdo con la expresión:

$$\bar{C}R = 53,1 - 0,134 T$$

con la temperatura expresada en °C. Esta ecuación indica que si bien el tiempo necesario para la deslignificación puede disminuirse apreciablemente aumentando la temperatura, esto provoca una mayor disolución de los carbohidratos con la consiguiente pérdida de rendimiento.

10.- El consumo de álcali activo en la cocción Kraft es, aproximadamente, de 0,29 g de Na_2O /g de pasta disuelta o de 0,86 g de Na_2O /g de lignina disuelta, prácticamente independiente de la temperatura; si bien en las últimas etapas de la deslignificación este consumo aumenta apreciablemente.

11.- La relación lignina-carbohidratos es función lineal del rendimiento en pasta (diagrama de Ross) de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{L}{C} = 0,010 R - 0,25$$

que permite relacionar el rendimiento y la calidad de la pasta obtenida.

12.- Para el residuo lignocelulósico utilizado en esta investigación (ramón de poda del olivo) se ha determinado la siguiente relación entre el índice Kappa y el contenido en lignina de la pasta:

$$L = 0,263 K + 0,074$$

que permite utilizar este índice para seguir industrialmente el proceso de cocción.

•

7.- RECOMENDACIONES

Del estudio bibliográfico realizado y de la experiencia adquirida en la presente investigación, se considera que los aspectos más interesantes para futuras investigaciones en este campo son:

- 1.- Estudiar la cinética de la etapa de blanqueo -- posterior a la cocción Kraft, lo que permitiría completar este estudio con información cuantitativa sobre la calidad de la pasta blanqueada obtenida.
- 2.- Poner a punto métodos de análisis normalizados y reproducibles de las lejías negras de cocción que permitan profundizar en el mecanismo de la de la deslignificación (determinación del $S^{\bar{}}$ libre en este medio), y al mismo tiempo desarrollar métodos adecuados para la recuperación de los reactivos químicos y control de la contaminación de este tipo de industrias.
- 3.- Aplicar este estudio a otros residuos agrícolas o forestales, con el fin de suministrar materias primas que permitan desplazar el consumo tradicional de madera por parte de estas industrias.
- 4.- Estudiar la aplicación de procesos alternativos a la cocción Kraft, tales como las cocciones con disolventes orgánicos (alcohol, aminas) o los -- procesos hidrotrópicos.

8.- NOMENCLATURA



- a - constante de las ecuaciones (5.4), (5.5) y (5.6)
- a_0 - constante de los ajustes a polinomios
- a_1 - constante de los ajustes a polinomios
- a_2 - constante de los ajustes a polinomios
- a_3 - constante de los ajustes a polinomios
- A - constante
- A' - constante definida por la ecuación (5.42)
- (A.A.) - álcali activo, g $\text{Na}_2\text{O}/1$
- (A.A.)_f - álcali activo final, g $\text{Na}_2\text{O}/1$
- (A.A.)_i - álcali activo inicial, g $\text{Na}_2\text{O}/1$
- (A.A.)_m - álcali activo medio, g $\text{Na}_2\text{O}/1$
- (A.E.) - álcali efectivo, g $\text{Na}_2\text{O}/1$
- b - constante de las ecuaciones (5.4), (5.5) y (5.6)
- B - constante de las ecuaciones (5.38) y (5.50)
- C - contenido en carbohidratos de la pasta, % sobre pasta
- C_0 - contenido inicial en carbohidratos de la madera seca, % sobre madera seca
- CR - carbohidratos residuales en la pasta, % sobre madera seca
- $\bar{C}R$ - carbohidratos residuales insolubles, % sobre madera seca
- H - factor de Vroom que combina los efectos de la temperatura y del tiempo
- H' - magnitud para englobar los efectos de la temperatura y del tiempo de cocción defini-

- da por la ecuación (5.50)
- k - constante cinética, h^{-1}
- k' - constante definida por la ecuación (5.43), h^{-1}
- k_a - constante cinética de disolución de LR_a , h^{-1}
- k_b - constante cinética de disolución de LR_b , h^{-1}
- k_o - constante definida en la ecuación (5.38), h^{-1}
- k_m - valor medio de la constante cinética k , h^{-1}
- K - índice Kappa, definido en el apartado 3 de esta memoria
- L - contenido en lignina de la pasta, % sobre pasta seca
- L_o - contenido inicial en lignina de la madera seca, % sobre madera seca
- LR - lignina residual en la pasta, % sobre madera seca
- LR_a - lignina de disolución rápida, % sobre madera seca
- LR_{ao} - lignina de disolución rápida a tiempo de palier 0, % sobre madera seca
- LR_b - lignina de disolución lenta, % sobre madera seca
- LR_{bo} - lignina de disolución lenta a tiempo de palier 0, % sobre madera seca
- LR_o - lignina residual a tiempo de palier 0, % sobre madera seca
- LR_r - lignina residual insoluble, % sobre madera -

	seca
n	- orden de reacción
r^2	- coeficiente de regresión lineal
R	- rendimiento en pasta, % sobre madera seca; o constante de los gases en cal/mol-g
s.m.s.	- % sobre madera seca
S	- sulfidez, %
t	- tiempo, h ó min
t_p	- tiempo de palier, h
T	- temperatura, °C ó K
T_p	- temperatura de palier, °C

Letras griegas

- α - fracción de lignina de disolución rápida a tiempo de palier 0
- β - fracción de lignina de disolución lenta a tiempo de palier 0
- ϕ - magnitud para tener en cuenta el cambio de la composición química del licor de cocción, definida por la ecuación (5.37)

9.- APENDICES

En este apartado se recogen las normas de análisis y caracterización de la madera, pasta, licor de cocción y lejías negras, que han sido utilizadas en la presente investigación y que corresponden a las editadas por la Technical Association of the Pulp and Paper Industry (T A P P I), con sede en Atlanta, Georgia (USA).

Se ha procurado hacer una descripción de las mismas, lo más resumida posible, de acuerdo con el siguiente esquema general:

- Introducción
- Significado
- Aparatos
- Reactivos
- Preparación de las muestras
- Procedimiento
- Cálculos

La denominación de las referidas normas se efectúa de la siguiente forma: la letra T segui-

da de un número correlativo; a continuación, una letra o grupo de dos letras cuyo significado es el siguiente:

- su Procedimiento sugerido
- ts Intento de normalización
- os Norma oficial
- m Norma oficial corregida

finalizando con un número de dos dígitos que indica el año de su publicación.

