

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**El género quercus como materia prima para pastas
semiquímicas y químicas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Pedro Barbadillo Gómez

Madrid, 2015



66.0
BAR

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

EL GENERO QUERCUS COMO MATERIA
PRIMA PARA PASTAS SEMIQUIMICAS
Y QUIMICAS

=====

b24985879
i37386888

Memoria que presenta
PEDRO BARBADILLO GOMEZ
para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro3.2913.....

Madrid-1972

DEDICATORIA

RECONOCIMIENTO

INDICE DE CUADROS

INDICE DE FIGURAS

RELACION DE ESPECIES FORESTALES CITADAS

1.- INTRODUCCION	1
2.- ESTUDIO BIBLIOGRAFICO	13
2.1. Pastas semiquímicas	13
2.11. Proceso semiquímico al sulfito neutro (NSSC)	15
2.12. Procesos semiquímicos al bisulfito	26
2.2. Influencia de la corteza	28
2.3. Resumen	36
3.- PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1. Generalidades	42
3.2.- APLICACION DE LOS PROCESOS SEMIQUIMICOS AL SULFITO NEUTRO (NSSC) Y AL BISULFITO, AL ESTUDIO DEL QUER- CUS RUBRA, L.	45
3.21. Introducción	45
3.22. Análisis de los resultados obtenidos	51
3.221. Características químicas	51
3.222. Rendimientos y consumo de productos químicos	53
3.223. Comportamiento durante el refino	56
3.224. Características mecánicas	58
3.225. Características ópticas	64
3.226. Comparación entre las pastas semiquímicas al sul- fito neutro y al bisulfito	65
3.23. Resumen de los resultados obtenidos	66
3.3.- APLICACION DE LOS PROCESOS SEMIQUIMICOS AL SULFITO NEUTRO Y QUIMICO AL SULFATO, AL ESTUDIO DE LOS -- QUERCUS NACIONALES	108
3.31. Introducción	108
3.32. Características físicas y biométricas	109
3.33. Características químicas	109
3.34.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO	112
3.341. Análisis de los resultados obtenidos	115
3.342. Resumen de los resultados obtenidos	124
3.35.- PASTAS QUIMICAS AL SULFATO	138
3.351. Análisis de los resultados obtenidos	142
3.352. Resumen de los resultados obtenidos	147
4.- CONCLUSIONES FINALES	162
5.- BIBLIOGRAFIA	168

DEDICATORIA

Sólo a una persona, Carmina, mi mujer, puede ir dedicado este trabajo. Ella, no sólo me animó y estimuló incansablemente, sino que supo, cuando mi ausencia del hogar fue inevitable, llevar la responsabilidad de la vida familiar con entusiasmo, dedicación y, sobre todo, inteligencia.

RECONOCIMIENTO

A la hora de presentar esta tesis, el autor se encuentra, ineludiblemente, en la obligación moral de expresar su agradecimiento a cuantas personas y Centros han hecho posible, con su consejo y ayuda, la realización de este trabajo. No constituye ello una tarea fácil, no porque sea difícil agradecer, que es, después de dar, uno de los actos que más satisfacción producen en esta vida, sino por el temor a posibles olvidos, ya que son muchas las personas con las que el autor está en deuda.

Siguiendo un orden cronológico quisiera, en primer lugar, expresar mi agradecimiento a la Comisión Fullbright y a la Empire State University Research Foundation de la Universidad de Nueva York, Syracuse, por la concesión de las becas que me permitieron realizar parte del trabajo en los Estados Unidos.

A continuación debo mencionar las facilidades de todo tipo que obtuve por parte del Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias (hoy Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias), y de D. Luis Bustamante Ezpeleta, Jefe de la Sección de Celulosas, para mi desplazamiento a los Estados Unidos y para la realización de la segunda parte del trabajo. Con D. Luis Bustamante, muy especialmente, contraí una deuda de gratitud difícil de saldar.

Mi agradecimiento, también, a los Profesores Frederic W. O'Neil, Jefe del Pulp and Paper Department del State University College of Forestry, Syracuse, New York y Frank W. Lorey, que fue mi consejero y amigo durante la realización del trabajo.

No puedo silenciar el apoyo y estímulo de mi compañero Julio Marcos de Lanuza, para llevar a buen término la tarea emprendida.

Y, finalmente, no existen, realmente, palabras, para agradecer el interés y apoyo con que he contado, desde el primer momento, por parte del Prof. Dr. D. José Luis Otero de la Gándara, por haber aceptado la dirección de la tesis y su revisión.

A todos, mi agradecimiento.

INDICE DE CUADROS

=====

<u>Número</u>		<u>Página</u>
1	Producción (en miles de toneladas), de pastas de celulosa, papel y cartón	12
2	Consumos "per capita" de productos papeleros (en kg)	12
3	Composición química de las diferentes materias primas fibrosas utilizadas	71
4	Lejiado de madera de Quercus rubra (roble rojo - americano), por los procesos semiquímicos al sulfito neutro (NSSC) y al bisulfito. Condiciones operatorias y resultados	72
5	Composición química de las diferentes pastas . . .	71
6	Blanqueo de las pastas al sulfito neutro y al bisulfito	73
7	Características de las pastas semiquímicas al sulfito neutro, crudas, sin depurar	74
8	Características de las pastas semiquímicas al sulfito neutro, crudas, depuradas	75
9	Características de las pastas semiquímicas al bisulfito crudas (rendimiento 65%)	76
10	Características de las pastas de bajo rendimiento, blanqueadas	77
11	Características de las pastas semiquímicas al sulfito neutro, crudas, de elevado rendimiento (obtenidas por interpolación de las curvas de refinamiento)	78
12	Características de las pastas al sulfito neutro, crudas y blanqueadas, de bajo rendimiento (obtenidas por interpolación de las curvas de refinamiento)	79
13	Características de las pastas semiquímicas al bisulfito (obtenidas por interpolación de las curvas de refinamiento)	80
14	Especies del género Quercus. Características físicas y biométricas	110
15	Especies del género Quercus. Análisis químico de la madera	111
16	Especies del género Quercus. Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Condiciones operatorias y resultados	125
17	Especies del género Quercus. Pastas semiquímicas	

.../...

	al sulfito neutro. Condiciones operatorias y resultados	126
18	Toza. Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Características físico-mecánicas y ópticas	127
19	Quejigo. Pastas semiquímicas al sulfito neutro - Características físico-mecánicas y ópticas	128
20	Encina. Pastas semiquímicas al sulfito neutro. - Características físico-mecánicas y ópticas	129
21	Encina. Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Características físico-mecánicas y ópticas	130
22	Alcornoque. Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Características físico-mecánicas y ópticas	131
23	Blanqueo de pastas semiquímicas de encina y toza	132
24	Pastas semiquímicas, blanqueadas, de encina y toza. Características físico-mecánicas y ópticas	133
25	Pastas al sulfato, de Quercus. Cocciones efectuadas con sulfidez 25 y 20%. Condiciones operatorias y resultados	149
26	Pastas al sulfato, de Quercus. Cocciones efectuadas con sulfidez 15 y 10%. Condiciones operatorias y resultados	150
27	Pastas al sulfato, de Quercus. Variación del rendimiento con el álcali activo, para sulfidez constante	151
28	Pastas al sulfato, de Quercus. Variación del rendimiento con la sulfidez, para álcali activo constante	152
29	Pastas al sulfato, de toza y quejigo. Características físico-mecánicas y ópticas	153
30	Pastas al sulfato, de encina y alcornoque. Características físico-mecánicas y ópticas	154
31	Blanqueo de pastas químicas al sulfato, de encinas y toza	155
32	Pastas al sulfato, de encina y toza. Comparación entre las características de pastas crudas y blanqueadas, a 45° SR	156

INDICE DE FIGURAS

=====

<u>Número</u>		<u>Página</u>
1	Estructuras reactivas de la lignina	40
2	Composición de una lejía de cocción al bisulfito a diferentes pH	41
3	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Rendimiento en función del consumo de reactivo. Muestras del tronco y de ramas, con y sin corteza	81
4	Pastas semiquímicas al sulfito neutro (rendimiento 75%). Curvas de refinado	82
5	Pastas semiquímicas al sulfito neutro (rendimiento 65%), a partir de madera del tronco. Curvas de refinado	83
6	Pastas semiquímicas al sulfito neutro y al bisulfito, a partir de madera de ramas (rendimiento 65%). Curvas de refinado	84
7	Comparación entre las pastas semiquímicas al sulfito neutro y al bisulfito, a 30° SR	85
8	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Volumen específico	87
9	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Resistencia al estallido	88
10	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Resistencia a la tracción	89
11	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Resistencia al desgarrado	90
12	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Resistencia al plegado. Pastas de bajo rendimiento (65%)	91
13	Pastas semiquímicas al bisulfito. Resistencia al estallido y al desgarrado. Pastas de ramas de bajo rendimiento (65%)	92
14	Pastas semiquímicas al bisulfito. Resistencia a la tracción y al plegado. Pastas de ramas de bajo rendimiento (65%)	93
15	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera sin corteza, sin depurar. Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción	94
16	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera sin corteza, sin depurar. Resistencias al desgarrado y al plegado	95

.../...

17	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera sin corteza, depuradas. Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción	96
18	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera sin corteza, depuradas. Resistencias al desgarró y al plegado	97
19	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera sin corteza, blanqueadas. Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción	98
20	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera sin corteza, blanqueadas. Resistencias al desgarró y al plegado	99
21	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera con corteza, sin depurar. Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción	100
22	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera con corteza, sin depurar. Resistencias al desgarró y al plegado	101
23	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera con corteza, depuradas. Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción	102
24	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera con corteza, depuradas. Resistencias al desgarró y al plegado	103
25	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera con corteza, blanqueadas. Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción	104
26	Pastas semiquímicas al sulfito neutro. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera con corteza, blanqueadas. Resistencias al desgarró y al plegado	105
27	Comparación entre pastas semiquímicas al sulfito neutro y al bisulfito, de 65% de rendimiento, obtenidas a partir de ramas. Características de las pastas exentas de corteza	106
28	Comparación entre pastas semiquímicas al sulfito neutro y al bisulfito, de 65% de rendimiento, obtenidas a partir de ramas. Características de las pastas con corteza	107

29	Pastas semiquímicas de Quercus. Variación del rendimiento en función del consumo de Na_2SO_3	134
30	Pastas semiquímicas de Quercus. Comparación - entre pastas obtenidas en idénticas condiciones operatorias	135
31	Pastas semiquímicas de Quercus. Comparación - entre pastas del mismo rendimiento	136
32	Comparación entre pastas crudas y blanqueadas de encina y toza	137
33	Pastas al sulfato, de Quercus. Rendimientos - en función del consumo de álcali durante la - cocción	157
34	Pastas al sulfato, de Quercus. Rendimientos - en función del álcali activo, para sulfidez - constante	158
35	Pastas al sulfato, de Quercus. Característi- cas de las pastas obtenidas con sulfidez 15% y álcali activo 20%	159
36	Pastas al sulfato, de Quercus. Característi- cas de las pastas obtenidas con sulfidez 25% y álcali activo 15%	160
37	Pastas al sulfato, de Quercus. Característi- cas de las pastas obtenidas con sulfidez 20% y álcali activo 10%	161

RELACION DE ESPECIES FORESTALES CITADAS

<u>Nombre científico</u>	<u>Nombre vulgar</u>
1. <i>Abies concolor</i> Engelm	Abeto del Colorado
2. <i>Abies grandis</i> Lindl. (<i>Abies pinsapo</i> Boiss)	Abeto blanco americano
3. <i>Abies hispanica</i> De Chambr. (<i>Abies pinsapo</i> Boiss.)	Abeto
4. <i>Alnus glutinosa</i> Vill.	Aliso
5. <i>Betula papyrifera</i> Marsh.	Abedul
6. <i>Broussonetia papyrifera</i> Vent.	Morera (de Japón)
7. <i>Carya glabra</i> Sweet	Hickory genuino
8. <i>Cedrus libani</i> Laws.	Cedro (del Líbano)
9. <i>Eucalyptus camaldulensis</i> Dehn. (<i>Eucalyptus rostrata</i> Schlecht)	Eucalipto rostrata o rojo
10. <i>Eucalyptus gigantea</i> Hook.f.	Eucalipto gigante
11. <i>Eucalyptus globulus</i> Labill.	Eucalipto globulus
12. <i>Eucalyptus regnans</i> F.v.M.	Eucalipto regnans
13. <i>Fagus sylvatica</i> L.	Haya
14. <i>Heritiera fomes</i> Buch.	Sundri
15. <i>Nyssa sylvatica</i> Marsh.	Tupelo negro
16. <i>Pinus banksiana</i> Lamb.	Pino banksiano
17. <i>Pinus caribaea</i> Morelet	Pinavete
18. <i>Pinus contorta</i> Dougl.	Pino contorcido
19. <i>Pinus echinata</i> Mill.	Pinotea americano
20. <i>Pinus elliottii</i> Engelm.	Pinotea
21. <i>Pinus insignis</i> Dougl. (<i>Pinus radiata</i> D. Don.)	Pino insigne o radiata
22. <i>Pinus palustris</i> Mill.	Pino palustre
23. <i>Pinus pinaster</i> Sol.	Pino pinaster, negral o rodeno
24. <i>Pinus ponderosa</i> Dougl.	Pino ponderosa
25. <i>Pinus strobus</i> L.	Pino canadiense

26. <i>Pinus taeda</i> L.	Pino de incienso o taeda
27. <i>Populus nigra</i> L.	Alamo negro
28. <i>Quercus alba</i> L.	Roble blanco americano
29. <i>Quercus coccinea</i> Muenchh.	Roble escarlata
30. <i>Quercus falcata</i> Michx.	Roble rojo americano
31. <i>Quercus ilex</i> L.	Encina, carrasca, chaparro
32. <i>Quercus lusitania</i> Webb	Quejigo
33. <i>Quercus Marilandica</i> Muenchh.	Roble negro americano
34. <i>Quercus Pedunculata</i> Ehrh. (<i>Quercus robur</i> L.)	Carvallo, robre
35. <i>Quercus pyrenaica</i> Willd. (<i>Quercus toza</i> Bosc.)	Toza, roble, rebollo
36. <i>Quercus rubra</i> L.	Roble rojo del Norte (USA)
37. <i>Quercus sessiliflora</i> Salish. (<i>Quercus petrea</i> Lieb.)	Roble, roure
38. <i>Quercus suber</i> L.	Alcornoque, sobreiro
39. <i>Quercus Velutina</i> Lam.	Roble rojo del Sur (USA)
40. <i>Tsuga heterophylla</i> Sarg.	Tsuga del Pacífico

1. INTRODUCCION

En todo el mundo se viene registrando, año tras año, - un considerable aumento de la producción de pastas de celulosa - con destino a la industria papelera. Las cifras mundiales correspondientes al año 1969 fueron de 103,9 millones de toneladas de pastas producidas, de los que 98,0 millones de toneladas lo fueron a partir de madera y 5,9 millones de toneladas, se obtuvieron a partir de otras fibras no madereras (35). Si se tiene en cuenta que la producción mundial en 1960 fue de 58,8 millones de toneladas (34), se deduce que se produjo un incremento del 76,7% - en el periodo 1960-1969. La producción mundial de papel, en 1969, fue de 199,4 millones de toneladas. El total de madera con destino a la industria de fabricación de pastas fue, el mismo año, de 276,9 millones de toneladas, lo que supone sólo un 22,7% del total de madera sacada, ya que el resto se empleó en aserrío, apeos para minas, industria de tableros, etc. (35). Esto, sin tener en cuenta casi un millón de toneladas de madera de ramas, empleadas principalmente como combustible.

Las cifras anteriores dan una idea, breve pero clara, no sólo del considerable incremento de este sector industrial, - sino también de la ingente cantidad de materia prima celulósica precisa para su normal funcionamiento, un 96% de lo cual lo constituye la madera.

España no ha sido ajena a este crecimiento de la industria papelera, sino todo lo contrario, como se verá en las cifras que se dan más abajo. Puede decirse que este sector de nuestra - industria ha realizado un esfuerzo meritorio en la última década, alcanzando incrementos de producción que, en el caso del papel y cartón no son superados ni siquiera por el Japón.

Las cifras del Cuadro nº 1 muestran con claridad el desarrollo de nuestra industria papelera en los últimos años, que supera, en cuanto a índice de producción de papel y cartón, como antes se ha indicado, al Japón. Y hay que tener en cuenta que es

te último país, ha superado en cifras totales de producción de - papel y cartón al Canadá, en tan sólo nueve años, ya que en 1960, la producción del Japón era algo más de la mitad de la de Canadá.

Otro índice del desarrollo de este sector industrial - nacional, lo constituye el consumo "per capita" de productos pa- peleros. A este efecto, el Cuadro nº 2, en el que se incluyen - los datos correspondientes a los principales países, es también ilustrativo al respecto.

Es evidente, a la vista de las cifras anteriores, el - enorme incremento producido en nuestro país en el consumo de pro- ductos papeleros. Sin embargo, nuestras cifras absolutas son aún modestas, comparadas con las de otros países europeos. Ello sugie- re, no obstante, que en los años venideros, el consumo ha de se- guir aumentando en España a un ritmo muy elevado, para tratar de ponerse a un nivel cercano al de los países desarrollados, la di- ferencia con los cuales es, de momento, muy notable. Las plantas industriales actualmente en construcción, los planes -ya conoci- dos- para los próximos años, así como el indudable apoyo que ha de prestar al desarrollo el nuevo Plan de Acción Concertada para la industria papelera, hacen pensar con fundamento en que el in- cremento previsible habrá de ser una realidad.

Antes se ha indicado que un 96% de la materia prima ce- lulósica con destino a la fabricación de pastas lo constituye la madera. Hasta la década de 1940-1950, la mayor parte de la made- ra utilizada lo era de coníferas, ya que estas especies, entre - las que destacan los abetos y los pinos, producen pastas con ex- celentes características mecánicas y, además, abundan en los paí- ses productores de pastas. Sin embargo, la demanda siempre cre- ciente de papel y cartón, obligó a considerar la conveniencia de utilizar también madera de frondosas, considerada hasta entonces de inferior calidad que la de coníferas.

La investigación, el esfuerzo combinado de fabricantes y, sobre todo, la necesidad, condujeron al desarrollo y puesta a punto de procedimientos de fabricación adecuados para la madera de frondosas, entre los que destacan los procesos semiquímicos. Esto ha hecho que tales procedimientos hayan sufrido un crecimieno

to realmente espectacular, sólo comparable al proceso al sulfato para la obtención de pastas químicas.

Hoy, un 35% de la cantidad total de madera empleada en la fabricación de pastas, está constituida por madera de frondosas, cantidad muy importante si se tiene en cuenta la gran proporción de madera de coníferas que se destina a la fabricación de pasta mecánica.

España es un país deficitario en madera, especialmente de coníferas. Las importaciones anuales ascendieron en 1969 a 107.855 toneladas (30). Esta madera está constituida, principalmente, por abeto y pino y, en mucha menor proporción y no de forma continuada, sino periódica, por madera de frondosas (eucalipto y haya, principalmente).

A esta cifra habría que sumar la correspondiente a la equivalencia en madera de las pastas de celulosa importadas, para tener una idea más exacta del déficit de madera. Esta cifra, que fue de 287.287 toneladas de pasta, equivale a 1.378.978 toneladas de madera que, sumadas a la cifra correspondiente al tonelaje de madera importado, arrojan una cifra total de 1.486.833 toneladas para el citado año 1969.