Las normas T A P P I se corresponden con las siguientes normas internacionales:

A S T M (U S A)
C P P A (Canadá)
A P P I T A (Australia)
A N S I (U S A)
C C A I (Suecia)
Scan-C (Suecia y Noruega)
I C C A (International Committee for Cellulose Analysis)

T 11 m-59

Toma de muestras y preparación de la madera y
pasta para análisis químicos

El procedimiento descrito en esta norma es aplicable a la obtención de muestras de madera y pasta para realizar los ensayos químicos.

Si la madera o la pasta se presenta en forma de virutas, astillas, serrín, etc., se tomará una muestra que asegure el análisis más exacto posible del total del lote. Si fuese necesario, se reducirá la cantidad de muestra utilizando el procedimiento de cuarteo.

Obtenida la muestra, se deja secar al aire hasta que alcance su humedad de equilibrio, separando los finos que la acompañan mediante un tamiz de 40 mallas ASTM. El rechazo, se pasa por un molino tipo Wiley o cualquier otro que no produzca una rotura excesiva del material ni calentamientos. La operación se repite tantas veces como sea preciso hasta conseguir que toda la muestra pase por el tamiz de 40 mallas ASTM.

Contenido en humedad

Se pesan dos muestras de 2 g cada una

y se depositan en pesasustancias que han sido previamente tarados. Se introducen en una estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por espacio de 2 horas o más, si fuera necesario, hasta conseguir pesada constante.

Se determina el contenido en humedad por diferencia de peso y referido a la muestra original, expresandolo en %.

Para los análisis químicos, las muestras han de poseer un tamaño de partícula bastante uniforme, para evitar que se produzcan diferencias en el ataque de los reactivos sobre las mismas.

Han sido estudiados varios márgenes de tamaño de partícula para estos ensayos, habiéndose aceptado como más conveniente el comprendido entre 40 y 60 mallas ASTM (de 0,25 a 0,40 mm de diámetro)

Si en algún análisis no se especifica el tamaño de partícula que se deba utilizar, se eligirá el que se considere más adecuado haciendolo constar en el apartado de cálculos.

T 12 m-59

Preparación de muestras de madera libre de extractos

Se definen los extractos de madera como aquellos materiales solubles en disolventes neutros, que no forman parte de la constitución de la misma.

El procedimiento que se describe puede ser aplicado a cualquier material fibroso y a las pastas obtenidas por cualquier procedimiento.

Aparatos:

- Extractor Soxhlet
- Matraz Erlenmeyer de 1 litro
- Baño de agua caliente
- Equipo de filtración

Reactivos

- Alcohol etílico. 95% en volumen
- Mezcla alcohol-benceno. Obtenida mezclando 1 volumen de alcohol etílico del 95% y 2 volúmenes de benceno

Muestras

Se preparan de acuerdo con la norma

T 11 m-59

Procedimiento

Se coloca una cantidad adecuada de muestra en un cartucho de papel o algodón cuyo tamaño no exceda del nivel superior del sifón del extractor. Se extrae durante 4 horas con alcohol-benceno. Finalizada la extracción, se transfiere la muestra al filtro con el fin de eliminar el exceso de disolvente, lavando la muestra con alcohol. Nuevamente se coloca la muestra en el Soxhlet y se extrae con alcohol del 95%, durante 4 horas o más, si fuese necesario, hasta observar que el alcohol presente en el sifón no tiene color.

Cada extracción se efectuará a un ritmo de cuatro ciclos por hora.

Finalizada la extracción, se extiende la muestra en una capa delgada para facilitar la evaporación del disolvente, trasladándola a un matraz Erlenmeyer de 1 litro de capacidad donde se efectúa en agua hirviendo una extracción del material, repitiendo esta operación tres veces. Se filtra la muestra, se lava con 500 ml de agua destilada caliente y se deja secar al aire.

Se guarda en un desecador y se determina el % de humedad de la muestra, de acuerdo con T 11 m-59.

T 207 os-74

Solubilidad en agua de la madera y pasta

Esta norma describe un procedimiento para la determinación de los componentes de la madera y de la pasta que son solubles en agua fría y caliente. Es conveniente realizar una extracción previa de la muestra con tricloroetano, que solo disuelve una parte muy pequeña de los compuestos solubles en agua, y, sin embargo, ayuda a la extracción al favorecer la humectación.

Significado

- La extracción con agua fría ofrece una medida de aquellos compuestos que, no siendo constitutivos de la madera, están presentes en ella tales como taninos, gomas, azúcares y sustancias coloreadas.
- La extracción en agua caliente da, además, una medida del contenido en almidón.

Aparatos

- Baño termostático
- Vasos de precipitado (400 ml)
- Matraces Erlenmeyer de 250 ml, provistos de condensador
- Embudos filtrantes de placa porosa (4)
- Tamices (40-60 mallas ASTM)

Preparación de las muestras

- Muestras de madera

Se prepara, de acuerdo con T 11 m-59, una muestra de 10 g, cuyo tamaño de partícula esté comprendido entre 40 y 60 mallas, exenta de humedad.

- Muestras de pasta

Se determina el contenido en humedad de una muestra de pasta con un peso aproximado de 10 g, introduciéndola en un desecador.

Tanto para madera como para pasta, se pesan, por duplicado, $2,0 \pm 0,1$ g de muestra con precisión de mg.

Procedimiento

- Solubilidad en agua fría

Se colocan las dos muestras en sendos vasos de precipitado y se añade, lentamente, 300 ml de agua destilada a cada uno. Mantener la mezcla a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$, con agitación constante, por espacio de 48 horas. Una vez concluido este tiempo, se filtra la muestra y se lava con agua destilada. Finalmente, se seca a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ hasta pesada constante.

- Solubilidad en agua caliente

Se colocan las dos muestras en sendos matraces Erlenmeyer de 250 ml, añadiendo 100 ml de agua

destilada a cada uno, se coloca el condensador y se digiere por espacio de 3 horas. Finalizado este tiempo, se filtra la muestra, lavándola con agua caliente, secándola a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

CALCULOS

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100$$

S = Solubilidad en agua fría o caliente

m_1 = Peso de muestra inicial

m_2 = Peso de muestra extraída

Todos los pesos referidos a muestra se
ca.