Se dispone en nuestro país -refiriéndonos, por supuesto, al campo de la fabricación de pastas- de excelente madera de P. insigne, que no cubre, desgraciadamente, la demanda y de P. pinaster, entre las coníferas. Otras especies abundan en pequeñas extensiones y no cuentan, prácticamente, en este somero recuento que de nuestras disponibilidades estamos haciendo.

Dentro de las frondosas hay que referirse, en primer lugar, a los eucaliptos que, como dijo una persona tan autorizada como el Prof. Rydholm (97), constituyen la madera del futuro. En nuestro país abunda el E. Globulus, de excelente calidad, en el norte de la península y en el sur, aunque la calidad de esta última no iguala a la del norte. Son muy importantes las plantaciones de E. camaldulensis o rostrata, que se extienden por el sur y por Extremadura. Su calidad, sin embargo, comparada con la

.../...

del E. Globulus, es notablemente inferior. No obstante, se está utilizando en la fabricación de pastas, aunque mezclado con el globulus en una proporción no superior al 30%.

Otras frondosas, que sólo se utilizan en pequeña escala, dada su escasez, son el haya y el chopo. Puede decirse al respecto, que los eucaliptos constituyen la materia prima de frondosas que se emplea, de forma general y continuada, en las fábricas nacionales. Y es de esperar que sus disponibilidades aumenten, habida cuenta de las extensas zonas que están siendo repobladas con estas especies.

Sin embargo, existen enormes disponibilidades en España de madera de Quercus, entre las que cabe citar, por ser las más abundantes, la encina (Q. ilex), el alcornoque (Q. suber), el toza (Q. toza) y el quejigo (Q. lusitánica). Estas especies, con la excepción quizá del alcornoque, son prácticamente improductivas hoy en día, al desaparecer su principal aprovechamiento para la preparación de carbón vegetal y como combustible. Se extienden por toda la península y, aunque es difícil dar cifras reales sobre su distribución, dado que se encuentran mezcladas entre sí y con otras especies, no es exagerado afirmar que cubren una extensión superior a los 3 millones de Has.

Parece lógico, dado que España no dispone de la cantidad de madera que necesita para abastecer su industria papelera, analizar y estudiar las posibilidades de aprovechamiento que presenta una reserva forestal como lo es la constituida por los montes de quercus. Con este fin se ha realizado el presente trabajo.

La madera constituye la materia prima por excelencia para la fabricación de pastas de celulosa. Anteriormente se ha hecho referencia a las razones que han potenciado el empleo de madera de frondosas que, aunque inicialmente se debió a la escasez de madera de coníferas, hoy se ve favorecido por el desarrollo de técnicas de fabricación específicas de pastas a partir de madera de frondosas. No hay que olvidar tampoco que un 6%, aproximadamente, de la pasta producida en el mundo, lo es a partir de

.../...

plantas anuales. Algunas de éstas se aprovechan directamente para su utilización como materia prima celulósica, como son el esparto, el bambú y la caña, mientras que otras son residuos agrícolas, tales como el bagazo de la caña de azúcar y la paja de cereales.

La madera es un producto natural con una composición química extremadamente difícil de definir, debido a la heterogeneidad de sus componentes, en gran parte de elevado peso molecular. Sus componentes principales son la celulosa (45-50%), la lignina (15-35%), las hemicelulosas (20-35%) y las sustancias solubles en disolventes orgánicos o inorgánicos (3-10%).

No puede efectuarse una separación cuantitativa de estos componentes químicos sin alterar su estructura debido, principalmente, a su peso molecular, la similitud existente entre algunos de ellos, al tipo de enlaces que mantienen unidos estos componentes y el elevado grado de cristalinidad del sistema (87).

Los diversos procesos de obtención de pastas de celulosa se agrupan en tres categorías:

a) Procesos mecánicos. En ellos se logra el desfibrado de la madera por procedimientos puramente mecánicos.

b) Procesos químicos. La separación de las fibras se efectúa mediante procedimientos químicos.

c) Procesos semiquímicos. Son intermedios entre los procesos mecánicos y los químicos. En ellos existe un primer tratamiento químico de la madera, efectuado en condiciones más suaves que en los procesos químicos, seguido de un tratamiento mecánico que tiene por objeto lograr la separación de las fibras de la madera parcialmente tratada.

Para la fabricación de pasta mecánica, las mejores especies son las pertenecientes a los géneros Picea y Abies, que son las que se emplean en el Noroeste de los Estados Unidos, en Canadá y en los países del Norte de Europa. La utilización de

.../...

los pinos en la fabricación de pasta mecánica viene condicionada a que su contenido de resina no sea elevado. En Canadá y EE.UU. se utilizan, en cierta escala, los pinos *strobilus*, *banksiana*, *caribaea*, *taeda*, *echinata* y *palustris*, así como el *ponderosa* y el *contorta*, estos últimos en las zonas montañosas del país. En España sólo el *P. insignis* es apropiado para este fin y, dentro de las limitaciones que impone su disponibilidad, se emplea con éxito para fabricar pasta mecánica.

Las frondosas no son, en general, apropiadas para fabricar pasta mecánica, debido a que el tratamiento mecánico que sufren los rollizos de madera, produce una excesiva rotura de las fibras, ya de por sí más cortas que las de las coníferas, con lo que se obtiene una gran proporción de finos en la pasta resultante. Además, la gran proporción de vasos existente en este tipo de madera, que se rompen con suma facilidad en el tratamiento mecánico, aumenta aún más el porcentaje de finos en la pasta. No obstante, tras un ligero tratamiento químico que tiene por objeto disolver una pequeña parte de la lignina de la madera, se han empleado algunas frondosas para la obtención de pasta mecánica, en refino de discos y no en desfibradora de muelas. Este es el caso del empleo del *Eucalyptus regnans* en Australia. Sin tratamiento químico previo y en desfibradora de muelas, la madera de chopo ha sido utilizada con éxito en Italia y en EE.UU.

Los procesos químicos admiten, tanto madera de coníferas como de frondosas. Existen, naturalmente, ciertas limitaciones que aconsejan el uso de determinadas especies, según el proceso de que se trate. Así, el proceso ácido al bisulfito, es apropiado para maderas con poco contenido en resina, tales como abetos y frondosas en general. El proceso alcalino al sulfato admite cualquier especie, por lo que es el de uso más general.

Los procesos semiquímicos, en especial el proceso al sulfito neutro, admiten también, en principio, cualquier especie. Tienen la ventaja sobre los químicos de que los rendimientos en pasta que se obtienen son superiores. Su blanqueo, sin

.../...

embargo, ofrece mayor dificultad, dado que existe un mayor porcentaje de lignina residual en la pasta y, en el caso de las coníferas, las características mecánicas son inferiores a las de las pastas químicas. Por ello, su empleo con madera de coníferas es más bien limitado.

Los procesos semiquímicos, por el contrario, son ideales para las frondosas, por diversas razones, entre las que destacan las siguientes:

- a) Se obtienen rendimientos superiores a los de las pastas químicas obtenidas a partir de las mismas especies.
- b) Sus características mecánicas son superiores a las de las pastas químicas de las mismas especies.
- c) Permiten aprovechar especies de escasa o nula utilización por otros procesos.
- d) Pueden obtenerse, modificando convenientemente las condiciones operatorias, pastas para blanquear y pastas para su utilización en crudo (sin blanquear).
- e) Las pastas crudas de frondosas son inmejorables para su empleo en la fabricación de papel para ondular con destino a la fabricación de cartón ondulado.
- f) De una forma general, aunque no siempre se cumple, sobre todo en países deficitarios de madera, la madera de frondosas tiene un coste menor que la de coníferas lo que, unido al mayor rendimiento en pasta obtenido en los procesos semiquímicos, hacen éstos sumamente interesantes para la utilización de estas especies en la industria papelera.

Estas son, expuestas a grandes rasgos, las alternativas que se presentan a los fabricantes de pastas, a la hora de decidir las peculiaridades de su instalación. Generalizando, resulta más práctico, desde un punto de vista de interés nacional, analizar las posibilidades del país, con objeto de disponer de -

.../...

una industria racionalmente concebida.

Con esta idea presente, se va a estudiar las disponibilidades de madera de nuestro país, con objeto de céntrar las directrices que han guiado al trabajo que ahora se presenta.

Los procesos de fabricación que se siguen en nuestro país, y las especies que se consumen, son las siguientes:

a) Proceso mecánico.- Utiliza P. insigne, de procedencia nacional y abeto y pino de importación.

b) Procesos químicos.- Utiliza P. insigne y E. globulus en el proceso al bisulfito. Para pastas al sulfato se emplean los pinos insigne y pinaster y, esporádicamente, otras especies de pinos nacionales y de importación. Se emplean también, dentro de las frondosas, el E. globulus, el E. rostrata (este en mucha menor proporción, dada su peor calidad) y ya, en un plano inferior, cantidades menores de chopo, haya, etc.

c) Procesos semiquímicos.- Hasta el presente no se fabrican, más que a escala reducida, pastas semiquímicas en nuestro país. A partir de haya se fabrican pastas mecano-químicas (que es una variante del proceso semiquímico). Está prevista, sin embargo, la instalación, en un futuro próximo, de una fábrica capaz para 80.000 ton/año de pasta semiquímica al sulfito neutro, obtenida a partir de E. rostrata que, como antes se ha indicado, es poco apropiado para la fabricación de pasta química.

Salta fácilmente a la vista, una vez hechas las consideraciones anteriores, el interés que presenta en nuestro país, el empleo de las extensas disponibilidades de madera de quercus existentes (encina, alcornoque, toza, roble, etc.), de escaso o nulo aprovechamiento hoy en día, para la fabricación de pastas semiquímicas, sin olvidar, dada la actual estructuración de nuestra industria de pastas, su aprovechamiento para fabricar pastas químicas.

El presente trabajo se ha dirigido a tal fin, y ha tenido como objetivo principal, estudiar las posibilidades de em-

.../...

pleo de esta materia prima.

El trabajo, por razones técnicas, está dividido en dos partes.

La primera de ellas se efectuó en los Estados Unidos - (State University College of Forestry, Syracuse, New York), ya que no disponíamos aquí de los conocimientos y equipo necesario para llevarla a cabo. En ella, el trabajo se limitó a la elaboración de pastas semiquímicas por los procesos al bisulfito y al sulfito neutro, de madera del tronco y de ramas, con y sin corteza, de *Quercus rubra*. El planteamiento del plan de trabajo de esta primera parte del programa, requiere una explicación.

El separar el estudio de la madera del tronco del de las ramas se basa en que la explotación de estas especies podría hacerse, bien de una forma total -es decir, procediendo a la corta de árboles y subsiguiente repoblación del terreno con la misma o distintas especies- o bien aprovechando la gran producción de ramas de las especies consideradas.

Además, el descortezado de estas especies ofrece grandes dificultades, por lo que se consideró conveniente preparar pastas, tanto de madera con corteza como sin ella, con objeto, en primer lugar, de conocer las diferencias entre ambos tipos de pastas. Posteriormente se procedió, en el transcurso del trabajo, a eliminar, por depuración centrífuga, la parte externa de la corteza que, indudablemente, confiere características perjudiciales a la pasta resultante. Los resultados obtenidos fueron altamente esperanzadores y aparecen convenientemente reseñados en la parte experimental (capítulo 3.2).

La segunda parte del trabajo, a la vista de los resultados antes obtenidos, se efectuó en España, en los laboratorios de la Sección de Celulosas del Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias (hoy Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias). En ésta, el trabajo se ha centrado en la obtención de pastas, tanto semiquímicas como químicas al sulfato, a partir de

las principales especies de *Quercus* nacionales (capítulo 3.3).

Antes de terminar esta Introducción al trabajo efectuado, se quiere recalcar, una vez más, la importancia que puede tener para la industria papelera nacional el abordar, de una forma racional, el aprovechamiento de las disponibilidades de madera - de *quercus* que existen en nuestro país. Extensiones, hoy prácticamente improductivas, pueden revalorizarse de una forma espectacular mediante su repoblación con otras especies, también de frondosas, que no requerirían transformación ulterior alguna de las instalaciones que se montaran con este fin. Es decir, se trata de abordar, de forma programada y estudiada, un auténtico plan celulósico, ya solicitado anteriormente (3), que permitiera disponer de una mayor cantidad de materia prima evitando, o al menos disminuyendo, las costosas importaciones que hoy se efectúan. Hay dos campos en los que incidiría de una forma terminante el disponer de mayor cantidad de madera de frondosas; uno lo constituye el de los papeles de impresión y el otro el de los papeles para ondular. En estos últimos, la demanda de una mejor calidad -motivada fundamentalmente por el aumento de las exportaciones - en embalajes de cajas de cartón ondulado- es, por decirlo así, - agobiante y es lógico suponer que los papeles semiquímicos (es decir, los papeles para ondular fabricados a partir de pastas semiquímicas) ayudarían a resolver en gran escala este problema, - que se está planteando con caracteres de urgencia. Los papeles para ondular, fabricados a partir de pasta de paja, no bastan, - en muchos casos, a satisfacer esa creciente demanda de una mejor calidad del producto terminado.

Otras muchas razones podrían aducirse para justificar la necesidad de abordar y realizar el Plan Celulósico Nacional - a que antes se ha aludido. De entre los distintos argumentos que podrían presentarse, se señala sólo la agudización del problema que la falta de madera con destino a la industria de fabricación de pastas plantea en la mayoría de los países. Se prevé, según la FAO, un déficit considerable de madera, que se hará patente en el quinquenio 1975-1980. Quiere ésto decir que las importacio

.../...

nes van a verse considerablemente afectadas por la dificultad de efectuar compras en el exterior. Además, se observa una tendencia, que lógicamente se planteará con signos más graves en el futuro, a semitransformar en origen la madera, con lo que es muy posible que las importaciones previsibles en el futuro, hayan de hacerse de pastas o semipastas y no de madera, con el consiguiente aumento en el desembolso de divisas.

Con todo lo que se ha expuesto hasta ahora -y no se han abordado problemas de aumento de puestos de trabajo, mayor rentabilidad de la riqueza nacional y de la propia industria papelera, etc.- queda clara y terminantemente probada la urgencia en aumentar las disponibilidades propias de materia prima con destino a la industria papelera. El aprovechamiento -con este fin- de las extensas zonas pobladas con especies de quercus es un problema que ha sido considerado con interés en los últimos años y es patente la preocupación de los organismos forestales por encontrarle una solución. Solución que, indudablemente, no es fácil y que requiere la colaboración de todos los organismos y de la propia industria, directamente implicados en él.

No se pretende, como una de las conclusiones de este trabajo, el que el problema pueda resolverse basándose en los resultados obtenidos. Otros aspectos, de tipo económico, social y hasta político, inciden sobre el problema. Pero lo que sí puede afirmarse, como consecuencia del estudio realizado y de la investigación efectuada sobre ello, es que, técnicamente, el problema tiene solución.

Cuadro nº 1.- PRODUCCION DE PASTAS DE CELULOSA, PAPEL Y CARTON (EN MILES DE TONELADAS) (83)

	PASTAS DE CELULOSA			PAPEL Y CARTON		
	1960	1969	Incremento 1969/69	1960	1969	Incremento 1960/69
Estados Unidos	21.818	38.811	+ 64,1	29.630	46.148	+ 55,7
Canadá	9.955	16.398	+ 64,7	7.953	11.134	+ 40,0
Países europeos de la OCDE	13.456	23.285	+ 73,0	19.861	32.945	+ 65,9
Japón	3.523	7.679	+118,0	4.513	11.310	+150,0
España	320	626	+ 96,5	361	1.123	+211,0

Cuadro nº 2.- CONSUMOS "PER CAPITA" DE PRODUCTOS PAPELEROS (Kg) (83)

	1960	1969	Incremento 1960/69
Estados Unidos	196,0	250,0	+ 27,5
Canadá	120,0	155,1	+ 29,2
Alemania	79,3	122,5	+ 54,5
Bélgica	62,8	107,2	+ 70,7
Francia	57,7	92,8	+ 60,8
Italia	31,3	65,5	+109,3
Europa (OCDE)	56,9	88,0	+109,3
Japón	46,5	108,8	+134,0
España	12,3	38,1	+209,8

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

2.1. Pastas semiquímicas

Las fibras de frondosas, más finas y cortas que las de coníferas son, sin embargo, de gran utilidad para mejorar la formación y el acabado del papel, así como otras características - que se exigen a los papeles de impresión. Esto se debe a su finura, flexibilidad y tamaño, lo que se traduce en una mejora del volumen específico y de la opacidad del papel resultante, así como del coeficiente de dispersión (1). El espesor de la pared celular tiene también una influencia positiva sobre la opacidad - (70) y es bien sabido que el elevado valor de la relación entre el espesor de pared y el diámetro de la fibra, en el caso de las frondosas, influye favorablemente sobre la opacidad. La estabilidad dimensional, característica de gran importancia en los papeles de impresión, mejora por adición de pasta de frondosas a la composición fibrosa del papel, como han puesto de manifiesto - JOMANSSON (55) y WULTSCH (108), entre otros.

Las características mecánicas de las pastas químicas - de frondosas son, en general, inferiores a las de las pastas de coníferas y esto puede, en ciertas ocasiones, limitar su empleo. Es el caso, por ejemplo, de los papeles industriales (kraft para sacos, embalajes, etc.), en los que se requiere, fundamentalmente, una gran resistencia. No es el caso, sin embargo, de los papeles para impresión y escritura, en los que otras características, tales como opacidad, estabilidad dimensional e imprimabilidad, son de mucha mayor importancia que la resistencia.

El rápido desarrollo de los procesos de elaboración de pastas semiquímicas de frondosas, más resistentes que las pastas químicas de frondosas (15), ha producido, como consecuencia, la generalización del uso de dichas pastas en la fabricación de una amplia gama de tipos de papeles. Así, las pastas semiquímicas -

.../...

blanqueadas se utilizan en papeles de impresión y escritura, mientras que la industria del cartón utiliza grandes cantidades de pasta semiquímica cruda, especialmente en la elaboración de papeles para ondular con destino a la fabricación de cartón ondulado.

El procedimiento semiquímico de obtención de pastas fue definido por Mc GOVERN (76), como un proceso en dos etapas, que incluía un primer tratamiento químico, necesario para eliminar una parte de la fracción no celulósica de la madera, seguido de un tratamiento mecánico de desfibrado, que tiene por objeto separar las fibras entre sí, obteniéndose, de esta forma, la pasta cruda.

Según lo anterior, las astillas de madera sufren un tratamiento químico, efectuado en condiciones moderadas, con el agente apropiado (sulfito ácido, bisulfito, sulfito neutro, sulfato, etc.), para ser desintegradas a continuación en un refino de discos.

Las pastas semiquímicas presentan rendimientos intermedios entre la pasta mecánica y las pastas químicas. Cubren una zona de rendimientos -que depende del proceso utilizado y de la extensión del tratamiento químico preliminar- comprendida entre 60 y 85%, aproximadamente. En general, las pastas con rendimientos superiores a 50% (entre 50 y 65%, prácticamente), se denominan indistintamente pastas de alto rendimiento o pastas semiquímicas. Cuando quieren obtenerse pastas semiquímicas para blanquear, el rendimiento, normalmente, no debe ser superior a 65%, aunque no existe una norma común para todos los casos, ya que, en última instancia, el tratamiento a seguir dependerá de la especie utilizada. Las pastas semiquímicas que se emplean crudas presentan, en general, rendimientos superiores a 65%, normalmente entre 70 y 80%.