Se expresa la solubilidad como promedio de dos determinaciones con precisión del 0,1%, referido a muestra seca.

T 5 os-73

Solubilidad de la madera en alcohol-benceno

El extracto en alcohol-benceno de la madera consiste en una mezcla de sustancias tales como ceras, grasas, resinas, fitoesteroles, parafinas, sales y algunos carbohidratos de bajo peso molecular.

Con este ensayo, complementado con el de solubilidad en agua, se puede obtener una idea aproximada del contenido de la madera en lignina y carbohidratos. Esto ofrece la posibilidad de conocer los rendimientos máximos que se pueden conseguir en cualquier tipo de cocción.

Aparatos

- Extractor Soxhlet de 250 ml
- Pesasustancias
- Elementos de calefacción, baños o mantas calefactoras

Reactivos

- Etanol del 95% en volumen, reactivo p.a.
- Benceno, reactivo p.a.
- Mezcla etanol-benceno, obtenida mezclando 1 vo-

lumen de etanol y 2 volúmenes de benceno

Preparación de las muestras

De acuerdo con T 11 m-59, se prepara una muestra, cuyos tamaños de partículas estén comprendidos entre 40 y 60 mallas, totalmente exenta de humedad. Son precisos unos 4 g para efectuar dos determinaciones. Se preparan dos muestras de $2 \pm 0,1$ g cada una.

Procedimiento

Se coloca la muestra en un cartucho de papel de filtro, previamente extraído, procurando un buen cierre para evitar la salida de partículas. Todo el conjunto se introduce en el Soxhlet y se extrae con 200 ml de la mezcla alcohol-benceno, por espacio de 6 a 8 horas, ajustando la calefacción de tal forma que se consiga un ritmo de cuatro extracciones por hora.

En la última extracción se deja evaporar el disolvente hasta conseguir que en el matrás quede un volumen de unos 25 ml. Se transfiere el contenido, con la ayuda de pequeñas cantidades de disolvente fresco, a un pesasustancias completando al aire la evaporación. Se seca el residuo en una estufa a 105°C , se introduce en un desecador y se pesa con precisión de 0,1 mg .

Se efectua un ensayo en blanco con el disolvente, evaporando 100 g y pesando el residuo que -- pueda quedar con precisión de 0,5 mg. Se corrige el peso de extracto seco obtenido.

Cálculos

Se calcula el peso de extracto seco, refiriéndolo a peso seco de muestra inicial, y se expresa en %.

La solubilidad de la madera en alcohol-benceno se indica como el valor medio de dos determinaciones.

T 212 os-76

Solubilidad de madera y pasta en NaOH al 1%

Este procedimiento puede ser aplicado tanto a la madera como a la pasta blanqueada o sin blanquear.

La madera o la pasta se extraen con una disolución de NaOH al 1%, en caliente, durante 1 hora. La pérdida en peso experimentada, se expresa en % de solubilidad.

Significado

La disolución de NaOH al 1%, en caliente, extrae los carbohidratos de bajo peso molecular que están constituidos, principalmente, por hemicelulosas y celulosa degradada.

Para el caso de la madera, este índice de solubilidad pone de manifiesto la degradación que la misma haya podido experimentar por la acción de hongos, el calor, la luz, procesos de oxidación, etc..

Con respecto a la pasta, la solubilidad que experimente indica la degradación que la madera haya podido sufrir durante el proceso de cocción o de -- blanqueo; degradación que está íntimamente relacionada

con la resistencia mecánica y otras propiedades de la pasta.

Aparatos

- Dispositivo para la dispersión de las muestras.
Puede consistir en un agitador provisto de una varilla metálica, que bata la muestra sin llegar a romper la fibra ni degradarla por acción del calor.
- Baño termostático, capaz de mantener una temperatura entre 97 y 100°C
- Probetas de 250 ml
- Embudos filtrantes de placa porosa (4)
- Kitasato de 1 000 ml .

Reactivos

- Disolución de NaOH al $1 \pm 1\%$ (0,25 N).
- Acido acético al 10% en volumen

Preparación de las muestras

- Para la madera, se preparan las muestras de acuerdo con T 11 m-59. En el caso de la pasta, se obtiene una muestra de unos 10 g, secada a $105 \pm 3^\circ\text{C}$.

Se mantiene la muestra al aire, cerca de la balanza, hasta que alcance su humedad de equilibrio. Se pesan dos muestras de $2,0 \pm 0,1$ g con precisión de 1 mg, depositándose en un va

so de 200 ml . Simultaneamente, se pesa una muestra en i dénticas condiciones a la que se le determina su hume - dad, de acuerdo con T 11 m-59.

Procedimiento

En el caso de la madera, se añade a la muestra 100 ± 1 ml de NaOH al 1%, procurando empapar bien la muestra con la ayuda de una varilla de vidrio. Para la pasta, se agregan 75 ± 1 ml de NaOH al 1% batiendo la mezcla por espacio de unos minutos hasta conseguir la - total dispersión. Posteriormente se añaden otros 25 ml de NaOH al 1%.

Se colocan los vasos en el baño y se cubren con un vidrio de reloj, manteniéndolos en estas condiciones por espacio de 1 hora, agitándolos periodica mente. Finalizado el tiempo de digestión, se transfiere el contenido al embudo filtrante y se lava con 100 ml de agua caliente, añadiendo a continuación 25 ml de áci- do acético al 10% durante, aproximadamente, 1 min. antes de eliminarlo por vacío. Se repite esta operación con o- tros 25 ml de ácido acético al 10%.

Se lava la muestra con agua caliente hasta que el filtrado no presente carácter ácido. Se se- ca la muestra hasta pesada constante.

Cálculos

Se calcula la solubilidad en % :



$$S = \frac{A - B}{A} \cdot 100$$

donde:

A = peso de la muestra antes de la extracción

B = peso de la muestra después de la extracción

Todos los pesos referidos a muestra se
ca.

Se expresa la solubilidad en NaOH al
1%, como el valor medio entre dos determinaciones con --
precisión del 0,1%.

T 222 os-74

Determinación de lignina insoluble
en ácido, en madera y pasta

Este método describe un procedimiento para la determinación de la lignina insoluble en ácido sulfúrico, tanto en madera como en cualquier variedad de pastas sin blanquear. Para el caso de pastas semiblanqueadas, la concentración de lignina no debe ser inferior al 1% con el fin de evitar imprecisión en la pesada. El método no es aplicable a pastas blanqueadas que contengan solo pequeñas cantidades de lignina.

La fracción de lignina que es soluble en ácido sulfúrico, no se puede incluir en el resultado de este análisis. Sin embargo, se puede estimar que para el caso de las coníferas, el contenido en lignina soluble en ácido sulfúrico oscila entre el 0,2 y el 0,5%. Para el caso de frondosas, este valor puede ser del 3 al 5%. En las pastas semiblanqueadas, el contenido en lignina soluble en ácido sulfúrico, puede alcanzar más de la mitad del contenido total en lignina.

Significado

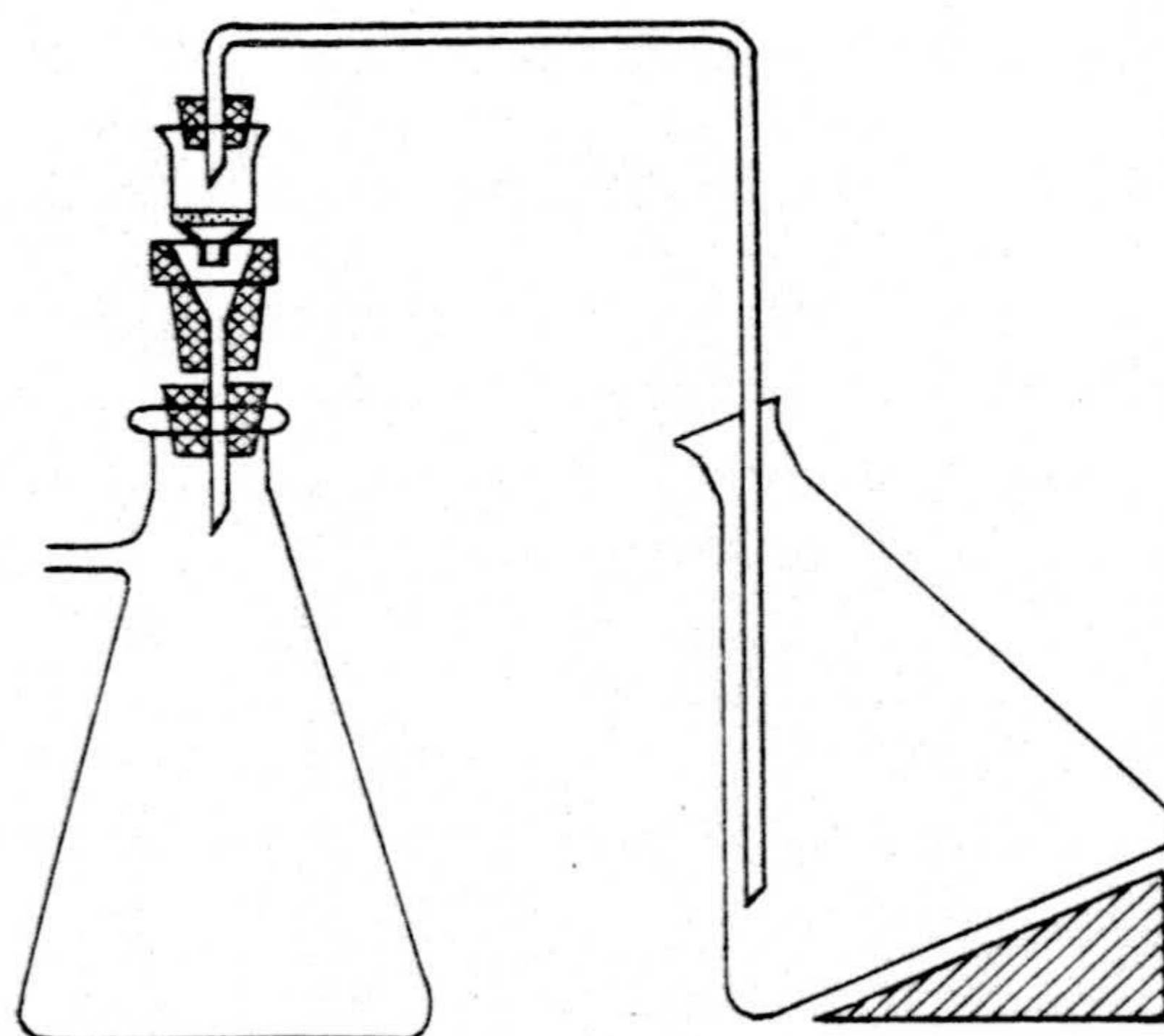
Los carbohidratos contenidos en la madera y pasta, son hidrolizados y solubilizados por el á-

cido sulfúrico. La lignina que permanece insoluble en este ácido, se filtra, seca y pesa expresándola en %, referida a muestra seca.

En este procedimiento de determinación, la lignina (también llamada lignina Klason) se define como el constituyente de la madera o pasta que permanece insoluble en ácido sulfúrico del 72%.

Aparatos

- Equipo de filtración. Consistente en un matraz Kitasato de 2 000 ml de capacidad, embudo filtrante con placa porosa, de unos 30 ml de capacidad, un adaptador y un tubo sifón. La lignina suele formar dispersiones coloidales que obstruyen los poros de la placa del filtro, de aquí la necesidad de colocar en el fondo del embudo un papel de fibra de vidrio o una mata de lana de vidrio.



- Matraces Erlenmeyer de 1 000 ml de capacidad, de boca esmerilada, con una marca en 575 ml para los ensayos de la madera y de 2 000 ml, con una marca en 1 540 ml, para los ensayos de la pasta.
- Condensadores, para conectar a los matraces
- Estufa de secado, regulable, capaz de mantener a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$
- Molino tipo Wiley o similar
- Material de vidrio en general, buretas de 50 ml, probetas de 100 ml y varillas agitadoras.

Reactivos

- Acido sulfúrico al 72 % , $24 \pm 0,1$ N; peso específico 1,6338 a $20^{\circ}/4^{\circ}$. Calidad p.a.
- Mezcla etanol-benceno, 1 vol. de etanol y 2 vol. de benceno. Calidad p.a.

Preparación de las muestras

Para el caso de madera, se obtiene una muestra de acuerdo con T 11 m-59 y se preparan unos 5 g libre de extractos, de acuerdo con T 12 m-59.