En 1871, KELLNER (61) empleó bisulfito sódico como agente de cocción, obteniendo una pasta resistente y, en 1874, MITSCHERLICH (79) patentó un procedimiento por el cual las astillas de madera eran ablandadas, primeramente, mediante tratamiento con ácido sulfuroso o bisulfito, a una presión de 3.15 kg/cm² y

.../...

desintegradas mecánicamente a continuación. De esta forma obtuvo una pasta con un rendimiento de 90%. CROSS (24) patentó un procedimiento, en 1880, para el tratamiento del yute o de la madera con sulfito sódico neutro. Observó que el sulfito sódico, en medio neutro, era un agente de cocción débil, sugiriendo el empleo de temperaturas de 160 a 180° C para aumentar la velocidad de reacción del proceso.

Constituyen factores positivos en los procesos semiquímicos los elevados rendimientos que se obtienen, el reducido consumo de productos químicos y el bajo coste de inversión en una planta industrial. Los rendimientos son un 40%, aproximadamente, más elevados que los de los procesos convencionales para la obtención de pastas químicas, ya que sólo se eliminan del 25 al 50% de la lignina y del 30 al 40% de las hemicelulosas originalmente presentes en la madera, comparado con la eliminación del 90 al 98% de la lignina y del 60 al 80% de las hemicelulosas que se efectúa en los procesos químicos (11). Se pueden obtener pastas semiquímicas blanqueadas, de bajo contenido de lignina y de contenido excepcionalmente elevado de hemicelulosas, con un rendimiento del 60%, lo que resulta de enorme interés, si se tiene en cuenta que los rendimientos de las pastas químicas blanqueadas oscilan, según las especies, entre 45 y 50%.

El empleo, a escala industrial, de los procesos semiquímicos, se inició en los EE.UU, en 1925, con una producción de 10 ton/día aunque su desarrollo efectivo no tuvo lugar hasta después de 1940. En 1944, la producción en los EE.UU alcanzó las 1000 ton/día y en 1961 sobrepasaba las 8000 ton/día (73).

El proceso al sulfito neutro es el más utilizado de los diversos procesos semiquímicos. El proceso al sulfito ácido requiere menor cantidad de productos químicos y menores ciclos de cocción que el proceso al sulfito neutro, pero se obtienen pastas con menor resistencia y blancura (13).

2.11. Proceso semiquímico al sulfito neutro (NSSC).

El proceso semiquímico al sulfito neutro, puesto a punto en el Forest Products Laboratory, Wisconsin (USA) en la década de

1920/30 consta, de acuerdo con el trabajo inicial de RUE y colaboradores (96), de tres etapas:

- a) Impregnación, a presión, de las astillas de madera por la lejía de cocción.
- b) Cocción, en condiciones moderadas, de las astillas con la lejía de cocción, en medio neutro. Este carácter neutro del medio de reacción, debe mantenerse durante todo el proceso químico.
- c) Reducción mecánica a pasta, de las astillas así tratadas.

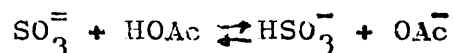
El agente de cocción más idóneo resultó ser una solución de sulfito sódico que contuviera una proporción de bicarbonato sódico, como agente tampón, suficiente para mantener el pH entre 7 y 8 durante la cocción. Según CASEY (11) la preferencia por el bicarbonato sódico se debe, no sólo a su excelente poder como agente tampón, sino también a que no oscurece el color de las pastas, cosa que sí sucede si se emplea hidróxido sódico.

Según Mc GOVERN (76), el mecanismo que regula el ataque del líquido de cocción NSSC (Neutral Sulphite Semichemical) sobre los enlaces interfibrilares supone, en primer lugar, la sulfonación, al estado sólido, de una fracción de los grupos sulfonables de la llamada lignina "A", presente en el complejo lignina-hidratos de carbono, seguida por hidrólisis parcial que produce sulfonato de lignina soluble e hidratos de carbono, también solubles. De esta forma, se disuelve parcialmente la laminilla media de las fibras y se debilitan las uniones interfibrilares, dependiendo el grado de disolución de la severidad del tratamiento. Si la temperatura y la concentración de sulfito sódico son muy elevadas, se disuelve casi completamente la lignina, incluso los grupos de lignina "B", solubles en ácido. La proporción relativa de ambos tipos de lignina que reaccionan y se disuelven, dependerán en cada caso del grado de cocción y de las cantidades inicialmente presentes en la madera. Todo lo anterior puede verse con más detalle en el esquema de la figura nº 1, debida a DENCE (28).

.../...

Debe puntualizarse que la sulfonación efectuada en condiciones neutras o ligeramente ácidas, tiene lugar únicamente en los grupos X y Z (lignina A), permaneciendo intacta la lignina B. Los grupos X se sulfonan muy rápidamente, debido a la influencia activadora del radical libre hidroxil-fenol.

A medida que procede la cocción, baja el pH, ya que se liberan los ácidos de la madera, especialmente ácido acético, como consecuencia de la conversión del ión sulfito en ión bisulfito, de acuerdo con CHIDESTER y Mc GOVERN (19):

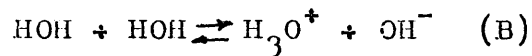
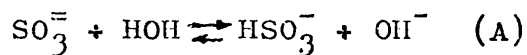


HUSBAND (52), en concordancia con esto, demostró que, cuando se tratan astillas de frondosas con una solución de sulfito sódico y la mezcla se calienta, el pH de la solución baja inmediatamente, debido a la reacción de los ácidos de la madera, liberados durante el tratamiento, con los iones sulfito.

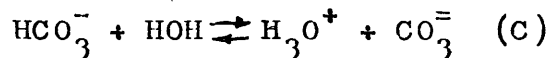
La disminución del pH es rápida al principio, pero se detiene pronto, debido al sistema tampón $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^=$, efectivo en la zona de pH comprendida entre 6,7 y 7,4. Además, la disminución del pH está también controlada por la sulfonación de la lignina lo que, a su vez, sirve para eliminar de la solución al bisulfito sódico y formar la sal, de carácter menos ácido, ligno-sulfonato sódico. Con objeto de mantener el pH en la zona tamponizada, puede reemplazarse una parte de $\text{SO}_3^=$ por HCO_3^- . En este caso, baja el pH de la lejía inicial. Cuando se liberan los ácidos de la madera, una parte del HCO_3^- se transforma en H_2CO_3 , lo que origina un sistema tampón $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ que retiene el pH hasta que el CO_2 es purgado del digestor. Entonces actúa el sistema $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^=$. Así pues, el HCO_3^- no actúa en realidad como un verdadero tampón en la utilización habitual del proceso al sulfito neutro. Se utiliza como un aceptor de protones para ajustar el nivel de pH del sistema $\text{SO}_3^=/\text{HSO}_3^-$.

De acuerdo con HUSBAND (53), el sulfito sódico reacciona con el agua según la reacción (A), hasta que se establece un equilibrio, conjuntamente con la reacción (B):

.../...



Si se añade carbonato sódico a la reacción, tiene lugar la reacción (C), hasta que se establece un nuevo equilibrio entre (A), (B) y (C):



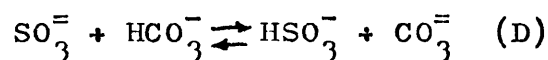
y el pH baja, desde un valor inicial de 9,5-9,8 a 25° C, hasta 8,0-8,6.

Así pues, el líquido de cocción NSSC contiene dos sistemas tampón:

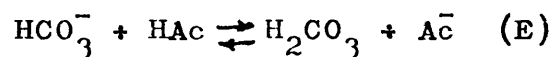
sulfito/bisulfito

carbonato/bicarbonato

relacionados por la ecuación (D):

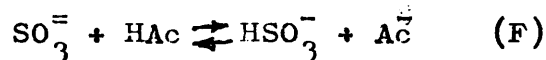


La hidrólisis que tiene lugar durante la cocción, produce ácidos procedentes de la madera (especialmente ácido acético), que reaccionan con los iones carbonato originados según la reacción (D), para formar iones bicarbonato. Estos son consumidos según la reacción (E):



El ácido carbónico producido en esta reacción, se descompone en dióxido de carbono.

El ácido acético reacciona también con los iones sulfito, de acuerdo con la reacción (F):



Todas estas reacciones influyen sobre el valor del pH, y la sulfonación e hidrólisis de la madera dependerán de la proporción relativa de los diversos productos químicos entre sí y con la madera.

.../...

HUSBAND (51), empleando cantidades del 10% aproximadamente de Na_2SO_3 como único agente de cocción, obtuvo pastas semi-químicas de frondosas, con rendimientos comprendidos entre 70 y 80%, con características mecánicas aceptables. El tratamiento se efectuó a 170° C, y durante 2-4 horas. El aumento del tiempo de tratamiento hasta 6 horas eliminó muy poco lignina más y, aunque las características mecánicas no fueron afectadas, el rendimiento y la blancura fueron severamente dañados.

En la figura nº 2 se muestra la composición de una lejía de cocción al sulfito, a diferentes pH. Entre pH 2 y 7, la proporción de iones bisulfito es superior al 50% y las pastas obtenidas en esta zona se conocen como pastas al bisulfito. A pH 2, aproximadamente, la lejía contiene, a temperatura ambiente, SO_2 en forma de ácido sulfuroso. La concentración de iones bisulfito alcanza un máximo alrededor de pH 8. La cocción efectuada a pH 2 o inferior, se denomina al sulfito ácido; a pH 4,5 aproximadamente se conoce como proceso al bisulfito y, por encima de pH 7 se conoce como proceso semi-químico al sulfito neutro o proceso NSSC (Neutral sulphite semichemical).

Los líquidos de cocción al sulfito neutro son relativamente específicos para la lignina, siendo ésta el principal componente de la madera disuelto durante el proceso, siempre que la temperatura no sobrepase los 170° C, según pusieron de manifiesto RAWLING y STAIDL (88), trabajando con maderas de frondosas. Según estos autores, se disuelve una parte de la fracción más soluble de las hemicelulosas, pero la mayor parte de la alfa-celulosa y de las hemicelulosas más resistentes permanecen en la pasta.

Según LEWIS (72), para obtener una pasta al sulfito neutro de chopo, con un rendimiento del 80%, se eliminan en el tratamiento químico, un 31% de las hemicelulosas totales y un 50% de la lignina.

Los procesos de cocción normales, tales como los kraft y al bisulfito, tienden a eliminar los constituyentes hemicelulósicos de la madera, por extracción alcalina o por hidrólisis ácida. Estas hemicelulosas son constituyentes útiles de las fibras desde el punto de vista, tanto de rendimiento como de resistencia

.../...

del papel. Esta es una de las principales características de las pastas semiquímicas, que explican el porqué las obtenidas a partir de frondosas son más resistentes que las químicas de las mismas especies, ya que la presencia de una mayor proporción de hemi celulosas facilita la formación de un mayor número de enlaces covalentes por puentes de H entre fibras contiguas, lo que confiere una mayor resistencia al papel. PHELPS (84) ha estudiado la selectividad para la lignina de la lejía al sulfito neutro.

CASEY (11) establece que el proceso NSSC presenta las ventajas de producir pastas de color claro, con rendimientos elevados para un determinado grado de delignificación y sin desprender olores desagradables. Además, la rigidez que presentan los papeles fabricados con este tipo de pasta es altamente deseable en papeles para ondular.

BRAY y EASTWOOD (7) fueron los primeros en estudiar la influencia del tiempo de cocción y de la temperatura en el proceso semiquímico al sulfito neutro. Partieron de astillas de *Nyssa sylvatica* (Tupelo negro), que fueron tratadas con una lejía de cocción que contenía 50 g/l de productos químicos, con una relación de sulfito a bicarbonato de 4 a 1. Sus resultados demostraron que la reacción procedía muy rápidamente en las primeras etapas de la cocción, cualquiera que fueran las temperaturas ensayadas (140, 150, 160 y 170° C) y que la curva que relacionaba el rendimiento con el tiempo de tratamiento, adquiría la forma de una hipérbola. Encontraron también que la velocidad de reacción se hacía algo superior al doble por cada 10° C de subida de la temperatura.

Es interesante la conclusión a que llegaron DORLAND, LEASK y Mc KINNEY (29) de que en el tratamiento, por este procedimiento, de madera de álamo, el rendimiento en pasta disminuía a medida que aumentaba el tiempo de tratamiento -como era lógico esperar- pero que no se producía tal disminución al aumentar la concentración de agentes de cocción en la lejía original. Concretamente, si el contenido total de Na_2SO_3 se aumentaba desde 13 a 24%, permaneciendo constantes el tiempo de tratamiento (1,5 horas) y la temperatura máxima (170° C), no variaba perceptiblemente el rendimiento, aunque se conseguía una indudable mejoría en el grado -

.../...

de blancura de la pasta obtenida. Esta blancura, sin embargo, tendía a disminuir si se prolongaba el tiempo de tratamiento.

FINDLEY y NOLAN (37) efectuaron un estudio cinético de las reacciones que tenían lugar durante una cocción al sulfito neutro, deduciendo que, de los resultados obtenidos, tanto por ellos como por otros investigadores, podía establecerse, como indicativa del sistema, una ecuación basada en dos reacciones distintas de primer orden. La concentración de la lejía de cocción parecía no influir sobre la velocidad de reacción, para valores de aquella superiores a 29 g/l.

Es importante, como antes se ha indicado, el que tenga lugar una buena impregnación de las astillas. A este respecto, RAWLING y STAYDL (89) encontraron que aquella aumentaba con el tiempo de digestión, con la temperatura y con la concentración. BRAY y EASTWOOD (6), por su parte, encontraron que la proporción relativa de SO_3^- a CO_3^- , absorbida por las astillas, disminuía al aumentar el tiempo de impregnación y la temperatura.

KELLER y Mc GOVERN (60) estudiaron la relación lejía-madera como una variable más del proceso, encontrando que dicha relación podía variarse entre amplios límites, con sólo una ligera repercusión en las características de las pastas obtenidas.

ROBERT y BASMAISON (94) efectuaron una serie de cocciones al sulfito neutro, a escala de laboratorio, con madera de abedul, partiendo de lejías que contenían de 5 a 20% de Na_2SO_3 . En ellas se midieron el pH, la suma iodométrica de sulfito y bisulfito y la conductividad, en función del tiempo de cocción. Los resultados obtenidos confirmaron que el proceso al sulfito neutro es un proceso en el cual, como consecuencia del efectivo tamponizado efectuado, se libera gradualmente el ión bisulfito. Los valores relativamente altos del pH de las lejías NSSC reducen el grado de hidrólisis de los hidratos de carbono, aumentando consiguientemente el rendimiento en pasta. Dedujeron los autores que la cantidad de pentosanos eliminados de la madera, estaba en relación directa con el pH de la lejía, mientras que la de lignina lo estaba con la concentración de Na_2SO_3 y con el tiempo de tratamiento.

.../...

CHIDESTER y SCHAFER (19) estudiaron la influencia, como sustancias tampón, de diferentes compuestos de sodio, tales como el bicarbonato, sulfuro e hidróxido sódicos. Los resultados fueron, en principio, bastante concordantes, cualquiera que fuera el compuesto utilizado, aunque el sulfuro sódico produjo la pasta más fácil de blanquear. Esto concuerda con los resultados de KOWALSKI (63), a los que antes nos hemos referido aunque, como allí se dijo, el rendimiento en pasta se reduce apreciablemente. Todo esto fue confirmado también por CERAGIOLI, KELLER y CHIDESTER (13) quienes, además, corroboraron los trabajos previos de HUSBAND (51) (52) (53) de que se obtenía un apreciable ahorro en el consumo de productos químicos, empleando lejías ligeramente ácidas, aunque a costa de una considerable pérdida de resistencia de la pasta, comparada con una pasta convencional al sulfito neutro del mismo rendimiento. Para un pH de la lejía residual de 3,3, el tiempo de tratamiento a la temperatura máxima, para un rendimiento de 55%, se redujo desde 6 horas a 180° C, hasta 1,5 horas a 170° C. Al mismo tiempo, el consumo, por tonelada de pasta obtenida, se redujo desde 120 hasta 74 kg de azufre. La opacidad de la pasta, en estas condiciones, mejoró ligeramente, pero la blancura bajó 12 puntos y la longitud de rotura se redujo desde 8.300 m hasta 6.800 m, para un grado de refino de 45° SR.

Ya se ha dicho antes que la penetración de las astillas por la lejía de cocción, es un factor muy importante en el proceso al sulfito neutro. La penetración se favorece, lógicamente, reduciendo el tamaño de las astillas. En este sentido, sin embargo, es más importante la influencia que, sobre la penetración, ejerce la densidad de la madera. En frondosas, poco densas, como es el caso del chopo, la impregnación es relativamente fácil, cosa que no sucede en especies más densas, entre las que se encuentran los quercus (11). Esto explica, quizá, el escaso aprovechamiento que, hasta el momento, se ha efectuado de este tipo de especies. No cabe duda que es una dificultad que se plantea en el momento de su tratamiento químico y que ha hecho relegar su empleo, máxime si se dispone de otras especies de frondosas, menos densas, que no exigen un tratamiento previo para favorecer la impregnación de las astillas. De todas formas y, dado que las frondosas son, en

.../...

general, más densas que las coníferas y que el procedimiento al sulfito neutro está idealmente concebido para el tratamiento de las frondosas, en el proceso original de RUE y colaboradores (96) se prevé la vaporización de las astillas durante 30 minutos en un digestor rotatorio, con objeto de facilitar la posterior penetración de la lejía de cocción.

Numerosas especies han servido como materia prima en ensayos, bien a escala de laboratorio o en plantas piloto, buscando su mejor utilización. Así, HERITAGE y colaboradores (46) emplearon maderas de coníferas, CURRAN, MONSSON y CHIDESTER (26) fabricaron papel prensa y de envolver, totalmente satisfactorios, empleando pastas semiquímicas tanto de coníferas como de frondosas. CHIDESTER y Mc GOVERN (17) (18) obtuvieron pastas a partir de *Eucalyptus rostrata* y *Quercus masilandica* (roble negro americano), con destino a la fabricación de papel para ondular, con rendimientos comprendidos entre 75 y 80%. La madera de chopo fue empleada por FRIES (39) para producir una pasta fácilmente hidratable, gracias a su elevado contenido de hemicelulosas, que utilizó para fabricar papel crista. Otras especies, tales como abeto, tsuga del Pacífico, pino *elliottii*, pino *echinata* (16), abeto Douglas (41), abeto y pino *banksiano* (77), sundri, una especie del género *Heritiera*, originaria de Pakistán (90), chopo y roble (12), etc. También fueron ensayados, en el Forest Products Laboratory de Madison (Wisconsin) por CHIDESTER y SHAFER (19), 109 especies diferentes de Hispanoamérica. Entre ellas destacó la pasta NSSC blanqueada de *E. gigantes*.

La madera de roble, muy similar en algunos aspectos a la de nuestros *quercus*, es particularmente difícil de impregnar y tratar por las lejías al sulfito neutro. COLLINS (23), sin embargo, no encontró demasiadas dificultades en obtener pasta semiquímica a partir de una mezcla de *E. rostrata* y dos robles americanos (*Q. alba* y *Q. velutina*). De hecho, la Crosselt Paper Mill, de EE.UU, utiliza normalmente esta mezcla de madera para fabricar pasta semiquímica.

KELLER y FAMEY (58), utilizaron tres especies de *quercus* (*Q. falcata*, *Q. coccinea* y *Q. velutina*), procedentes del sur -

.../...

de los EE.UU, como materia prima para la obtención de pasta con destino a la fabricación de papel para ondular. Aunque la respuesta de estas maderas frente al proceso de cocción no fue completamente satisfactoria, los rendimientos fueron buenos y el cartón ondulado fabricado resultó ser muy similar al fabricado con tripa de pasta de chopo. Un hallazgo interesante, derivado de este trabajo, es que no resultaba rentable al tratar de obtener una pasta mejor delignificada, forzando las condiciones operatorias. Es decir, resultaba extremadamente difícil bajar de un rendimiento del 66-70%, lo que sólo se conseguía a costa de un consumo muy elevado de productos químicos y con tratamientos más prolongados. Este hecho se ha podido confirmar en los trabajos experimentales que se exponen más adelante, y parece ser debido a la persistencia con que la lignina es retenida por la madera de quercus. En este fenómeno tienen una gran importancia las tilosas de este tipo de madera, que recubren interiormente los poros de la madera y que, prácticamente, imposibilitan, o al menos dificultan en grado sumo, la penetración de la lejía de cocción.

No puede extrañar, a la vista de lo anteriormente indicado, que la madera de quercus no haya sido utilizada, excepto en casos muy aislados, para la producción de pastas, no sólo semiquímicas, sino incluso químicas. Podrían citarse también los trabajos de CHESLEY (14) y SIMMONDS (101), efectuados sobre madera de quercus. CHESLEY limitó sus ensayos al proceso de refinado de pastas tanto químicas como semiquímicas de diversos tipos de quercus del sur de los EE.UU, pero sin analizar el proceso de obtención de dichas pastas. SIMMONDS y HYTINEN por su parte, describieron el proceso de blanqueo con hipoclorito, en dos etapas, de diversas pastas semiquímicas de frondosas, entre las que se encontraba una mezcla de dos tipos de robles americanos.

Como se ve, la bibliografía existente no arroja mucha luz sobre el aprovechamiento de la madera de quercus, cosa que no debe extrañar, ya que los países típicamente productores de pastas de celulosas, disponen de otras especies de más fácil tratamiento. Por ello, este proceso, que ha sido ampliamente aplicado a otras especies, tales como abedul (74), mezclas de frondosas -

.../...

(102) (33) (69) (32), eucaliptos (4) (81) (91) (38) (62) (48) (78) (106), etc., no ha encontrado, al menos hasta ahora, una utilización adecuada con las especies de quercus.

Antes de terminar este resumen bibliográfico, referente a la aplicación del proceso al sulfito neutro a especies del género quercus, hay que mencionar el reciente trabajo de BUSTAMANTE (9), realizado sobre las cuatro especies más importantes de España, que son las mismas que se estudiarán en la parte experimental de este trabajo: Q. ilex (Encina), Q. suber (Alcornoque), Q. toza (Toza) y Q. Lusitánica (Quejigo). En él se estudia la influencia de distintas variables (concentración en productos químicos, temperatura, duración de tratamiento, forma de desfibrado, etc.), sobre la calidad de las pastas obtenidas.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el rendimiento en pasta se muestra más sensible a la duración del tratamiento y a la temperatura máxima empleada. La concentración de productos químicos en la lejía de cocción, ejerce, según las deducciones de BUSTAMANTE, una influencia pequeña sobre el rendimiento final aunque, sin embargo, si es inferior al 10-12% en Na_2SO_3 , resulta muy difícil mantener un pH alcalino.

Las principales consecuencias que se deducen del trabajo que se comenta son las siguientes:

a) Se trata de maderas muy duras, lo que entorpece en grado sumo la operación de troceado, sin que ésto suponga un problema insoluble. El mayor costo de fabricación queda compensado, en parte, por la mayor capacidad unitaria del digestor. El toza y el quejigo, en este aspecto, se comparan con los eucaliptos.

b) El problema del descortezado es serio, pero se han visto las posibilidades que existen, en ciertos casos, de utilizar la madera sin descortezar y de separar la corteza de la pasta por procedimientos mecánicos.

c) No existen problemas técnicos para la obtención de pastas competitivas con otras existentes en el mercado.

d) Parece que la mejor aplicación de estas maderas se orienta en el campo semiquímico, aunque no puede descartarse la posibilidad de su empleo en la fabricación de pastas químicas.

e) No se trata, desde luego, de una materia prima atractiva para la industria papelera. Pero las circunstancias particulares de la industria española, deficitaria en materia prima fibrosa con destino a la fabricación de papel y cartón, no puede desdeñar las extensas reservas que los montes de estas especies suponen.

2.12. Procesos semiquímicos al bisulfito.

Los procesos ácidos de cocción utilizaron en el pasado, como agente de cocción, exclusivamente bisulfito cálcico con un exceso de SO_2 libre. La concentración de éste último debía mantenerse por encima de un cierto valor, con objeto de impedir la reversión del bisulfito cálcico soluble a monosulfito cálcico insoluble y evitar el "quemado" de las astillas de madera (43). Hoy, sin embargo, es posible efectuar la cocción con líquidos esencialmente libres de SO_2 , utilizando bases solubles, tales como sodio, magnesio o amonio, en lugar de calcio.

La razón del empleo del calcio en el proceso se basa en que es la base más barata y abundante, pero el uso de bases solubles presenta diversas ventajas sobre el uso del calcio (10) (43), entre las que destacan las siguientes:

- 1.- El contenido de SO_2 libre en el líquido de cocción puede ser reducido, sin peligro de que la base precipite.
- 2.- Pueden emplearse temperaturas más elevadas, lo que lleva consigo el acortamiento del tiempo de cocción, con el consiguiente aumento de la producción.
- 3.- En el caso del magnesio, la recuperación de productos químicos y calor es relativamente fácil.
- 4.- Se reduce el peligro de polución por vertido de aguas -

.../...

residuales.

- 5.- Se obtienen subproductos más comerciales.
- 6.- Pueden emplearse como materia prima especies resinosas, tales como los pinos.
- 7.- Se reduce el peligro de "quemar" las cochuras.
- 8.- Se producen menos rechaces.
- 9.- Pueden utilizarse procesos de cocción continuos.

Según resultados previos de laboratorio, obtenidos por KUBELKA y colaboradores (64), confirmados posteriormente en ensayos efectuados a escala industrial (65), en la cocción semiquímica al bisulfito sódico de madera de haya, se acortaba el tiempo de tratamiento y aumentaba el rendimiento y las características mecánicas con respecto a la cocción efectuada con bisulfito cálcico. Por este procedimiento se obtenía una pasta, fácilmente blanqueable, con un 91% de alfa-celulosa.

HUSBAND (52) encontró que las frondosas podían ser lejiadas con cualquier proporción de bisulfito sódico, a cualquier pH comprendido entre 3,5 y 5,7. El autor estableció, en contradicción a HART, STRAPP y ROSS (43), que la eliminación de lignina es función de la concentración de ion bisulfito, en la zona del sistema tampón bisulfito/sulfito. No pudo establecerse ninguna relación entre el pH y la resistencia de la pasta. Las características mecánicas parecen estar relacionadas principalmente con el rendimiento y con las condiciones hidrolíticas de la cocción.

CERAGIOLI, KELLER y CHIDESTER (12) (13) establecieron que las pastas de frondosas obtenidas a un pH de 4,7 o inferior, mostraban una considerable pérdida de resistencia con respecto a las pastas obtenidas a un pH superior, concretamente con las pastas al sulfito neutro. Sin embargo, según RICHTER (92), la madera de frondosas se lejía más fácilmente a pH 4 que a pH 7. HUSBAND (51) obtuvo pastas a 170° C y pH 5, con rendimiento de 75%, que -

.../...

requirieron la mitad de tiempo que las obtenidas a pH 7.

HARTLER y colaboradores (44) (45) obtuvieron pastas de abeto al bisulfito sódico, a un pH de 3 a 5, con características excepcionalmente buenas, especialmente las de alto rendimiento y semiquímicas.

Es preciso mencionar los trabajos de VETHE y colaboradores (104), quienes obtuvieron pastas a partir de frondosas noruegas, mediante los procesos al bisulfito sódico (Método Arbiso) y bisulfito magnésico (Método Magnefite). Los resultados obtenidos con estas especies -abedul, chopo y alder- fueron comparados con los obtenidos previamente por los mismos autores con abeto (103). El pH inicial fue 4 y la temperatura máxima, 55° C. La madera de chopo resultó ser la más fácil de delignificar mientras que la de alder necesitó tiempos de tratamiento más prolongados para dar - pastas del mismo grado de delignificación. El tiempo de cocción - requerido por la madera de alder fue aproximadamente igual al encontrado anteriormente para la madera de abeto, mientras que el - de abedul podía situarse en una posición intermedia entre el del chopo y el del alder.

SANYER y KELLER (100), prepararon pastas de elevado rendimiento al bisulfito con base magnésica, a partir de madera de - roble americano (Northern white oak). Estas pastas se obtuvieron con una relación de SO₂ combinado a total que varió -dentro de - los límites que impone la solubilidad- entre 50 y 100%. Las características mecánicas de estas pastas aumentaron con la relación - de SO₂ combinado a total. La madera de roble, que origina una gran cantidad de ácidos durante la cocción, produjo una pasta de calidad aceptable, pero algo menos resistente que la pasta semiquímica al sulfito neutro de rendimiento similar.

2.2. Influencia de la corteza

La corteza de algunas especies forestales ha sido utilizada como fuente de producción de diferentes productos, tales como colorantes, taninos, corcho, latex, productos químicos, etc. - ROTH y colaboradores (95) realizaron un exhaustivo estudio bibliográfico sobre la utilización de la corteza de tales especies. Sin

.../...

embargo, no se ha encontrado, hasta el momento, la forma de aprovechar la corteza de la mayor parte de las especies utilizadas para la fabricación de pastas papeleras, de un modo que resulte rentable. La mayor parte de la corteza resultante del descortezado, se quema o se deja abandonada en el monte.

La corteza se compone, principalmente, de dos capas bien diferenciadas: la externa o parte muerta de la corteza y la capa fibrosa interna. La capa externa es dura y de color marrón oscuro, mientras que la interna, de color rojizo, es más gruesa y está compuesta por fibras vivas, vegetativamente hablando. La capa externa que es bastante firme y, en algunos casos, homogénea, se vuelve frágil durante el proceso de cocción y posteriormente, en el refinado, se rompe, originando numerosos finos que aparecen en el papel como motas o incluso como pequeñas partículas de color oscuro. El comportamiento de la capa interna es completamente distinto y, de acuerdo con RIOUX y BARSALOU (93), produce fibras de color claro y resistentes, si la madera no ha permanecido almacenada durante mucho tiempo, en cuyo caso tienden a oscurecerse.

Según señaló BRAUNS (5), las "ligninas" de la corteza presentan características químicas diferentes a las de la madera. En la corteza, la lignina consiste en una mezcla de ácidos fenólicos de elevado peso molecular, con un contenido variable de grupos metoxilos, por lo que se suele hablar de "ácidos fenólicos de la corteza" en lugar de "lignina de la corteza" (71). Debido a esta diferencia en su estructura química, es lógico suponer un diferente comportamiento durante la cocción, de la corteza y la madera (66).

Además, es lógico también suponer una diferencia de comportamiento, durante el proceso de cocción, de las dos capas de la corteza. Las cocciones efectuadas con mezclas de madera y corteza tienen lugar de una forma muy heterogénea, según sean el proceso y la especie utilizados.

La celulosa de la corteza parece estar combinada con la lignina mediante un tipo de unión que resulta ser muy resistente, tanto a los álcalis como a los ácidos (66). Esta unión es más re-

.../...

istente, desde luego, que el enlace ligno-celulósico de la madera, que sólo se considera una unión de tipo físico. La tenacidad con que la lignina está unida a la celulosa en la corteza, da a entender que se trata de una unión verdadera de tipo químico.

Una gran parte de los componentes de la corteza es soluble en sosa, por lo que KELLER (57) apuntó la posibilidad de obtener mejores rendimientos por el proceso semiquímico al sulfito neutro, dada la demostrada capacidad de retener una mayor proporción de hidratos de carbono al efectuar la cocción en medio neutro.

En 1920 fue registrada una patente en los EE.UU (54), en la que se describía la preparación de una semipasta, mediante la cocción de la corteza de abacá en una solución al 2-5% de alcalí cáustico, que gelatinizaba la parte no fibrosa de la corteza y recubría las fibras. Al mismo tiempo, una patente japonesa (56) describía un procedimiento para preparar una pasta, mediante la cocción de la corteza de cedro con sosa, carbonato sódico, cal y agua, durante tres horas.

En Italia se efectuaron ensayos a escala semi-industrial por SANSON (99) en 1937, utilizando ramas y ramillas de morera. Los resultados fueron bastante satisfactorios y se demostró que, si se separaba la parte externa de la corteza, se obtenía una pasta de fibras muy resistentes, muy apropiada para la fabricación de papel.

La corteza de morera ha sido también utilizada en Japón y en la India (42) (57) debido a la pasta de fibras extremadamente largas que se obtiene, no sólo con esta especie, sino también con otras tales como mitsumata, grampi y sachipot. Con esta pasta se elaboran, manualmente, los famosos papeles japoneses, entre los que se puede citar el papel "yoshino".

Un método para utilizar residuos de descortezado, en una fábrica alemana (2), lleva consigo la saturación del material con agua, seguido de su paso por una especie de molinos colocados en serie y finalmente de un tamizado. El producto resultante se añadía a la pasta en una tina de mezcla y podía utilizarse en la

.../...

fabricación de papeles de envolver o de cartón.

En la parte interna de la corteza se encuentran, en general, dos tipos, bien distintos de fibras. Uno de ellos está constituido por traqueidas finas y cortas, muy apropiadas para mejorar la opacidad del papel, y el otro, por fibras largas, similares a las del algodón, apropiadas para impartir resistencia al papel. Este último tipo de fibras se encuentra en la corteza de las ramas de la mayor parte de las especies y no cabe duda que tendrían una utilización provechosa en la industria papelera (25).

WURZ (109) lejió virutas de abeto, con una proporción de 15-18% de corteza, por los procedimientos al bisulfito y al sulfato, obteniendo pastas con longitudes de rotura de 6800 y 7400 m y resistencias al plegado de 650 y 750 dobles pliegues, respectivamente. Es interesante señalar que, lejiando la parte interna de la corteza sola, por el proceso al sulfato, se obtuvieron valores para la longitud de rotura y la resistencia al plegado, de 8000 m y 900 dobles pliegues, respectivamente. Valores estos, como se ve, superiores a los obtenidos al lejiar la madera junto con la corteza.

De una forma similar, HAMILTON (42) obtuvo una pasta con buenas características, empleando como materia prima, lejiada por el proceso al sulfato, residuos del tambor descortezador de una fábrica de pasta, constituidos por corteza y astillas de madera. Obtuvo valores muy altos para el grado de refinado ($^{\circ}$ SR) y, por consiguiente, un desgote muy lento de la pasta, debido a los finos procedentes de la parte externa de la corteza.

Se ha trabajado mucho en el lejiado kraft de astillas conteniendo corteza, procedentes de distintas especies. MARTIN y BROWN (75), empleando pinos americanos como materia prima, encontraron que la presencia de cantidades considerables de corteza en las pastas kraft, producían los siguientes efectos:

- a) Un aumento del rendimiento en pasta por metro cúbico de madera.
- b) Un aumento del consumo de productos químicos durante la

.../...

cocción.

- c) Una disminución del grado de blancura de la pasta.
- d) La resistencia mecánica de la pasta no parece ser afectada para porcentajes de corteza de hasta el 16%.

Un metro cúbico de madera sin descortezar (con un porcentaje de corteza del 10%) produce, en términos generales, una pasta con un rendimiento que es un 2,5% inferior al caso de partir de un metro cúbico de madera descortezada pero, sin embargo, el rendimiento será un 5,4% superior al obtenido a partir de la madera descortezada de aquel metro cúbico.

KURTH (67) obtuvo pastas semiquímicas al sulfato a partir de madera de abeto Douglas descortezada, con corteza y a partir de corteza sola, encontrando que podía obtenerse un papel semiquímico de excelente calidad, utilizando madera que contenía hasta un 15% de corteza.

BROWN (8) estudió, de una forma similar el caso de madera de pino (), el comportamiento de la corteza en el lejiado al sulfato de madera con corteza de robles americanos. Los resultados obtenidos demostraron que:

- a) Se producía una disminución en el rendimiento de la pasta obtenida por cada carga del digestor, pero un aumento en el rendimiento, si se relacionaba con la madera descortezada cargada en el digestor (es decir, sustrayendo la parte correspondiente a corteza).
- b) La blancura de la pasta decrecía.
- c) La resistencia mecánica de la pasta sufría también una disminución.
- d) El consumo de productos químicos era muy similar, tanto en el caso de lejiar madera sola como madera con corteza.

Un interesante hallazgo de BROWN (8) fue que la resistencia de una pasta al sulfato obtenida a partir de una mezcla de ma

.../...

dera y corteza (esta en cantidad no superior a 16%), podía aumentarse mediante depuración centrífuga de la pasta. De esta forma, llegaba a ser, aproximadamente, igual a la de la pasta obtenida a partir de madera descortezada. Además, ambas pastas se podían blanquear, de forma similar, hasta un mismo nivel del grado de blancura. Sin embargo, en el caso de pastas semiquímicas al sulfato, la obtenida a partir de madera con corteza, incluso centrifugándola, presentaba una resistencia notablemente inferior a la obtenida a partir de madera descortezada.

En lo que se refiere a la fabricación de cartón, SAMUELS y GLENNIE (98), no encontraron influencia apreciable sobre la resistencia, empleando hasta un 20% de corteza en la mezcla, estando constituido el resto por madera de abeto. El rendimiento y el grado de depuración del producto final, sin embargo, se resentían grandemente a medida que aumentaba la proporción de corteza, lo que influía, lógicamente, sobre el valor comercial del producto terminado. Como índice de comparación, el cartón que contenía un 5% de corteza tenía un valor equivalente al 90% del cartón obtenido a partir de madera sin corteza, y el que contenía 20% de corteza, un 68%.

PLATON y colaboradores (86) efectuaron ensayos kraft a escala de laboratorio con residuos de corta y aserrado de distintas maderas, con y sin corteza. Encontraron que estos residuos, de una forma general, daban pastas con buenos rendimientos, muchas de las cuales podían blanquearse por procedimientos convencionales. La pasta procedente de residuos de madera de roble presentó un rendimiento demasiado bajo y un color demasiado oscuro para que pudiera utilizarse en la fabricación de papel. Estos ensayos fueron confirmados, posteriormente, con otros efectuados a escala industrial (86). El uso más apropiado de estas pastas resultó ser para la fabricación de cartón ondulado de baja calidad y para papeles de embalaje, en los que podía reemplazar en parte (en una proporción que no excediera del 50%) a la pasta al bisulfito de coníferas que entraba a formar parte de tales productos.