Para la pasta, se obtiene una muestra que equivalga a unos 10 g totalmente exentos de humedad.

Las muestras se desintegran en un molino tipo Wiley, tamizándolas y recogiendo el tamaño com -prendido entre 40 y 60 mallas ASTM.

Las pastas de alto rendimiento (mecánicas o semiquímicas), que puedan contener una cantidad apreciable de resinas, deben ser extraídas previamente -con alcohol-benceno de acuerdo con T 5 os-73. Si no se eliminan previamente las resinas, éstas permanecen sin -ser atacadas en el seno del ácido sulfúrico, contabilizándose como lignina.

Los pesasustancias que contengan las muestras, se abren momentaneamente, cerca de la balanza, con el fin de que alcancen la humedad de equilibrio con la atmósfera. Se pesan dos muestras con precisión de -0,1 mg, en la siguiente forma: para madera, $1 \pm 0,1$ g; para pasta $2 \pm 0,1$ g, equivalentes a peso seco. Las muestras -se colocan en matraces de 100 ml. Simultaneamente, se -prepara otra muestra para determinar el contenido en hu -medad.

Procedimiento

A los matraces que contienen las muestras se les añaden, 15 ml de ácido sulfúrico del 72% para el caso de la madera y 40 ml, para la pasta. Se añade el ácido gradualmente, en pequeños incrementos, mientras se

máceras la muestra con una varilla de vidrio y se mantiene el matrás a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Algunas muestras no absorben el ácido y no se consigue su fácil dispersión por lo que es conveniente introducir las en un desecador a vacío, durante unos minutos, con el fin de facilitar el mojado y la dispersión. Una vez conseguida ésta, se introducen los matraces en el baño termostático por espacio de 2 horas, agitando las muestras periódicamente para asegurar su completa disolución.

Concluida esta etapa, se añaden 300 o 400 ml de agua a un matrás Erlenmeyer de 1 000 ml, para el caso de muestras de madera, y se vierte en él el contenido de los matraces con las muestras ya disueltas, enrasando con agua hasta 575 ml. Para la pasta, se añade la pasta en un matrás de 2 000 ml de capacidad, enrasando con agua hasta 1 540 ml.

Las muestras así preparadas se someten a ebullición por espacio de 4 horas, procurando mantener constante el nivel del líquido mediante el uso de un condensador o por adición periódica de agua caliente.

Concluida la digestión, se coloca el matrás en posición inclinada, dejando sedimentar la lignina durante 12 horas, al final de las cuales se filtra, se lava con agua caliente el precipitado y se seca en una estufa a 105°C hasta pesada constante. Se enfría en un

deseCADador y se pesa.

Si se desea hacer corrección de cenizas, se procederá de acuerdo con T 15 os-58.

Cálculos

Para cada determinación, se calcula el contenido en lignina según la expresión:

$$L = \frac{A}{B} \cdot 100$$

siendo:

A = Peso de lignina en g

B = Peso de muestra inicial en g

Se expresa el contenido en lignina como la media entre dos determinaciones, con precisión del --
0,1 % .

T 15 os-58

Contenido en cenizas de la madera y pasta

El contenido en cenizas de la madera y pasta se define como el residuo que queda después de -- calcinar una muestra a $575 \pm 5^{\circ}\text{C}$, durante un tiempo mínimo de 3 horas.

Es una medida del contenido en sales -- minerales de la madera y pasta.

Tanto la madera como la pasta se calci-- nan a una temperatura inferior a la del papel (925°C) -- con el fin de hacer mínimas las pérdidas que pueda ha-- ber de sales minerales.

Aparatos

- Crisoles, de platino o sílice
- Balanza analítica monoplato, sensibilidad 0,1mg
- Horno mufla, ajustado a 575°C

Preparación de las muestras

Se preparan las muestras de acuerdo con T 11 m-59. Se toman dos muestras de $5 \pm 0,005$ g totalmen-- te exentas de humedad.

Procedimiento

Se calienta el crisol vacío en la mufla a 575°C durante el tiempo que sea necesario para alcanzar pesada constante; se deja enfriar en un desecador y se pesa con precisión de 0,1 mg.

Se coloca la muestra en el crisol pesándolo de nuevo. Con la ayuda de la llama de un mechero Bunsen, se prende fuego a la muestra, procurando que no salten partículas, hasta que la muestra arda por sí sola. Una vez extinguida la llama, se coloca el crisol en el horno, por espacio de 3 horas o más si fuese necesario, hasta que no queden partículas negras. Concluida la calcinación, se deja enfriar al aire y se introduce en un desecador a la temperatura ambiente.

Cálculos

$$a = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100$$

a = Contenido en cenizas en %

m_1 = Peso del crisol antes de la calcinación

m_2 = Peso del crisol después de la calcinación

Se expresa el contenido en cenizas como la media entre dos determinaciones, o de una sola de-

terminación si el contenido en cenizas es inferior al 0,1% .

El resultado de dos determinaciones de be ser rechazado, si difieren en más de 0,5 mg .

Preparación de disoluciones contrastadas

Esta norma contiene los métodos de preparación de las disoluciones más frecuentemente usadas en el análisis volumétrico.

Se ha de procurar que el factor obtenido de las disoluciones valoradas no sea superior a -- 1,005 ni inferior a 0,995. Debe ser comprobado periódicamente y se llevará un registro o se anotará en la etiqueta de la botella.

Disolución 0,1 N de MnO_4K

Se prepara disolviendo 3,161 g de -- MnO_4K en agua y enrasando, en un matrás aforado, hasta -- 1000 ml . Puesto que el MnO_4K suele estar impurificado por MnO_2 , se procederá de la siguiente manera: se disuelve la cantidad de MnO_4K en un volumen pequeño de agua -- destilada (el MnO_4K es bastante soluble en agua pero su velocidad es pequeña) y se calienta hasta ebullición man -- teniendo ésta por espacio de una hora. Se deja enfriar y sedimentar durante 2 o 3 días, para que precipite el -- MnO_2 . Transcurrido este tiempo, se filtra y se diluye en el matrás aforado hasta 1 000 ml, conservando la disolu --

ción en botellas color topacio y fuera de la acción de la luz.

Para contrastar esta disolución, se pesan 6,700 g de $C_2O_4Na_2$ calidad p.a., previamente desecado en la estufa y se disuelven en unos 300 ml de agua, tras vasando esta disolución a un matríz aforado de 1 000 ml y enrasando.