HOSSFELD (49) utilizó corteza de chopo sólo, como materia prima, en cocciones al sulfito obteniendo, después de un pro-

.../...

ceso de depuración centrífuga, una pasta con un rendimiento del 43%. Esta pasta tenía un contenido de celulosa del 71,1% y su examen microscópico reveló que la mayor parte de la parte externa de la corteza había sido eliminada por centrifugación.

Es interesante mencionar los resultados de FELLEGI y colaboradores (36), quienes lejiaron astillas de abeto sin descortezar y parcialmente descortezadas por el proceso al sulfito semiácido. El líquido de cocción contenía 3-4% de SO_2 total, todo él combinado. El pH inicial era de 4-4,5 y la temperatura se elevó rápidamente al máximo, de 160-180° C. En estas condiciones, las astillas conteniendo una mayor o menor proporción de corteza, eran completamente lejiadas pero no oscurecidas, presentando las pastas obtenidas un contenido de impurezas insignificantemente superior al de las pastas obtenidas a partir de astillas sin corteza. Una conclusión interesante de estos trabajos fue que las pastas procedentes de madera descortezada e impregnada, lejiada por el procedimiento convencional, contenían más del doble de impurezas que las pastas obtenidas por el procedimiento descrito por los autores antes citados (método de impregnación, sin presión, patentado por los autores). Estas conclusiones demostraban que la fuente de impurezas, en condiciones de elevada acidez, y también a pH neutro o alcalino, no proviene de la corteza, sino que los compuestos fenólicos de la corteza forman un producto de condensación con la lignina, impidiendo la sulfonación de ésta. En el proceso semiácido, sin embargo, la cocción se efectúa a un pH en el que se produce un mínimo de condensación de la lignina y los fenoles.

Otros autores han estudiado la posibilidad de utilizar la corteza en la fabricación de pastas papeleras (22) (31) (40) (50) (80). KELLER (57) estudió la influencia, sobre la calidad de la pasta resultante, de la inclusión de proporciones crecientes de corteza de diferentes especies. La proporción de corteza se varió entre 0 y 25%, en peso. Los resultados más interesantes de Keller pueden resumirse en la forma siguiente:

- a) La inclusión de corteza en cantidades equivalentes a las que se tendrían utilizando madera sin descortezar,

.../...

exigía sólo cambios pequeños en las condiciones operato-
rias.

- b) La resistencia del papel obtenido con pastas en los que la proporción de corteza aumentaba, disminuía a medida que aumentaba ésta. De entre todas las características mecánicas, la resistencia al plegado era la que resulta-
ba más afectada por la presencia de corteza.

KELLER, KINGSBURY y FAMEY (59) lejiaron cuatro especies de hickory (*Carya glabra*) mediante el proceso NSSC hasta rendimien-
tos comprendidos entre 56 y 85%. 19% de corteza estaba presente -
en la materia prima original y, aunque ésta produjo más pasta por
unidad de volumen de madera, era evidente que se perdía en resis-
tencia y el coste por tonelada de pasta fue superior que en el ca-
so de utilizar madera descortezada. Encontraron que, en la zona -
de rendimientos medios (70-75%), la corteza se lejiaba más rápida-
mente que la madera, pero esto no era tan evidente en la zona de
rendimientos inferiores (55-60%). Conclusiones similares se obtu-
vieron en un trabajo previo (57). La pasta que contenía corteza -
resultó ser algo menos resistente que una pasta similar obtenida
a partir de madera descortezada, en lo que se refiere a la zona -
de rendimientos medios (72-74%). Sin embargo, para rendimientos -
de 56%, aproximadamente, la pasta con corteza era tan resistente
como la pasta sin corteza. Aquella pudo ser blanqueada mediante -
el procedimiento usual en tres etapas, hasta un grado de blancura
de 85%.

La depuración centrífuga de pastas obtenidas a partir -
de madera con corteza no es completamente satisfactoria, en cuan-
to a la pureza de la pasta obtenida (68). El blanqueo completa la
depuración. CHOLLET y colaboradores (20) sustituyeron la etapa fi-
nal de hipoclorito por una con dióxido de cloro. Las pastas más -
puras las obtuvieron con las siguientes secuencias:

Hipoclorito - Dióxido de cloro.

Hipoclorito - Extracción alcalina - Dióxido de cloro.

Según FELLEGI y colaboradores (36), ya citados, las coc-
ciones al bisulfito y kraft de alto rendimiento de madera de ra-

.../...

mas de abeto, troceada pero no descortezada, daban pastas de bajo rendimiento y de escasa calidad, utilizables sólo en la fabricación de papel de embalaje de segunda calidad y para cartón gris. La baja resistencia mecánica de estas pastas fueron, en parte, - atribuidas a la presencia de corteza en la materia prima pero, - principalmente, a las características morfológicas y a la composición química de la madera de ramas. Se obtuvieron mejores resultados lejiando esta madera por el procedimiento "semiácido" al bisulfito (36) (85). Las pastas al sulfito neutro de otras especies mostraban también suficientes características para ser empleados en la fabricación de papel para ondular; las de roble y haya, sin embargo, resultaron de calidad inferior.

2.3. Resumen

Efectuando un resumen, tanto de la información recogida de la bibliografía, como de las consideraciones apuntadas en el capítulo 1, podrían establecerse los puntos siguientes:

1.- La industria papelera española ha sufrido, en la última década especialmente, un considerable incremento de producción. Este incremento, dadas las diferencias que aún existen con otros países europeos, ha de aumentarse, probablemente, en los próximos años.

2.- España es un país deficitario en madera para pasta de celulosa. Dificilmente podrá absorberse una parte del aumento de producción previsto, con las especies normalmente utilizadas en la fabricación de pastas. Ello da a entender que el ritmo de importación de madera, con destino a pastas, ha de crecer también en los años próximos.

3.- España dispone, sin embargo, de extensas zonas pobladas por especies del género quercus, entre las que destacan la encina, al cornoque, toza y quejigo.. Aunque estas especies se extienden prácticamente por toda la Península, presentan zonas más localizadas, con una gran densidad arbórea.

4.- No puede decirse, al menos hasta ahora, que las especies de quercus sean especialmente aptas para su empleo en la fabricación

.../...

de pastas. Las dos principales razones para ello, son las siguientes:

- a) Baja calidad de sus pastas.
- b) Dificultad de proceder a su descortezado.

En cuanto a la baja calidad de sus pastas, no puede generalizarse de esta forma, porque ello dependerá, naturalmente, del uso a que se destinen. Además, el proceso de fabricación también condiciona grandemente la calidad de las pastas resultantes. Sí es más cierto, sin embargo, el problema de descortezado de estas especies.

5.- Los procesos semiquímicos han facilitado el empleo de enormes cantidades de madera de frondosas, que anteriormente no eran utilizadas, o lo eran en pequeña escala. Ello ha sido posible gracias a la puesta a punto de procesos específicos para dichas especies. Naturalmente, las especies más favorecidas han sido las que presentan una serie de características que las distinguen de las que pudieran clasificarse de peor calidad. Entre ellas, los álamos, chopos, abedul y eucaliptos son las preferidas.

Esto no obsta para que, de una forma similar, pudieran establecerse métodos de trabajo para otras especies menos favorecidas en sus características intrínsecas. En nuestro país, las extensas zonas pobladas con quercus constituyen una fuente potencial de materia prima celulósica, a la que hay que encontrarle su aprovechamiento más idóneo.

6.- Como se deduce de la literatura disponible, la madera de quercus, en general, permite obtener pastas, tanto químicas (al sulfato) como semiquímicas (especialmente al sulfito neutro o NSSC), perfectamente adecuadas para su empleo en papeles de impresión y edición. Pero, como antes se ha dicho, el descortezado de estas especies es difícil y antieconómico, lo que ha dificultado el empleo de estas especies en una industria -la celulósica- tan necesitada de nuevas fuentes de materia prima.

7.- Hay amplia evidencia de la influencia que, sobre la pasta resultante, ejerce la presencia de corteza. Por un lado, al aumen

tar la proporción de corteza, disminuyen las características mecánicas. Pero es más serio el problema que crea la parte externa o muerta de la corteza, que origina una gran cantidad de impurezas en la pasta.

8.- Por otra parte, se destaca la importancia que un proceso de depuración centrífuga podría presentar para eliminar, en la medida de lo posible, estas impurezas.

9.- Una ventaja inmediata, derivada del empleo de madera sin descortezar es el aumento del rendimiento en pasta por m³ de madera. Es de destacar que sólo la parte externa de la corteza es la que origina problemas en fabricación, ya que la parte interna, viva, dispone de fibras útiles en la fabricación de pastas y papel.

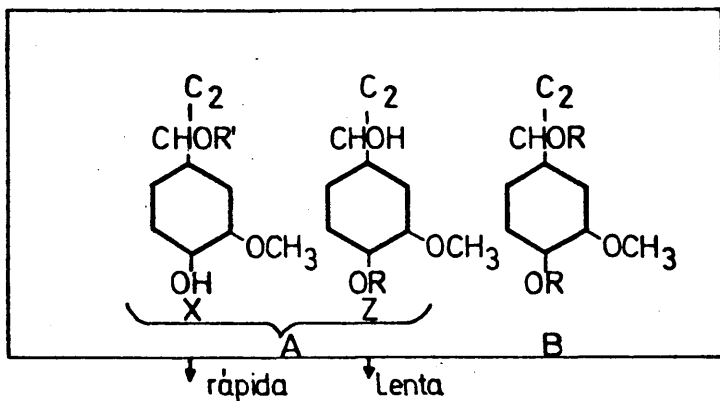
10.- A la vista de lo anterior, se ha procedido a estudiar el posible empleo de esta materia prima, sin descortezar, en la industria papelera. Se ha separado el estudio de la madera del tronco del de las ramas ya que estas podrían constituir la fuente de materia prima, en algunos casos, y no el árbol entero.

Se ha efectuado el estudio de la madera con y sin corteza (tanto de madera del tronco como de rama), para deducir los posibles inconvenientes derivados de la presencia de corteza. Todo esto constituye la primera parte del trabajo experimental realizado (capítulo 3.2).

11.- Se ha completado el trabajo experimental, estudiando el comportamiento de las especies de posible utilización en nuestro país, tanto desde el punto de vista de obtención de pastas semiquímicas al sulfito neutro, como de pastas químicas al sulfato. Esto se debe a que en España no se ha iniciado aún la fabricación de pastas semiquímicas y las instalaciones que se monten con este fin han de ser de nuevo diseño. Esto hace pensar que, en muchos casos, podría resultar de interés el preparar pasta química a partir de estas especies y no pastas semiquímicas, especialmente en el caso de pasta para blanquear con destino a la fabricación de papel de impresión.

.../...

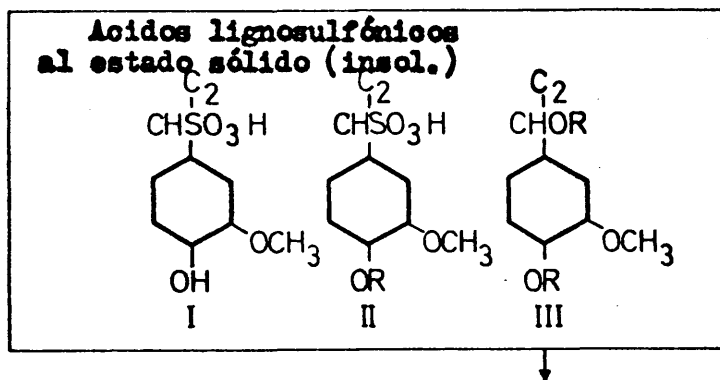
En esta segunda parte (capítulo 3.3) no se han repetido algunos ensayos tales como las cocciones con corteza, ya que las conclusiones deducidas de la primera parte son completamente válidos en cualquier momento y resultaba innecesario alargar excesivamente este trabajo.



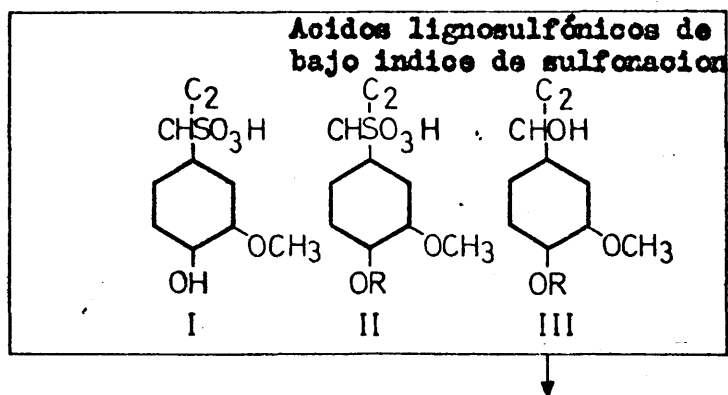
R = H o radical alcohilo

R = radical alcohilo

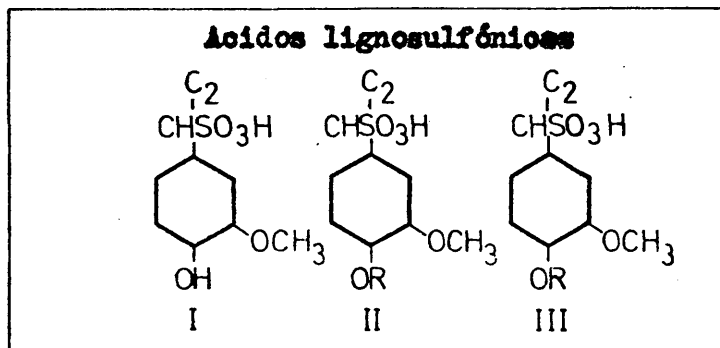
Tratamiento con Na_2SO_3



Hidrolisis



Tratamiento con Na_2SO_3
pH 1 a 7



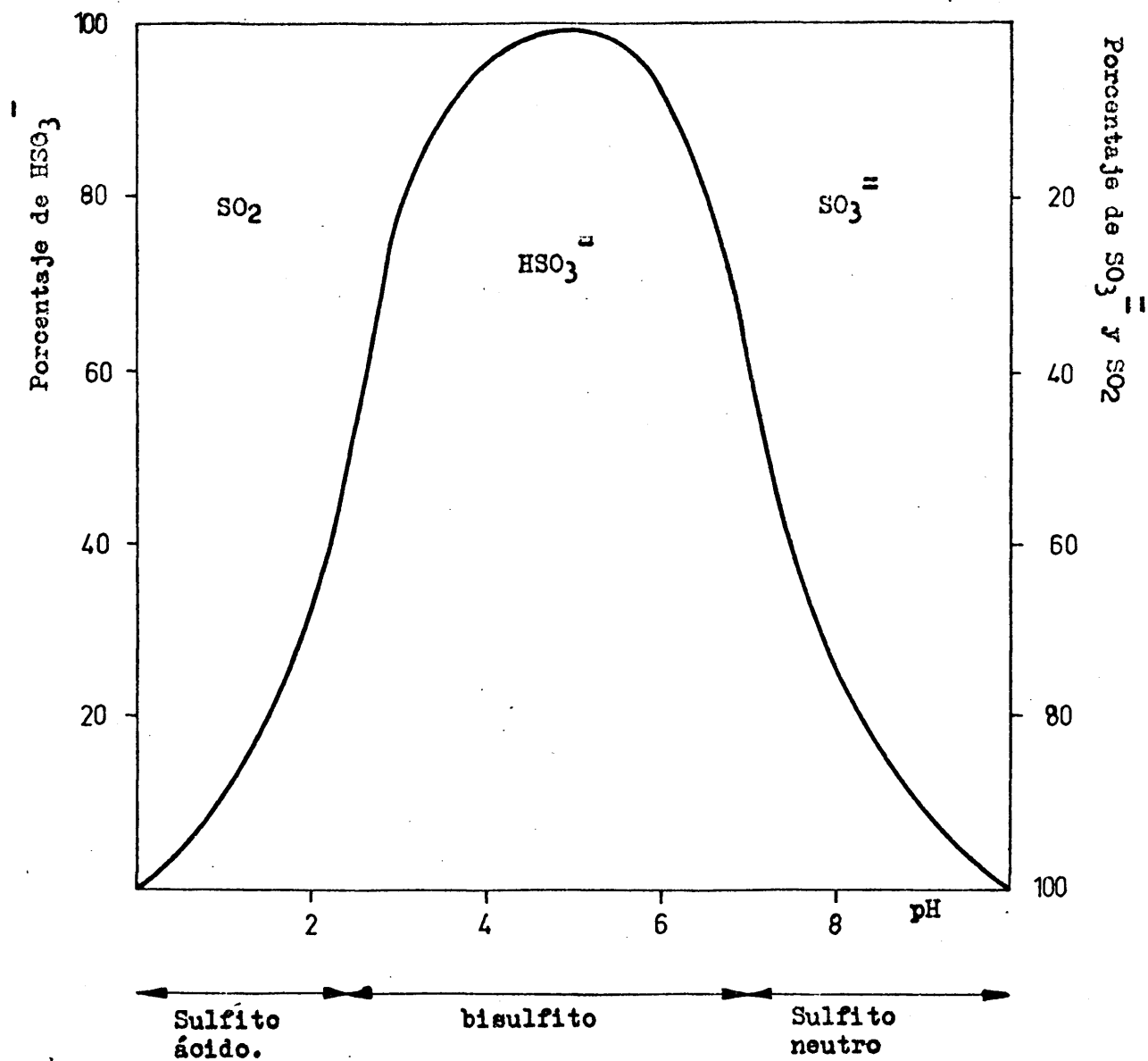


Fig. 2.- COMPOSICION DE UNA LEJIA DE COCCION AL SULFITO, A DIFERENTES VALORES DEL pH.-

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Generalidades

El género *Quercus* es el más importante de las Fagáceas y sus especies se extienden prácticamente por toda la península. Como se ha indicado anteriormente, ocupan una extensión de 3 millones de hectáreas aproximadamente. Son siete las especies de *Quercus* que forman masas en nuestro país, aunque de ellas sólo cuatro (encina, alcornoque, toza y lusitánica), son las que realmente podrían ser de interés para su aprovechamiento desde el punto de vista papelerero.

Las características de estas especies son las siguientes:

Q. pedunculata Ehrh. = *Q. robur* L. Llamado vulgarmente "carvallo" en Galicia y "robre" en la meseta. Vive entre 500 y 1.000 m de altitud y su área se extiende por la mitad norte en forma de triángulo a lo largo del Cantábrico, desde Galicia, donde es muy abundante, hasta los Pirineos, donde se encuentra principalmente en Navarra.

Q. sessiliflora Salisb. = *Q. petrea* Lieb. Es el auténtico roble español, también llamado "roure" en Cataluña. Su zona se extiende desde Cataluña a Galicia, en forma de cuña, pero en sentido contrario al descrito antes para el *Q. pedunculata*. Es decir, abunda en Cataluña, donde forma masas puras, y se va haciendo más raro al avanzar hacia poniente, donde aparecen mezclados los dos robles. Fuera de esta faja hay algunas manchas en las montañas del interior.

Q. rubra L. = *Q. borealis* Mich. De origen americano; fue introducido en España a principios del siglo XVIII. Se encuentra por todo el norte, fuera de los suelos silíceos, que no tolera. Tiene menos exigencias que nuestros robles, es de crecimiento más rapi-

.../...

do y es inmune al oidium. Su madera, sin embargo, no puede competir en calidad con la de nuestros robles.

Q. pyrenaica Wild = Q. stolomifera Lap. = Q. toza Bosc. Llamado vulgarmente roble, casi siempre seguido de un adjetivo específico. Así, se le conoce como roble tozío en Santander, carvallo negro o cerqueiro en Galicia, roura en Cataluña y melojo o rebollo en el Centro y Sur. Es la especie de Quercus más extendida por toda España, aunque tiene, no obstante, un área muy reducida, muy similar a la del Binus pinaster. Prefiere suelos sueltos y silíceos, pero tolera los calizos. Puede llegar hasta los 1.900 m de altitud. Forma extensos montes en toda la meseta y Sierra Morena, así como también en los confines de la provincia de Orense, hacia Zamora. Se encuentra raramente en el Pirineo y Levante.

Q. Lusitánica Webb. Llamado vulgarmente quejigo, roble carrasqueño, roble enciniego y roble andaluz. Se extiende por toda la Península Ibérica, con la excepción del noroeste y se encuentra, casi siempre, mezclado con rebollo, encina o alcornoque.

Q. suber L. Llamado corrientemente alcornoque, así como también sobreiro en Galicia, suro en Cataluña y chaparro en Andalucía. Existe una mancha muy importante en Gerona y Barcelona y otra, más extensa, por Andalucía y Extremadura. Existe también en Levante y más escaso, en las faldas meridionales del Guadarrama, en Galicia, Santander, Salamanca y Burgos.

Q. ilex. Llamado vulgarmente encina, carrasca, chaparro y alsina. Es la especie de Quercus de mayor importancia en nuestro país, ocupando un 70%, aproximadamente, de la existencia de Quercus, lo que supone una cifra por encima de los 2 millones de Has. Se encuentra en todas las provincias, aunque escasea en Galicia y en el suroeste. Es capaz de vivir en todos los suelos, aunque prefiere los silíceos o sueltos, desde el nivel del mar hasta los 2.000 m, si bien, en este caso, en forma de matorral.

Es imposible, según BUSTAMANTE (9), conocer con exactitud el volumen maderable de los montes nacionales de Quercus, dada la gran anarquía en la forma de sus masas, a la que ha contri-

.../...

- 44 -

buido, en gran parte, la diversidad de tratamientos a que han sido sometidos. En cualquier caso, según el citado autor, su producción unitaria es muy pequeña, comparada con la de los montes poblados con otras especies forestales y, además, su particular disposición hace que en muchos de ellos, sea prohibitivo cualquier tipo de aprovechamiento. No obstante, por la gran extensión de esta masa, la producción global de madera de *Quercus* es considerable y su utilización en la industria resultaría grandemente beneficiosa ya que se aprovecharía un producto que ha perdido todo interés.

Hay que hacer notar que, según BUSTAMANTE, no siempre se podría contar con las existencias de estos montes durante un prolongado número de años ya que, una vez realizada la primera corta, podría no ser interesante la regeneración de estas mismas especies, por el bajo beneficio que reportaría, resultando, quizá, más conveniente, sustituirlas por otras más remuneradoras. En este caso, tan sólo podría disponerse de ellas en la fase de transformación del monte. Sin embargo, aún en estos casos, pueden contribuir a paliar la transitoria escasez de materia prima que se ha de presentar en la industria de pastas de celulosa, en tanto no entren en producción las nuevas repoblaciones ya efectuadas o por efectuar en el futuro.

3.2. APLICACION DE LOS PROCESOS SEMIQUIMICOS AL SULFITO NEUTRO (NSSC) Y AL BISULFITO, AL ESTUDIO DEL QUERCUS RUBRA, C.

3.21. Introducción

La Estación Forestal Experimental de la State University College of Forestry, Syracuse (New York) facilitó la madera precisa para estos ensayos, para los que se utilizaron los árboles completos, convenientemente troceados pero sin descortezar, de Northern red oak (*Quercus Rubra* L.).

Una vez separadas las muestras correspondientes a madera del tronco de las ramas, se procedió a su descortezado, tomándose distintos discos de ambas, con objeto de determinar la proporción de corteza. Esta resultó ser 23,48% para el tronco y 18,95% para las ramas.

Los rollizos y las ramas descortezados fueron seguidamente troceados, en una troceadora Carthage de 10 cuchillas, clasificándose a continuación el troceado y separando las astillas de 2,5 cm x 1 cm x 0,4 cm, aproximadamente. Por su parte, la corteza fue troceada a mano hasta un tamaño similar al de las astillas. Las muestras troceadas fueron divididas en porciones apropiadas y guardadas en bolsas de plástico, una vez determinada la humedad en muestras separadas. De esta forma, la materia prima fibrosa requerida para cada cocción estaba contenida en bolsas distintas. En los ensayos de madera con corteza, se calculó la proporción necesaria de ambas, de acuerdo con los resultados del contenido de corteza previamente indicados, mezclándose según dicha proporción y guardándose igualmente en bolsas de plástico.

Se efectuaron los análisis químicos correspondientes a las cuatro materias primas utilizadas en este trabajo: madera y corteza del tronco o de las ramas. Estas muestras fueron analizadas en lo referente a extracto en alcohol-benceno, lignina y pentosanos, de acuerdo con las normas TAPPI respectivas (N-1) (N-2) (N-3), mientras que el contenido de holocelulosa se determinó se-

.../...

gún el procedimiento descrito por WISE y colaboradores (8). Los resultados obtenidos aparecen en el cuadro nº 3.

Las muestras fueron lejiadas en un digestor vertical de acero inoxidable, de 1 ft^3 ($0,0283 \text{ m}^3$) de capacidad, con circulación de lejía de cocción a través de un cambiador de calor externo. En cada cocción se emplearon 3.000 g de materia prima (referidos a madera al seco absoluto), y el hidromódulo o relación líquido/materia prima fibrosa, fue en todos los casos de 3,75:1. Es decir, el líquido empleado en cada cocción fue 11,25 litros, incluyendo en esta cifra la humedad retenida por las astillas.

Una vez cargado el digestor, se calentó hasta 100°C en unos 15 minutos, y después, la elevación hasta la temperatura máxima se efectuó en el tiempo previsto, así como el tiempo de reposo a la temperatura máxima. Los datos referentes a las condiciones empleadas en cada cocción vienen reseñados en el cuadro nº 4.

Se realizaron tres series diferentes de cocciones con las cuatro muestras. En la primera de ellas, que pueden denominarse cocciones de "elevado rendimiento", las muestras se lejiaron según el procedimiento al sulfito neutro o NSSC (Neutral Sulphite Semichemical) hasta obtener pastas con un rendimiento de 75% aproximadamente. En la segunda serie, o cocciones de "bajo rendimiento", se variaron convenientemente las condiciones operatorias, con objeto de obtener pastas con un rendimiento de 65% aproximadamente. Finalmente, se efectuaron una serie de cocciones por el proceso semiquímico al bisulfito sódico, hasta obtener pastas con un rendimiento de 65% aproximadamente.

El agente químico utilizado en las cocciones al sulfito neutro fue sulfito sódico de grado técnico, añadiéndose bicarbonato sódico en cantidad suficiente para tamponizar la lejía de cocción y obtener una lejía residual ligeramente alcalina. En las cocciones al bisulfito, se empleó bisulfito sódico de grado técnico que se disolvió en agua a la concentración requerida.

Al finalizar cada cocción, y antes de proceder a la descarga del digestor, se tomaron muestras de las lejías residuales

.../...

o lejías negras, por medio de un condensador refrigerado por agua. Se midió el pH de estas muestras a temperatura ambiente, y se determinó su contenido de Na_2SO_3 iodométricamente.

A continuación, y una vez que el digestor había perdido presión, lo que se consigue abriendo la válvula situada en la tapa superior, se descargó la madera cocida por la parte inferior. Las astillas fueron primeramente lavadas con agua fría, recogiendo las porciones que pudieran haber quedado dentro del digestor. Todo ello se realizó sobre un tamiz de tamaño adecuado que impidiera toda pérdida de pasta. A continuación las astillas se desfibraron en dos etapas, en un refino de discos Sprout-Waldron, de disco simple rotatorio, de 12 pulgadas de diámetro. En la primera etapa, las astillas se pasaron a una separación de discos de 0,125 cm y, en la segunda, a 0,0125 cm.

La pasta obtenida se prensó para eliminar la mayor cantidad posible de agua, después de lo cual, las tortas de pasta se desmenuzaron en un disgregador adecuado, se pesaron y se tomaron las muestras correspondientes para la determinación de la humedad y el rendimiento. Las pastas se guardaron en bolsas de plástico y se almacenaron en un refrigerador hasta su posterior evaluación.

Sobre estas pastas se efectuaron, en primer lugar, los análisis químicos correspondientes, determinándose los extractos en alcohol-benceno, lignina y pentosanos de acuerdo con las respectivas normas TAPPI (N-1) (N-4) (N-5), y el contenido de holoce-lulosa según el método de WISE y colaboradores (8). Los resultados de estos análisis se muestran en el cuadro nº 5.

Se refinaron muestras de cada una de las pastas en una pila holandesa de laboratorio, VALLEY, de acuerdo con la correspondiente norma TAPPI (N-6), hasta alcanzar un grado de refino superior a 50° SR, con objeto de estudiar la variación de las características mecánicas con el refino. Para ello se prepararon hojas de laboratorio, con muestras de pasta tomadas a diferentes grados de refino, y una vez acondicionadas en lo que a temperatura y humedad se refiere (N-7) se determinaron sus características

.../...

mecánicas y ópticas de acuerdo con las normas TAPPI (N-8) (N-9) - (N-10) (N-11).

Las pastas, así obtenidas, presentaban un cierto contenido de pequeñas astillas y materias extrañas, especialmente las obtenidas a partir de madera con corteza, por lo que se estudió y se puso a punto un sistema de depuración centrífuga que permitiera eliminar estas impurezas, altamente perjudiciales para la calidad de la pasta. Se empleó para ello un "centricleaner" Bauer de 3 pulgadas de diámetro superior. Este "centricleaner" o depurador centrífugo, se montó de acuerdo con la disposición indicada en la fotografía 1. La bomba A toma la suspensión de pasta del depósito B y la manda al "centricleaner" C. En este, y debido al movimiento ciclónico rotativo originado, para producir el cual ha de mantenerse la adecuada diferencia de presión entre la parte superior y la inferior (manómetros M_1 y M_2), la pasta depurada pasa al depósito D de donde se descarga, abriendo la llave E, o se puede pasar de nuevo al depósito B (abriendo la llave F y manteniendo cerrada la E), para un nuevo tratamiento de depuración, si así se desea. Las impurezas se separan por la parte inferior del "centricleaner" (6), arrastrando consigo una proporción considerable de pasta. Puede calcularse, de acuerdo con nuestras experiencias que, después de la primera operación, un 20-25% de pasta útil, se separa con las impurezas. Por ello, hay que repetir la operación, una vez separada la pasta útil obtenida, a través de E. Para efectuar este segundo tratamiento, se carga el depósito B con la pasta y las impurezas recogidas en G, se añade agua hasta obtener la dilución apropiada (aproximadamente 0,2-0,5%), y se procede a su depuración. Esta operación debe realizarse 4 o 5 veces, para disminuir al máximo la pérdida de pasta con las impurezas. En una instalación industrial esta operación puede efectuarse en continuo y con una eficacia muy elevada, mediante la instalación de los depuradores centrífugos requeridos, en serie, en los que, los rechaces de la depuración primaria pasan a una segunda serie de depuradores, y así sucesivamente, hasta obtener una pasta exenta de impurezas y con un elevado rendimiento de la operación.

.../...

Después de su depuración, las pastas fueron refinadas de forma análoga a las pastas sin depurar y se prepararon hojas de laboratorio para su análisis. Más adelante se compararán las características de las hojas de papel preparadas a partir de pastas sin depurar con las de pastas depuradas, y se discutirán los resultados obtenidos.

Por último, las pastas al sulfito neutro de "bajo rendimiento" y las pastas al bisulfito, se blanquearon hasta un grado de blancura de aproximadamente 85%, medido en aparato Elrepho, mediante un proceso convencional en tres etapas cloro-álcali-hipoclorito. En la primera etapa, las muestras de pasta se trataron, a una consistencia del 3%, durante 1 hora y a 20-25° C, con la cantidad requerida de cloro (cuadro nº 6). En la segunda etapa, las pastas cloradas se trataron con 2% de NaOH (referida a pasta al seco absoluto), a una consistencia del 10% y a una temperatura de 70° C, durante 2 horas. En la tercera etapa, las muestras se trataron a un pH de 10,5-11 y a una consistencia del 10%, durante 2 horas y a 40° C, con la cantidad precisa de hipoclorito (cuadro nº 6). Se determinaron previamente el índice de permanganato y las exigencias de blanqueante, de acuerdo con las normas TAPPI correspondientes (N-12) (N-13). El grado de blancura se determinó con un espectrofotómetro Elrepho, utilizando un filtro de 458 m/μ. El blanqueo, como antes se ha indicado, se efectuó hasta alcanzar los 85° Elrepho. La opacidad se determinó según la correspondiente norma TAPPI (N-14).

Las pastas blanqueadas se refinaron y las hojas de laboratorio fueron analizadas con arreglo a las normas TAPPI antes indicadas.

Es decir, para nuestros ensayos hemos dispuesto de 26 tipos distintos de pasta, de acuerdo con el esquema que se detalla a continuación:

A. Pastas semiquímicas al sulfito neutro de "elevado rendimiento" (75%).

A.1. A partir del tronco.

- A.11. Con corteza.

.../...

A.111. Sin depurar (1)

A.112. Depurada (2)

A.12 Sin corteza.

A.121. Sin depurar (3)

A.122. Depurada (4)

A.2. A partir de ramas

A.21 . Con corteza

A.211. Sin depurar (5)

A.212. Depurada (6)

A.22 Sin corteza.

A.221. Sin depurar (7)

A.222. Depurada (8)

B. Pastas semiquímicas al sulfito de "bajo rendimiento" (65%).

B.1 . A partir del tronco.

B.11 . Con corteza.

B.111. Sin depurar (9)

B.112. Depurada (10)

B.113. Blanqueada (11)

B.12. Sin corteza

B.121. Sin depurar (12)

B.122. Depurada (13)

B.123. Blanqueada (14)

B.2 . A partir de ramas.

B.21 . Con corteza

B.211. Sin depurar (15)

B.212. Depurada (16)

B.213. Blanqueada (17)

B.22. Sin corteza.

B.221. Sin depurar (18)

B.222. Depurada (19)

B.223. Blanqueada (20)

C. Pastas semiquímicas al bisulfito (rendimiento 65%)

.../...

C.1 . A partir de ramas.

C.11 . Con corteza

C.111. Sin depurar (21)

C.112. Depurada (22)

C.113. Blanqueada (23)

C.12. Sin corteza.

C.121. Sin depurar (24)

C.122. Depurada (25)

C.123. Blanqueada (26)

Esta variedad de pastas, obtenidas a partir de la misma especie forestal, ha permitido, en primer lugar, estudiar la viabilidad de los dos procesos semiquímicos elegidos (sulfito neutro y bisulfito) con este tipo de maderas y, en segundo lugar comparar los resultados obtenidos empleando como materia prima, madera procedente del tronco o de las ramas, tanto descortezados como aprovechando su corteza. Se han estudiado también los efectos de una depuración centrífuga sobre estas pastas, en especial de las obtenidas a partir de madera con corteza, así como de su blanqueo. Finalmente se han comparado los resultados obtenidos con ambos sistemas de lejiado, para deducir cual de ellos es el más adecuado para este tipo de materia prima. En los apartados que se incluyen a continuación, se discuten ampliamente los resultados obtenidos.

3.22. Análisis de los resultados obtenidos3.221. Características químicas.

En el cuadro nº 3 se recogen los resultados del análisis químico de las diferentes materias primas fibrosas empleadas.

Las maderas del tronco y de las ramas muestran pequeñas diferencias en su composición química. Estas diferencias son, sin embargo, acusadas si se compara la composición de las maderas con la de las cortezas. El contenido de lignina es extremadamente elevado en ambas muestras de corteza, especialmente en la correspondiente al tronco. En la lignina obtenida a partir de corteza se -

.../...

observa un residuo de color negro, que no puede ser considerado propiamente como lignina. Este residuo "no celulósico", que proviene probablemente de la parte externa de la corteza, puede influir sobre el consumo de productos químicos durante la cocción. De hecho, la mayor parte de este material se elimina durante la cocción, ya que no se aprecian diferencias sustanciales en el contenido de lignina de las pastas obtenidas a partir de muestras de madera con o sin corteza (cuadro nº 5). La pequeña porción de este material que queda en la pasta se elimina en la depuración centrífuga.

El contenido de lignina de las pastas al sulfito neutro de 75% de rendimiento es, en general, y como era lógico esperar, elevado, lo que ya supone una indicación de que estas pastas no son adecuadas para blanqueo. De hecho, este puede ser considerado como una continuación del proceso de cocción, que tiende a eliminar la mayor parte de la lignina residual, procurando no degradar la fracción celulósica de las pastas. Si el contenido de lignina es elevado, no cabe duda que el proceso necesario para su eliminación será, en primer lugar costoso, y en segundo lugar, no se podrá efectuar un ataque selectivo de la lignina, con lo que una parte de la fracción celulósica (celulosa y hemicelulosa), será degradada, en perjuicio del rendimiento y la calidad de la pasta final. Por lo demás, un contenido elevado de lignina es normal en este tipo de pastas, que se utilizan en la fabricación de productos papeleros que no precisan pastas blanqueadas para su elaboración, tales como cartones, papel para ondular, papeles para envolver, etc.

Las pastas al sulfito neutro con rendimiento del orden del 65% muestran un contenido de lignina considerablemente menor y un contenido de holocelulosas superior, lo que las hace más apropiadas para ser blanqueadas. Las pastas al bisulfito de 65% de rendimiento muestran un contenido de lignina ligeramente superior al de las pastas al sulfito neutro del mismo rendimiento, blanqueándose también con relativa facilidad, aunque, como era de esperar, requirieron una cantidad también mayor de agente de blanqueo que las pastas al sulfito neutro.

.../...

Es interesante destacar el elevado porcentaje de holce-lulosas de las pastas al sulfito neutro de 65% de rendimiento. Es te hecho, junto con la proporción de pentosanos retenidos después de la cocción, y el bajo contenido de lignina, las hacen especial- mente adecuadas para su blanqueo, el cual, como luego se verá, se efectúa con facilidad y con un consumo total de cloro que puede - considerarse como normal.

3.222. Rendimiento y consumo de productos químicos

El rendimiento viene influenciado por la concentración de productos químicos en la lejía de cocción y, sobre todo, por el consumo durante la cocción. En los ensayos efectuados, la tempera- tura máxima se mantuvo constante para cada serie de cocciones, - siendo de 170° C en las cocciones al sulfito neutro y 165° C en - las cocciones al bisulfito. El hidromódulo, igualmente, se mantu- vo constante en todas las cocciones, conservándose la relación de 3,75:1.

Se observó, en primer lugar, la clásica disminución del rendimiento que tiene lugar al aumentar el tiempo de cocción, per- maneciendo constantes las demás variables del proceso. En el caso de las cocciones al sulfito neutro de elevado rendimiento (cuadro nº 4), el tiempo de tratamiento fue el mismo en todas las coccio- nes: 1 hora de impregnación hasta alcanzar la temperatura máxima, y 1/2 hora a la temperatura máxima. Las pequeñas diferencias en - el rendimiento se deben a las diferentes caacterísticas químicas y morfológicas de las muestras (9).