Se toman 50 ml de la disolución así -- preparada depositándola en un Erlenmeyer de 250 ml, añadiendo 5 ml de SO_4H_2 concentrado. Se calienta la muestra hasta ebullición, valorándola con la disolución de MnO_4K hasta que una gota torne el contenido del matríz de color rosa. Se obtiene el factor de la disolución de -- MnO_4K , dividiendo los 50 ml de la disolución de $C_2O_4Na_2$ por el número de ml de la disolución de MnO_4K consumidos en la valoración.

Disolución 0,2 N de $S_2O_3Na_2$

Se prepara disolviendo 50 g de $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ en 200 ml y diluyendo hasta 1 000 ml.

Esta disolución se contrasta con otra de $Cr_2O_7K_2$, exactamente 0,2 N, preparada disolviendo --- 9,8074 g de $Cr_2O_7K_2$ en agua y enrasando a 1 000 ml. Se

toman de 35 a 45 ml de la disolución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y se depositan en un matr az Erlenmeyer de 250 ml de capacidad, añadiendo 2 g de IK y 50 ml de SO_4H_2 (1:9) y se mantiene cerrado el matr az por espacio de unos minutos.

Se valora el I_2 liberado con la disolución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, utilizando almidón como indicador.

El factor de la disolución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ se obtiene dividiendo el número de ml utilizados de la disolución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ por los ml de la disolución de -- $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ consumidos en la valoración.

La normalidad de la disolución de -- $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ debe ser contrastada, al menos, una vez por semana.

Disolución 0,5 N de ClH

Se obtiene disolviendo 18,233 g de ClH en agua y enrasando a 1 000 ml o, en volumen, 43 ml de ClH de peso específico 1,20.

Para contrastar esta disolución, se utiliza CO_3Na_2 que se obtiene a partir de CO_3HNa , de alta pureza, calentado en un horno a la temperatura de 270 C. Se pesan 1,1 g de CO_3Na_2 y se disuelven en 100 ml de --

agua destilada y exenta de CO_2 , añadiendo unas gotas de naranja de metilo y valorando con la disolución de ClH .

1 g de CO_3Na_2 puro equivale a 37,736 ml de disolución 0,5 N de ClH .

El factor se obtiene mediante la expresión:

$$f = \frac{37,736 \cdot A}{B}$$

siendo:

- A = peso de CO_3Na_2 utilizado, en g
- B = ml de ClH consumidos en la valoración.

T 236 m-60

Indice Kappa de la pasta

El procedimiento descrito en la presente norma se utiliza para determinar el grado de deslignificación alcanzado por la pasta e, indirectamente, ofrece un método para conocer su facilidad de blanqueo.

Puede ser aplicado a cualquier tipo de pastas obtenidas por procesos químicos o semiquímicos, hayan sido blanqueadas ó no, con la única limitación de que el rendimiento en pasta obtenido sea inferior al 70%.

El índice Kappa se define como el número de mililitros de una disolución 0,1 N de MnO_4K que son consumidos por 1 g de pasta, exenta de humedad, en las condiciones descritas en esta norma.

El número de mililitros consumidos se multiplican por un factor de corrección, con el fin de que sean equivalentes al 50% del MnO_4K puesto inicialmente en contacto con la pasta.

Aparatos

- Agitador mecánico, provisto de una varilla de -

- vidrio u otro material no corrosivo.
- Desintegrador de pasta, con el fin de separar la pasta en fibras individuales pero sin que produzca un excesivo corte de las mismas ni calentamiento.
 - Matraz Erlenmeyer, de 2 000 ml de capacidad
 - Pipetas, de 100 ml calibradas y, preferiblemente, de llenado automático.
 - Bureta, de 50 ml calibrada y con precisión de 0,1 ml (para el ensayo en blanco sería conveniente disponer de una bureta de 52 ml, que se puede -- conseguir bajo demanda).
 - Baño termostataado, con volumen suficiente para introducir en él el matr az de 2 000 ml y cap az de mantener una temperatura de $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.
 - Material general de laboratorio.

Reactivos

- Disolución 0,1 N de MnO_4K , ($0,1 \pm 0,0005$ N), preparada de acuerdo con T 610 m-60.
- Disolución 0,2 N de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, ($0,2 \pm 0,0005$ N), preparada de acuerdo con T 610 m-60.
- Disolución 1 N de IK, que se prepara disolviendo 166 g de IK (p.a.) en agua y enrasando a 1 litro

- Disolución 4 N de SO_4H_2 ; 112 ml de SO_4H_2 (p.a.) se añaden a 500 ml de agua, enrasando hasta 1 litro. Esta disolución no precisa ser contrastada.
- Indicador de almidón, disolución al 2% al que se añade unos 10 mg de I_2Hg_2 para favorecer su conservación.

Preparación de las muestras

Se procede a triturar la pasta, exenta de humedad, tamizándola y recogiendo los tamaños de partículas comprendidas entre 40 y 60 mallas ASTM. Si la muestra estuviese húmeda, se procederá a su secado pero evitando utilizar disolventes orgánicos para acelerar tal operación.

Mémediante experimentos previos, se pesa, con precisión de mg, una cantidad de pasta tal que con suma aproximadamente el 50% de la cantidad de MnO_4K utilizado. Simultáneamente, se prepara otra muestra para determinar su contenido en humedad.

Procedimiento

Se desintegra la muestra en unos 500 ml de agua destilada hasta conseguir la total libera --

ción y dispersión de las fibras, procurando evitar que - las mismas sufran una rotura excesiva a la vez que un - excesivo calentamiento. Una vez dispersada la muestra, se transfiere al matraz Erlenmeyer de 2 000 ml y se añade agua destilada suficiente hasta alcanzar un volumen de 795 ml . El matr az con su contenido se introduce en el baño termostataado a 25 C, manteniendo la suspensión - continuamente agitada, pero procurando que no se intro-- duzca aire con el fin de evitar posibles oxidaciones.

Se pipetea 100 ml de MnO_4K y 100 ml de SO_4H_2 , de las concentraciones indicadas, y se deposi-- tan en un Erlenmeyer de 250 ml. Se añaden rapidamente a la muestra, mientras se pone en marcha el cronómetro, a - la vez que se enrasa el matr az que contiene la muestra hasta un volumen final de $1\ 000 \pm 5$ ml . La reacción se detiene a los 10 min exactos, añadiendo 20 ml de la diso-- lución de IK.