Si se representa el consumo de productos químicos duran- te la cocción, en función del rendimiento en pasta, se obtiene una línea recta para cada una de las cuatro muestras (figura nº 3). - Es típico de esta representación gráfica, la disminución del ren- dimiento a medida que aumenta el consumo. Las rectas correspon- dientes a las pastas procedentes del tronco, con y sin corteza, - muestran una pendiente diferente a las procedentes de ramas.

Cuando se lejió hasta el mismo rendimiento, en el caso de pastas de "bajo rendimiento", el consumo fue superior en las -

.../...
.../...

muestras exentas de corteza que en las que contenían corteza. Esto no está en contradicción con previas investigaciones (T-76) (T-74) (9) (10) de que las muestras que contenían corteza, consumen más agente químico de cocción que las muestras exentas de corteza, ya que en dichas investigaciones, las muestras con y sin corteza fueron lejiadas en idénticas condiciones operatorias, pero no hasta el mismo rendimiento. En nuestro caso, las cocciones nos. 21 y 22 (cuadro nº 4), que corresponden respectivamente a muestras con y sin corteza, fueron lejiadas en las mismas condiciones y, como puede verse, el consumo fue superior en la muestra que contenía corteza. Pero cuando se lejía hasta un mismo rendimiento, utilizando la misma concentración química inicial, se observa que se requieren tratamientos más prolongados en las muestras exentas de corteza (muestras 18 y 19; 20 y 23; 22 y 25). La explicación a este hecho reside en la elevada solubilidad de la corteza, que hace que el rendimiento disminuya grandemente a medida que los constituyentes de la corteza se solubilizan en la lejía alcalina de cocción, de acuerdo con los resultados del cuadro nº 3. La delignificación, mientras tanto, progresa muy lentamente, entre otros motivos por la disminución de la concentración de la lejía de cocción. Como resultado de ello, al alcanzar el nivel de rendimiento fijado, se ha disuelto una gran proporción de las sustancias constituyentes de la corteza, mientras que la materia prima está, en esencia, prácticamente sin delignificar o muy poco delignificada. Como la solubilización de dichos constituyentes es rápida, se llega al rendimiento deseado en un tiempo más corto del requerido por las muestras sin corteza, en las que hay una efectiva delignificación de la materia prima empleada, proceso éste que procede más lentamente que el de solubilización de los componentes químicos de la corteza.

En las cocciones de alto rendimiento, las cosas, por el contrario, son algo diferentes ya que, incluso lejiando en las mismas condiciones, las muestras sin corteza consumen más que las muestras con corteza. Esto es debido, probablemente, al hecho de que el material no celulósico de la corteza es menos accesible al ataque de los productos químicos que el material no celulósico de la madera. Según KURTH (T-85), la unión ligno-celulósica en la

.../...

corteza es más resistente que en la madera. Por ello, el corto ciclo de cocción utilizado en las cocciones de alto rendimiento (cuadro nº 4), hace que se efectúe un ataque más suave sobre los constituyentes de la corteza y, en consecuencia, el consumo químico es menor que en el caso de emplear muestras con corteza.

BROWN (T-13) encontró, estudiando la influencia de la corteza en el lejiado al sulfato de Quercus Rubra (red oak) y Quercus velutina (black oak), que el consumo, al lejiar la corteza, era proxímadamente el mismo que al lejiar la madera.

Al comparar las maderas del tronco y de las ramas, desde el punto de vista del consumo químico, se observa que, en el caso de rendimientos elevados (aproximadamente 75%), las maderas de las ramas consumen más agente de cocción que las del tronco, independientemente de que se utilicen muestras con o sin corteza, pero sobre la base de rendimientos similares (figura nº 3). Sin embargo, en el caso de rendimiento más bajo (aproximadamente 65%), el cuadro es inverso: las muestras del tronco consumen mayor proporción de agente de cocción que las de ramas. El contenido de lignina es ligeramente superior y el de holecelulosas ligeramente inferior en las muestras del tronco. Además, el contenido de lignina es bastante elevado en la corteza, especialmente en la del tronco. Este contenido elevado de material no celulósico en las muestras del tronco explican el mayor consumo de estas muestras, para el nivel inferior de rendimiento, comparadas con las muestras de las ramas, con un contenido menor de lignina. En el nivel superior de rendimientos, por el contrario, en el que las condiciones operatorias son bastante moderadas, sólo se elimina una pequeña fracción de la lignina, por lo que el consumo es superior en las muestras de ramas, que tienen un contenido menor. Además, muy probablemente, la lignina de las ramas, de más reciente formación que la del tronco, es decir "más joven", se comporta frente a los reactivos químicos de una forma diferente que la del tronco.

Las cocciones al bisulfito, para un mismo rendimiento en pasta, consumen menos reactivo y son apreciablemente más cortas que las efectuadas por el proceso al sulfito neutro. Desde un punto de vista económico, ésto supone una importante considera-

.../...

ción a tener en cuenta, la que, a su vez, influirá sobre el proceso que ha de seleccionarse cuando se trate de aprovechar una materia prima similar a la empleada en nuestro trabajo. Esto es especialmente cierto cuando las características mecánicas no constituyen un factor decisivo, puesto que estas características son considerablemente superiores en las pastas semiquímicas al sulfito neutro, comparadas con las pastas semiquímicas al bisulfito del mismo rendimiento.

3.223. Comportamiento durante el refinado

Las pastas al sulfito neutro, obtenidas a partir de muestras con corteza, lejiadas hasta un rendimiento de 75%, se refinan más fácilmente que las pastas obtenidas a partir de muestras exentas de corteza del mismo rendimiento. Esto puede observarse en los cuadros nos. 7 y 8, y en la figura nº 4, donde se han trazado las curvas correspondientes al grado de refinado en función del tiempo de refinado. Según se desprende de estas curvas, las pastas "con corteza" alcanzan un determinado grado de refinado en un tiempo más corto que las pastas "sin corteza". Esto se debe a que la presencia de corteza en una pasta, hace aumentar la proporción de "finos" en ella. Estos "finos", fácilmente hidratables, compactan más la capa fibrosa que se desgota durante la determinación, lo que hace que aumente el grado de refinado, con respecto a las pastas que no contienen corteza. Este hecho no debe conducir a una interpretación errónea del fenómeno. En realidad, en un sentido correcto de lo que se entiende por refinado de fibras, las de las pastas "sin corteza" están realmente más refinadas que las de las pastas "con corteza". Observándolas al microscopio, las primeras presentan una mayor fibrilación externa y es notorio un mayor arrancamiento de las capas externas que en el caso de fibras de pastas "con corteza", lo cual es lógico, ya que el tratamiento mecánico en la pila holandesa de estas últimas ha sido más corto. Sin embargo, los finos, procedentes principalmente de la parte externa de la corteza, obturan los espacios entre fibras contiguas, originando un peor desgote de las pastas "con corteza" y, consiguientemente, un valor más elevado del grado de refinado.

.../...

Por la misma razón, las pastas depuradas se refinan con más dificultad que las no depuradas, como puede observarse también en las curvas de la figura nº 4. Esta diferencia en la velocidad de refino es más acusada en las pastas "con corteza". La depuración centrífuga elimina la mayor parte de los "finos" y, por consiguiente, de acuerdo con lo que antes se ha apuntado, se requieren tiempos de refino más prolongados para abanzar un determinado nivel en el grado de refino. Volvemos a insistir en que, aún cuando ambos tipos de pastas -"con y sin corteza"- presenten un grado de refino idéntico, las fibras de las pastas "sin corteza" estarán de hecho refinadas mucho más realmente que las "con corteza". Esto se pondrá de manifiesto al examinar las características mecánicas de los papeles fabricados con ambos tipos de pastas, ya que, como se sabe, la resistencia de un papel viene determinada principalmente, por el refino de las fibras, aisladamente consideradas. Baste recordar que el arrancamiento de las capas externas y la fibrilación interna y externa de las fibras, originadas como consecuencia del refino, hacen más accesibles las regiones internas de las fibras, donde se encuentran en mayor proporción la celulosa y las hemicelulosas. Estas últimas y la fracción amorfa de la celulosa, presentan numerosos radicales oxidrilo que pueden formar, y de hecho esto es lo que sucede en el proceso de fabricación del papel, puentes de H con radicales similares de las fibras contiguas. Este "afieltramiento" de fibras contiguas, confiere al papel una gran resistencia, que depende, naturalmente, del tipo de fibras que se refinan y del tipo y extensión del tratamiento mecánico a que se las ha sometido.

Las pastas semiquímicas al sulfito neutro de 65% de rendimiento y las pastas semiquímicas al bisulfito, se comportan de una manera similar a como lo hacen las pastas de 75% de rendimiento, como puede observarse en las figuras nos. 5 y 6. Los tiempos de refino, para alcanzar un determinado nivel del grado de refino, son más elevados en las pastas depuradas, especialmente en el caso de la pasta al bisulfito (figura nº 6). Esto es una indicación de que en el depurador centrífugo se ha eliminado una gran proporción de finos y partículas pequeñas que estaban inicialmen-

.../...

te presentes en las pastas. Otra razón para explicar la mayor dificultad de las pastas al bisulfito depuradas, para ser refinadas, se encuentra en su mayor contenido de lignina, si las comparamos con las pastas al sulfito neutro. La lignina, concentrada principalmente en la "laminilla media", que es el agente cementante que mantiene unidas unas fibras con otras en la madera, protege a las fibras de la acción mecánica del refino, impidiendo que este progrese en el sentido deseado. Por ello, una pasta con un contenido elevado de lignina se refina más lentamente que una pasta más delignificada.

El comportamiento de estas pastas en el refino mejora - después del blanqueo, tanto en las pastas procedentes de muestras exentas de corteza como en las "con corteza". El tiempo necesario para el refino se reduce especialmente en las pastas al bisulfito, llegando a ser incluso menor que en el caso de pastas sin depurar. Esto se explica por la considerable reducción del contenido de lignina en las pastas como consecuencia del blanqueo. Este, en esencia, es una continuación del proceso de cocción, en el que, mediante la elección de un agente adecuado, que normalmente es un compuesto de cloro, se actúa de una forma más específica sobre la lignina, preservando de degradación el material celulósico. Al eliminarse una gran proporción de la lignina residual en las pastas, como consecuencia del blanqueo, aumenta la proporción de la fracción de hidratos de carbono, fácilmente hidratables, con lo que aumenta la facilidad de refino. A esto se une un aumento en la proporción de finos y partículas fibrosas, generadas también durante el blanqueo, que origina un acortamiento de una parte de las fibras originalmente presentes en la pasta cruda.

3.224. Características mecánicas

En los cuadros nos. 7 a 13 se recogen los resultados obtenidos en la evaluación de las diferentes pastas. Con estos datos se ha efectuado una comparación de muestras similares, con y sin corteza, antes y después de ser depurada y también después de su blanqueo (figuras nos. 8 a 14). Posteriormente, se compararon las pastas de rendimiento 65% obtenidas a partir de muestras pro-

.../...

cedentes del tronco o de ramas (figuras nos. 15-26) y, finalmente se efectuó una comparación de pastas al sulfito neutro de muestras de ramas con las pastas al bisulfito, con y sin corteza, con objeto de determinar la utilidad de ambos procesos con esta materia prima (figuras nos. 27 y 28).

Lo primero que se pone de manifiesto al observar los resultados de la evaluación de las diferentes pastas, es que las características mecánicas de las obtenidas mediante el proceso al sulfito neutro, mejoran notablemente a medida que disminuye el rendimiento. Esto se observa con más claridad en la representación gráfica de la figura nº 7, en la que se han comparado la longitud de rotura y el factor de desgarró de las distintas pastas a un grado de refinó de 30º SR. Este hecho es normal, ya que un rendimiento inferior presupone una delignificación más intensa de la materia prima, lo que permite, durante el refinó, disponer de un mayor número de lugares para el establecimiento de uniones interfibras mediante puentes de H.

Las características mecánicas de las pastas al sulfito neutro de rendimiento 75%, procedentes de ramas, son inferiores a las procedentes del tronco del mismo rendimiento, en el caso de pastas sin depurar (figuras nos. 15 y 16). Esta tónica se mantiene después de depurar las pastas, aunque las características mecánicas de todas ellas aumentan una vez depuradas (figuras nos. 17 y 18), de acuerdo con lo que antes ya se ha indicado.

En pastas procedentes de madera con corteza, del mismo rendimiento, las de las ramas muestran características mecánicas ligeramente superiores a las del tronco, si se exceptúa la resistencia del desgarró (figuras nos. 21 y 22). Después de su depuración, sin embargo, las pastas procedentes de madera del tronco presentan características ligeramente superiores a las procedentes de las ramas (figuras nos. 23 y 24). Esto se debe a que antes de ser depuradas, la proporción de corteza es mayor en las muestras del tronco, lo que hace que su resistencia presente valores por debajo de los correspondientes a las muestras de las ramas, en las que la proporción de corteza es menor. La depuración cen-

.../...

trífuga separa la mayor parte de las partículas que constituyen la parte externa de la corteza, lo que hace que los valores para la resistencia de las pastas depuradas procedentes del tronco sean superiores, aunque sólo ligeramente, a los de las pastas depuradas de las ramas.

Las pastas al sulfito neutro procedentes de madera del tronco sin corteza, de 65% de rendimiento, son más resistentes que las de las ramas del mismo rendimiento, si se exceptúa la resistencia al plegado (figuras nos. 17 y 18). La depuración cambia esta tónica, y sólo la resistencia al desgarró de las pastas procedentes del tronco permanece superior, una vez que las pastas han sido depuradas (figuras nos. 15, 16, 17 y 18). En muestras que contienen corteza, tanto antes como después de la depuración centrífuga, las pastas procedentes de las ramas son claramente superiores a las procedentes del tronco (figuras nos. 21, 22, 23 y 24). El blanqueo tiende a igualar ambos tipos de pastas, que sólo muestran ligeras diferencias una vez que han sido blanqueadas (figuras nos. 19, 20, 25 y 26).

Ha sido, pues, ampliamente demostrado, que las características mecánicas de las pastas procedentes de muestras que contienen corteza son notablemente inferiores a las procedentes de muestras exentas de corteza, cualquiera que sea el nivel de rendimiento alcanzado o el proceso de cocción utilizado. Esto queda, claramente reflejado en las curvas de las figuras nos. 8 a 12, para las pastas semiquímicas al sulfito neutro, y en la de las figuras nos. 13 y 14 para las pastas semiquímicas al bisulfito. Por consiguiente, puede afirmarse que la presencia de corteza en la materia prima original, al menos en la proporción en que se encuentra naturalmente, tenderá a producir pastas con características mecánicas inferiores a las que presentarían las pastas obtenidas a partir de la misma materia prima exenta de corteza.

Se ha puesto de manifiesto, igualmente, que dichas características se elevan apreciablemente, en todos los casos, si se realiza un proceso de depuración centrífuga de las pastas. Los incrementos medios de aumento son superiores en las pastas obteni

.../...

das a partir de muestras de madera con corteza que en las muestras de madera exenta de corteza. Además, y ésto es importante, los valores correspondientes a las pastas depuradas, procedentes de muestras con corteza, son, en algunos casos, superiores a los de las pastas procedentes de muestras exentas de corteza. Este fenómeno es especialmente significativo en el caso de la resistencia al estallido, y menos claro en la resistencia a la tracción.

Al tratar de explicar el motivo de que las pastas procedentes de madera con corteza presenten un incremento en sus características mecánicas superior al de los obtenidos a partir de madera exenta de corteza, mediante una depuración centrífuga, deben tenerse en cuenta dos cosas. En primer lugar, que la depuración - centrífuga elimina "finos" y otras pequeñas partículas procedentes de la parte externa de la corteza, mientras que permanecen en la pasta las fibras de la parte interna de la corteza, de una longitud media superior a la de las fibras de la madera, lo que supone que la longitud media efectiva de fibra en la pasta aumenta. - En segundo lugar, no debe olvidarse que la resistencia al estallido y la resistencia a la tracción están directamente relacionadas con la interacción interfibrilar originada por la formación de enlaces por puentes de H entre fibras contiguas (T-15) (11). El principal factor que condiciona la resistencia a la tracción es el número y tipo de enlaces interfibrilares (T-15). La relación entre la resistencia a la tracción y la superficie relativa de una fibra adherida mediante este tipo de enlaces con fibras contiguas, fue estudiado por NORDMAN (12), quien dedujo que el considerable aumento conseguido en la resistencia de una pasta, mediante el refinado, debía atribuirse, en primer lugar, al "hinchamiento" y plastificación de las fibras, producidos durante el tratamiento mecánico, lo cual, junto con la fibrilación interna de las fibras, conducía al contacto de áreas más extensas entre fibras contiguas. Es decir, aumentaba la densidad de las zonas unidas mediante enlaces por puentes de H en estas partes de las fibras. La longitud de fibra, sin embargo, parece jugar un papel menos importante en la resistencia a la tracción que en la resistencia al estallido. CLARK (11) dedujo que la resistencia a la tracción era proporcional a la raíz cuadrada de la longitud media de fibra, mientras -

.../...

que la resistencia al estallido era proporcional a la longitud media de fibra. Finalmente, VAN DER AKKER (13) sugirió que la contribución, comparativamente pequeña, de la longitud de fibra a la resistencia a la tracción se debía a que la resistencia de un enlace no es proporcional a la longitud del enlace en la posición paralela a la dirección del esfuerzo de tracción, sino que, a partir de un determinado valor límite, se gana poco en resistencia al aumentar la longitud del enlace.

De lo anterior se deduce que la eliminación, por depuración, de una gran parte del material no celulósico presente en la pasta, facilita la adhesión interfibrilar y, por consiguiente, aumentan las características mecánicas de dicha pasta. Los elevados valores obtenidos con pastas procedentes de muestras de madera con corteza, superiores algunas veces a las de las muestras exentas de corteza, como antes se ha visto, deben atribuirse al aumento del área susceptible de unirse mediante enlaces por puentes de H con fibras contiguas, como consecuencia del aumento en la longitud media de fibra. Otro factor que influye sobre los valores de las características mecánicas de las pastas obtenidas a partir de muestras con corteza, después de ser depuradas, es que estas consumen más reactivo durante las primeras etapas de la cocción, por lo que el componente celulósico resulta menos atacado que en las muestras exentas de corteza. El blanqueo elimina una parte de la lignina residual, pero es un proceso menos drástico que la cocción, y, por tanto, la celulosa de las muestras con corteza resulta menos degradada que la de las muestras exentas de corteza.