Inmediatamente, y sin separar las fibras de la suspensión, se valora el I_2 libre formado con la - disolución exactamente 0,2 N de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, añadiendo unas cuantas gotas de indicador hacia el final de la valora-- ción.

Se efectua un ensayo en blanco usando exactamente el mismo procedimiento, pero sin la pasta.

Cálculos

Se determina el índice Kappa mediante la expresión:

$$K = \frac{p \cdot f}{M}$$

y

$$p = \frac{(B - A) N}{0,1}$$

donde:

- p = volumen de MnO_4K 0,1 N consumido en la valoración, expresado en ml
- M = peso de muestra seca, expresada en g
- B = volumen de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,2 N consumido en el ensayo en blanco, expresado en ml
- A = volumen de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,2 N consumido en la valoración, expresado en ml
- N = Normalidad exacta de la disolución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ --
- f = factor para corregir el volumen consumido durante la valoración y referirlo al 50% de MnO_4K que se consume. Depende del valor

de p y se deduce de la siguiente expresión:

$$\log K = \log \left(\frac{P}{M} \right) + 0,00093 (p - 50)$$

El resultado final del índice Kappa se expresa como el valor medio entre dos determinaciones. Los valores de éstas no deben diferir más de un 2%.

Por otra parte, para valores del índice Kappa inferiores a 100 se expresa con un decimal y, como un número entero si es superior a 100.

T 625 m-64

Análisis de las lejías negras del proceso Kraft

Esta norma recoge los análisis, más frecuentemente usados, para la determinación cuantitativa de los compuestos químicos inorgánicos de la lejía negra de la cocción Kraft.

En este apartado solo se describe el método para la determinación del álcali activo final, presente en la lejía negra, que ha sido utilizado en la presente investigación.

El método seguido consiste en una valoración potenciométrica utilizando un pH-metro y un electrodo combinado de vidrio.

Aparatos

- Pipetas de 100 ml
- pH-metro y electrodo de vidrio
- Matraces Erlenmeyer, de 500 y 250 ml
- Agitador magnético
- Bureta de 50 ml, contrastada, precisión 0,1 ml

Reactivos

- Disolución 0,5 N de ClH , preparada de acuerdo con T 610 m-60
- Disolución 0,5 M de Cl_2Ba , preparada disolviendo 100 g de $\text{Cl}_2\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua y enrasando a 1 000 ml
- Disolución 1 N de SO_4H_2 , preparada diluyendo 1 parte de ácido sulfúrico concentrado en 2 de agua (esta disolución no precisa ser contrastada)
- Formaldehído al 40%, calidad p.a.

Procedimiento

Se pipetea 100 ml de lejía negra y se depositan en un matr az Erlenmeyer con enrase de 500 ml que contenga unos 100 ml de agua. Se añaden 100 ml de Cl_2Ba 0,5 M agitando y, posteriormente, dejando sedimentar el precipitado que se forma hasta que la disolución sobrenadante quede parcialmente clara. Con la ayuda de una varilla de vidrio, se toma una gota de la disolución sobrenadante y se deposita en un tubo de ensayo que contenga 1 ml de SO_4H_2 1 N, si no aparece un precipitado blanco se añaden 20 ml de Cl_2Ba al matr az que contiene la muestra, repitiendo esta operación hasta que haya un exceso de Cl_2Ba .

Se diluye el contenido y se enrasa --

hasta 500 ml, agitando bien y dejando reposar la mezcla hasta que se sedimente el precipitado y aparezcan unos 300 ml de líquido sobrenadante.

Con una pipeta se toman 100 ml y se depositan en un matr az Erlenmeyer de 250 ml, añadiendo 5 ml de formaldehido al 40%.

Se procede a su valoración con ClH 0,5 N siguiendo el curso de la misma, anotando los valores de pH y volumen añadido, dando por finalizada la misma al alcanzar un valor de pH aproximadamente de 3,5.

Se representan los datos de pH y volumen añadido en ml (o miliequivalentes de ClH) y se obtienen el número de miliequivalentes que correspondan a un pH de 8,3.

De este valor debe sustraerse el equivalente en ácido, si lo hubiera, correspondiente a los 5 ml de formaldehido, lo que se determinaría mediante una prueba adicional utilizando como indicador fenolftaleina.

Cálculos

Se determina el álcali activo mediante

La siguiente expresión:

$$(A.A.) \text{ como } Na_2O = (m\text{Equi. de ácido}) \cdot 1,55$$

La concentración de álcali activo se expresa como valor medio entre dos determinaciones.

10.- BIBLIOGRAFIA



- Aguilar L.A ; Investigación y Técnica del Papel , 49 (1976)
- Adler E, Falkehag I, Marton J y Halvarsen ; Acta Chem. Soc. Scand. 18 , 1313 (1964)
- Asunmaa S ; Svensk Papperstidn. 58 , 308 (1955)
- Aurell R y Hartler N ; Svensk Papperstidn. 68 , 59 (1965)
- Axegard P, Moldenius S y Olm L ; Svensk Papperstidn. , 5 131 (1979)
- Backman A ; Finnish Paper Timber 28 , 200 (1946)
- Bailey A.J ; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8 , 52 (1936)
- Basu S ; Symposium Internacional , EU CE PA , Madrid pp 3-38 (1974)
- Bixler A.L.M ; Tech. Assoc. Pap. 21 , 181 (1938)
- Borlew P.B y Pascoe T.A ; Tappi 123 , 194 (1946)
- Browning B.L ; Tappi 32 , 418 (1949)
- Calkin B ; "Modern Pulp And Paper Making" Reinhold,

New York (1957)

- Capart R, Le Cardinal G y Gelus M ; Proct. Int. Ifac. Conf. Instrum. Autom. Pap. Rubber Plast Ind. , 151 (1976)
- Carroll Ch.W ; Tappi 43 , 573 (1960)
- Clayton D.W ; "The Pulping Of Wood" joint textbook committee of the paper ind. McGraw Hill (1969)
- Clayton D.W y Sakai A ; Tappi 56 , 120 (1973)
- Colom Pastor J.F ; Dyna , Enero (1977)
- Cross C.F y Bevan E.J ; J. Chem. Soc. 38 , 666 (1880)
- Champetier G . ; "Derivés Cellulosiques" Dunod, Paris (1954)
- Chang H.M y Sarkanen K.V ; Tappi 56 , 132 (1973)
- Chari N.C.S ; Tappi 56 , 65 (1973)
- Christiansen C, Hart J.S y Ross J.H ; Tappi 40 , 355 (1957)
- Doat J ; Bois Forêts Trop. , 146 31 (1972)

- Edwards L y Norberg S.E ; Tappi 56 , 108 (1973)
- Edwards L, Norberg S.E y Teder A ; Svensk Papperstidn. , 3 95 (1974)
- Elton E.F ; Tappi 46 , 404 (1963)
- Enkvist T y Moilanen M ; Svensk Papperstidn. 55 , 688 (1952)
- Felton E.W ; World's Paper Trade R. 140 , 1905 (1953)
- Gierer G, Lenz A y Wallin N.H ; Acta Chem. Scand. 18 , 1464 (1964)
- Hagberg B y Schöön N.H ; Svensk Papperstidn. , 15 561 (1973)
- Hägglund V.E y Hedlund R ; Der Papier-Fabrikant 5 , 49 (1932a)
- Hägglund V.E y Hedlund R ; Der Papier-Fabrikant 6 , 61 (1932b)
- Hatton J.V, Keays J.L y Hejjas J ; Pulp Paper Mag.Can. 73 , 63 (1972)
- Hatton J.V ; Tappi 56 , 108 (1973a)

- Hatton J.V ; Tappi 56 , 97 (1973b)
- Hatton J.V y Keays J.L ; Pulp Paper Mag. Can. 75 , 99 (1974)
- Hatton J.V ; Tappi 58 , 150 (1975)
- Hawley I.F y Norman A.G ; Ind. Eng. Chem. 24 , 1190 (1932)
- Herrero Sánchez L ; Rev. Acad. Cienc. Exact. Fis-Quim. Natu. 3 , 537 (1971)
- Holton H.H ; Pulp Paper Mag. Can. 78 , 10 (1977)
- Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias ; Estudio morfológico de las leñas de olivo. Ministerio de Agricultura (1964)
- Jensen W ; Tappi 56 , 64 (1973)
- Katzen R, Brush B.F y Fredrickson R.E ; Chem. Eng. Progress 76 , 62 (1980)
- Kerr A.J ; Appita 24 , 180 (1970)
- Kerr A.J ; Tappi 59 , 89 (1976a)

- Kerr A.J y Uprichard J.M ; Appita 30 , 48 (1976b)
- Kerr A.J y Wilson C.A ; Appita 30 , 55 (1976c)
- Kleinert T.N ; Tappi 49 , 53 (1966)
- Kleppe P.J ; Tappi 53 , 35 (1970)
- Kulkarni G.R y Nolan W.J ; Paper Ind. 39 , 142 (1955)
- Lagergren S y Lunden B ; Pulp Paper Mag. Can. 60 , 338 (1959)
- Lange P.W ; Svenk Papperstidn. 57 , 525 (1954)
- Lange P.W ; Pulp Paper Mag. Can. 59 , 210 (1958)
- Larocque G.L y Maas O ; Can. Journal Research 19 , 1 (1941)
- Larry M.J y Sum B.C ; Tappi 62 , 83 (1979)
- Legg J.W y Hart J.S ; Tappi 43 , 471 (1960)
- Lemon S y Teder A ; Svensk Papperstidn. 76 , 407 (1973)
- Libby C.E ; "Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel"
C.E.C.S.A. (1974)

- López-Ruiz J.L ; Tappi 63 , 129 (1980)
- Magnusson H y Warnqvist B ; Chem. Eng. Progress 76 , 54 (1980)
- McCarthy J.L ; Ind. Eng. Chem. 49 , 1377 (1957)
- McGovern J.N ; "Obtención de pulpas semiquímicas y quimicomecánicas" En: Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel C.E.C.S.A. pp 349-392 (1974)
- McKee R.H ; Paper Ind. 42 , 255 (1960)
- Meier H ; Svensk Papperstidn. 62 , 687 (1959)
- Merewether J.W.T ; Holzforschung 11 , 65 (1957)
- Mitchell C.R y Yorston F.H ; Can. Forest. Prods. Labs. Quart. Rev. 19 , 11 (1934)
- Pringheim H, Weinreb K y Karsten E ; Ber. 61 , 2025 (1932)
- Procter A.R, Yean W.Q y Goring D.A.I ; Pulp Paper Mag. Can. , Sep. 445 (1967)
- Rahkonen V ; Second Nordic Sulfate Colloquium, Stockholm (1967)

- Ramby B.G ; Trans. Faraday Soc. 11 , 158 (1951)
- Ross J.H, Christiansen C y Hart J.S ; Tappi 40 , 355 (1957)
- Runkel R.O.H ; "Semichemical Pulp" Guntter-Starb-Verlag, Germany (1958)
- Rydholm S.A ; "Pulping Processes" Interscience, New York (1965)
- Sarkanen K.V y Chang H.M ; Tappi 56 , 132 (1973)
- Schmidt E ; Ber. 56 , 1438 (1923)
- Schwalbe C.G ; Angew Z. Chem. 31 , 53 (1918)
- Schweers W y Rechy M ; Rundgespräch für Cellulosechemiker 27 , 636 (1973)
- Service B.K ; Appita 25 , 269 (1972)
- Teder A y Lemon S ; Svensk Papperstidn. 76 , 407 (1973)
- Teder A, Edwards L y Norberg S.E ; Svensk Papperstidn. , 3 95 (1974)
- Vroom K.E ; Pulp Paper Mag. Can., número especial del

- Annual Meeting of the Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association, Montreal pp 228-31 (1957)
- Walters W.Z y May M.N ; Tappi 35 , 881 (1960)
 - Wilder H.D y Daleski E.J ; Tappi 47 , 270 (1964)
 - Wilder H.D y Daleski E.J ; Tappi 48 , 293 (1965)
 - Wise L.E y Jahn E.C ; "Wood Chemistry" Reinhold, New York (1952)
 - Wise L.E y Lauer K.H ; "Celulosas y hemicelulosas" En: Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel C.E.C.S.A. pp 79-101 (1974)
 - Yorston F.H, Rashback H ; Forest Prod. Lab. Can. , 7 12 (1931)