La influencia de las fibras relativamente largas de la parte interna de la corteza, es muy marcada en la resistencia al desgarró, ya que ésta depende fundamentalmente de la longitud de fibra, y ya se ha visto que ésta aumenta en las pastas procedentes de muestras con corteza, después de ser depuradas. Uno de los efectos del refinó es acortar las fibras, por lo que en las curvas de refinó de todas las pastas se observa, más o menos claramente, una subida en la curva de la resistencia al desgarró, hasta alcanzar un máximo, a partir del cual, decrece de nuevo. La subida inicial se debe a que, en las primera etapas del refinó no -

.../...

se ha empezado a producir el acortamiento de las fibras, y el creciente aumento en la formación de enlaces interfibrilares contribuye al crecimiento de la resistencia al desgarró. Sin embargo, una vez que se generaliza el acortamiento de las fibras, este efecto supera al de formación de enlaces, y la pasta muestra valores decrecientes para su resistencia al desgarró. En las curvas de la figura nº 11 se observa que los valores para el factor de desgarró de las pastas depuradas son superiores a los de las pastas sin depurar, tanto en las pastas de elevado como en las de bajo rendimiento, lo mismo en las muestras del tronco como en las de ramas. Esto se debe, como es lógico, al aumento de la longitud media de fibra producido como consecuencia de la depuración que, como antes se ha visto, elimina una gran proporción de finos y partículas cortas presentes en las pastas sin depurar.

Una característica física de las pastas celulósicas, especialmente interesante en las pastas destinadas a la elaboración de papeles de impresión, es el volumen específico o mano, definido por el volumen ocupado por la unidad de masa. En papeles de impresión, en general, se requiere una mano elevada, es decir, un volumen específico elevado o, lo que es lo mismo, una densidad pequeña. Se observa, en las curvas de la figura nº 8, que las pastas de cualquier tipo, entre las estudiadas en el presente trabajo, presentan un mayor volumen específico antes de ser depuradas. Este hecho viene dado por la presencia, en las pastas sin depurar, de una gran proporción de partículas y pequeñas astillas procedentes de la corteza y de la misma madera que, al interponerse entre fibras contiguas, imposibilita la formación de enlaces interfibrilares o, lo que es lo mismo, dificulta la compactación de las fibras al formar las hojas de ensayo. Por consiguiente, la densidad de estas pastas es pequeña y su inversa, el volumen específico, grande. La disminución del volumen específico vuelve a ponerse de manifiesto al blanquear las pastas ya que entonces, al eliminar una gran parte de la lignina residual presente en las pastas crudas, aumenta la proporción de zonas en la que pueden establecerse uniones interfibrilares, lo que produce una mayor compactación entre las fibras. Esto se traduce en una mayor densidad de las pastas y, por consiguiente, en un menor volumen específico. En cuan-

.../...

to a la comparación entre pastas procedentes del tronco y de ramas, de muestras sin corteza, se observa una superioridad en el volumen específico de las pastas procedentes de ramas, lo que, quizá se deba a una diferente configuración estructural de las fibras "más jóvenes" de las ramas, con relación a las del tronco (figuras nos. 15, 17 y 19). En las pastas obtenidas a partir de muestras con corteza, sin embargo, sucede todo lo contrario, es decir presentan mayor volumen específico las pastas procedentes del tronco, excepto en el caso de las pastas blanqueadas (figuras nos. 21, 23 y 25). Si se observan estas curvas detenidamente, se verá que la diferencia entre los valores del volumen específico del tronco y de ramas, bastante acusada en el caso de pastas sin depurar (figura nº 21), disminuyen hasta obtenerse valores muy similares en el caso de pastas depuradas, y llegar, en el de pastas blanqueadas, a ser superiores las correspondientes a las pastas procedentes de ramas.

3.225. Características ópticas.

El grado de blancura, tanto de las pastas crudas al sulfito neutro como de las al bisulfito es, naturalmente, bajo, aunque la depuración centrífuga lo mejora, como puede observarse en los cuadros nos. 7, 8 y 9. En el caso de las pastas al sulfito neutro, el grado de blancura aumenta apreciablemente a medida que disminuye el rendimiento. Este aumento en el grado de blancura, cuando el rendimiento disminuye desde 75 a 65% es de 12-14 puntos. Las condiciones operatorias utilizadas, más drásticas cuanto menor es el rendimiento, eliminan una mayor proporción del componente no celulósico de las maderas, aumentando la proporción relativa de celulosa y, con ella, el grado de blancura de las pastas. Las partículas oscuras sin lejiar o parcialmente lejiadas, procedentes de la parte externa de la corteza, se eliminan durante la depuración centrífuga, pero la fracción existente de estas partículas es relativamente pequeña, por lo que su eliminación se traduce sólo en un ligero aumento del grado de blancura.

La opacidad parece ser más elevada en las pastas al sulfito neutro de elevado rendimiento que en las de menor rendimien-

.../...

to, así como en las pastas sin depurar comparadas con las depuradas. Esto se debe a que los "finos" y pequeñas partículas, presentes en mayor número en las pastas de elevado rendimiento y en las pastas sin depurar, ocupan los intersticios existentes entre las fibras, haciendo, por consiguiente más opacas las hojas de papel obtenidas con dichas pastas.

3.226. Comparación entre las pastas semiquímicas al sulfito neutro y al bisulfito.

Estas pastas han sido previamente comparadas en lo que concierne a su comportamiento durante el refino.

Las características mecánicas de las pastas semiquímicas al sulfito neutro y al bisulfito, procedentes de muestras de ramas, se han comparado en las figuras nos. 7, 27 y 28.

Las pastas al sulfito neutro muestran valores de las características mecánicas superiores a las de las pastas al bisulfito, tanto antes como después de la depuración centrífuga, así como después del blanqueo. Las diferencias son más acusadas en las pastas procedentes de muestras de madera con corteza. Esto se debe, indudablemente, a que, para el mismo rendimiento, las pastas al bisulfito presentan un contenido de lignina residual superior al de las pastas al sulfito neutro, lo que indica que durante la cocción al bisulfito, se ha eliminado, por degradación, una fracción mayor de hidratos de carbono que son los que, al fin y al cabo, contribuyen a la resistencia de una pasta.

En la figura nº 7, se han comparado estas pastas en lo que se refiere a la longitud de rotura y resistencia al desgarro, para un grado de refino de 30º SR. Las pastas crudas al bisulfito, de 65% de rendimiento, presentan una longitud de rotura muy parecida a la de las pastas crudas al sulfito neutro de 75% de rendimiento. La longitud de rotura de las pastas al sulfito neutro de 65% de rendimiento, es notablemente superior a la de las pastas al bisulfito del mismo rendimiento, tanto en el caso de pastas crudas como en el de pastas blanqueadas.

.../...

El factor de desgarrado de las pastas crudas al bisulfito, de 65% de rendimiento, es comparable al de las pastas crudas al sulfito neutro de 75% de rendimiento, pero después del blanqueo, el factor de desgarrado de las pastas al bisulfito alcanza un valor muy parecido al de las pastas blanqueadas al sulfito neutro de 65% de rendimiento.

3.23. Resumen de los resultados obtenidos

Dentro del propósito general de este trabajo, consistente en encontrar un aprovechamiento racional de la madera de las especies de Quercus más abundantes de nuestro país, se ha realizado un estudio sistemático de los dos procesos semiquímicos más idóneos para estas especies, el proceso al sulfito neutro o NSSC (neutral sulphite semichemical) y el proceso al bisulfito. Puesto que estos procesos eran prácticamente desconocidos en España, esta parte del trabajo se ha realizado en la Universidad del Estado de Nueva York, Syracuse (EE.UU), con gran experiencia en estos nuevos sistemas de pasteado, como lo prueba el que otro de los procesos semiquímicos, el Chemigroundwood o proceso mecano-químico, fue desarrollado por dos investigadores de dicha Universidad, los profesores Libby y O'Neil, con el segundo de los cuales ha trabajado el autor del presente estudio.

Dada la imposibilidad de encontrar en los Estados Unidos madera de Quercus españoles, y que su envío desde España hubiera supuesto una pérdida excesiva de tiempo, se empleó madera de uno de los Quercus americanos, el Quercus rubra o roble rojo americano que, si bien se diferencia algo de los Quercus españoles, no supuso ningún obstáculo al fin propuesto en esta parte del trabajo, que era, como antes se ha indicado, el estudio del proceso. Por lo demás, los Quercus nacionales han sido estudiados posteriormente, el detalle de lo cual constituye el capítulo 3.4 de este trabajo.

Se ha empleado como materia prima en estos ensayos, madera del tronco y de las ramas. Una vez troceada esta madera se lejaron muestras de ella, con y sin corteza, según el proceso se

.../...

miquímico al sulfito neutro, hasta rendimientos de 75 y 65%. Se obtuvieron también pastas semiquímicas al bisulfito sódico, a partir de madera de ramas, con y sin corteza, hasta un rendimiento de 65%.

Las pastas se analizaron químicamente y se determinaron sus características físico-mecánicas y ópticas comparándose los resultados obtenidos, de acuerdo con la materia prima empleada y las condiciones operatorias. Las pastas de 65% de rendimiento se blanquearon mediante una secuencia cloro-álcali-hipoclorito, comparándose luego los resultados obtenidos en la evaluación de dichas pastas. Se compararon también las pastas al sulfito neutro y al bisulfito de 65% de rendimiento, antes y después de su depuración centrífuga, así como después de su blanqueo.

Los resultados obtenidos pueden resumirse en la forma siguiente:

1.- El consumo de reactivo, en las cocciones realizadas hasta un mismo rendimiento fue superior en las muestras exentas de corteza, tanto en el caso de madera del tronco como de ramas. Las muestras de ramas consumieron más reactivo que las del tronco, en el proceso al sulfito neutro al nivel de 75% de rendimiento. Para el nivel de 65% de rendimiento se invirtieron las cosas, consumiendo más reactivo las muestras del tronco.

2.- El tiempo de refino necesario para alcanzar un determinado nivel del grado de refino fue, en cualquiera de los distintos tipos de pastas elaboradas, menor en las muestras que contenían corteza que en las exentas de ella. Sin embargo, en un sentido estricto de lo que es el refino, las fibras de las pastas exentas de corteza estaban realmente más refinadas que las de las pastas con corteza, ya que la presencia de "finos" y partículas de pequeño tamaño, presentes en las pastas procedentes de muestras con corteza, retardan el tiempo de desgote de dichas pastas, con lo que se obtienen valores elevados en la determinación del grado de refino, valores que son erróneos, ya que el grado de refino obtenido no corresponde con el trabajo mecánico que realmente han sufrido las fibras. Por la misma razón, las pastas depuradas requirieron tiem

.../...

pos más prolongados que las pastas sin depurar, para alcanzar un mismo nivel del grado de refino. Estos tiempos de refino disminuyeron apreciablemente con el blanqueo de las pastas, especialmente de las pastas al bisulfito, que llegaron a refinarse en tiempos tan cortos como los requeridos por las pastas sin depurar, e incluso más cortos.

3.- Las características mecánicas de las distintas pastas obtenidas aumentaron al disminuir el rendimiento desde 75 a 65%. Asimismo, las pastas obtenidas a partir de madera con corteza presentaban, antes de ser depuradas, características mecánicas inferiores a las de las pastas procedentes de muestras de madera sin corteza, comparadas a niveles de rendimiento y grado de refino similares. La depuración centrífuga de cualquiera de los tipos de pastas obtenidas se tradujo en un aumento significativo de sus características mecánicas. Los incrementos relativos de dichas características fueron mayores en las muestras que contenían corteza, - las cuales, una vez depuradas, presentaban características muy similares, y en algunos casos superiores a las de las muestras exentas de corteza.

4.- No se han encontrado diferencias significativas entre las características de las pastas procedentes del tronco y las procedentes de ramas, con la excepción de que las primeras presentan, en general, superior resistencia al desgarró. Igualmente, si se comparan muestras que contienen corteza, las procedentes de ramas, con un menor contenido en corteza que las del tronco, muestran mayor resistencia al estallido y a la tracción, antes de ser depuradas.

5.- Mediante el blanqueo de las pastas al sulfito neutro y al bisulfito del 65% de rendimiento, hasta un grado de blancura de 85%, tanto en muestras con corteza como exenta de ella, se consiguió un aumento de las características mecánicas. Las pastas procedentes de muestras con corteza resultaron tan resistentes como las procedentes de muestras exentas de corteza. En el caso de las pastas al sulfito neutro, las resistencias al estallido y a la tracción fueron en realidad superiores.

•••/•••

6.- Si se comparan las pastas al sulfito neutro y las pastas - al bisulfito, ambas de 65% de rendimiento, tanto sin depurar como después de la depuración centrífuga, las primeras fueron superiores a las segundas en todos los casos, y para todas las características mecánicas.

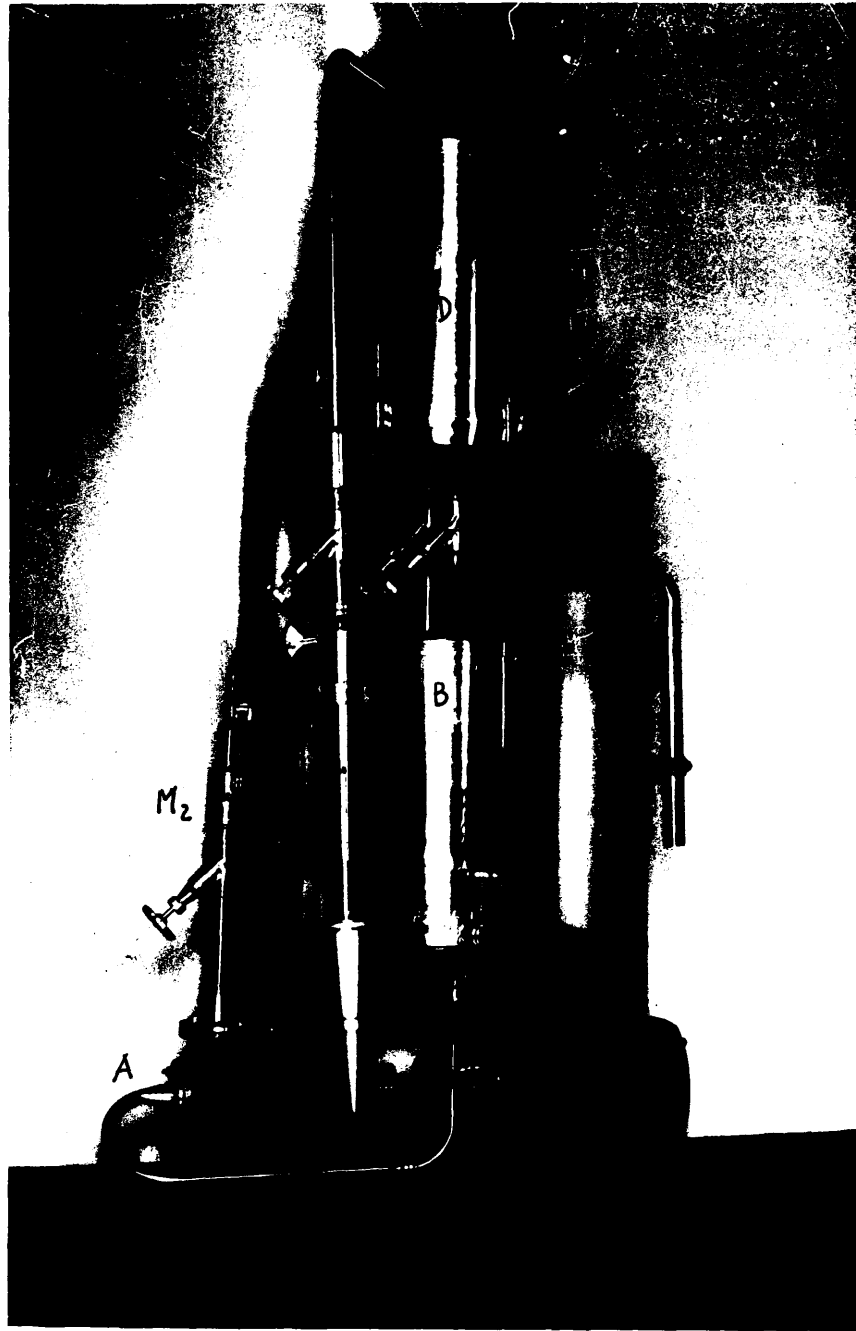
7.- Los rendimientos en pasta de las muestras con corteza fueron inferiores a los de las muestras exentas de ella, para las mismas condiciones operatorias, si estos rendimientos se expresan como porcentaje del peso total de materia prima cargada en el digestor. Pero si se expresan sobre el peso de madera cargado, es decir, sin tener en cuenta la proporción de corteza presente en la materia prima, los rendimientos fueron más elevados en el caso de muestras con corteza. Los valores para el rendimiento de las muestras con corteza fueron un 7% inferiores, aproximadamente, a los de las muestras exentas de corteza, después de la depuración, y - aproximadamente un 5% inferiores, después del blanqueo.

Se ha demostrado, pues, de forma concluyente, que no - existen diferencias apreciables en las condiciones operatorias y en las características mecánicas de pastas obtenidas a partir de madera del tronco o de ramas, del mismo rendimiento. Además, las características mecánicas de las pastas procedentes de muestras - que contienen corteza pueden compararse favorablemente con las de las muestras exentas de corteza, especialmente después de efectuar una depuración centrífuga de ellas, así como después de su blanqueo. Los rendimientos en pasta de las muestras con corteza, resultan algo inferiores a los de las muestras exentas de corteza, si se expresan en relación a la carga total del digestor, pero superiores si se expresan sobre el peso de madera sin corteza utilizado en el digestor.

Si se comparan las pastas semiquímicas al sulfito neutro y al bisulfito del mismo rendimiento, las primeras resultaron ser más resistentes que las segundas. Este es un factor positivo que conviene tener presente al decidir el proceso adecuado de pastado, aunque no puede olvidarse que el consumo de reactivo y el - tiempo de cocción fueron menores en el caso del proceso al bisulfito.

.../...

Como resumen de este trabajo, se ha demostrado la viabilidad de los dos procesos semiquímicos estudiados en el tratamiento de la madera de las especies de Quercus, con vistas a la producción de pastas celulósicas. Con esta materia prima pueden obtenerse tanto pastas de elevado rendimiento, aprovechables, sin blanquear, en la fabricación de distintos tipos de papeles de media y baja calidad y de cartón, como pastas de menor rendimiento, que pueden emplearse, una vez blanqueadas, en una gran variedad de tipos de papeles, especialmente en los de impresión y escritura. La composición fibrosa de estos papeles deberá contener una cierta proporción de pasta química blanqueada de fibra larga, que comunique a dichos papeles las características de resistencia de las que carecen, en general, las pastas de fibra corta, como es el caso de las especies objeto de este estudio. Estas exigencias de fibra larga, no obstante, no han de ser muy rigurosas en el caso de papeles de impresión y escritura, donde los requerimientos de resistencia no son excesivos y donde, por el contrario son muy importantes las características ópticas que, por lo que se ha deducido de este trabajo, son excelentes en las pastas de las especies estudiadas.



Fot. 1.- Dispositivo para la
depuración centrifuga de las pastas con corteza.

Cuadro nº 3.- COMPOSICION QUIMICA DE LAS DIFERENTES MATERIAS PRIMAS FIBROSAS UTILIZADAS.

Muestra	Extracto en alcohol-benceno	Holocelulosa	Lignina	Pentosanos
Madera del tronco	5,30	73,90	18,81	22,15
Madera de ramas	4,05	74,00	18,35	21,95
Corteza del tronco	9,77	66,30	29,55	15,82
Corteza de ramas	10,81	66,82	26,77	15,50

Cuadro nº 5.- COMPOSICION QUIMICA DE LAS DIFERENTES PASTAS

Muestra	Extracto en alcohol-benceno	Holocelulosa	Lignina	Pentosanos
9.- Sulfito neutro. Tronco sin corteza. Rendimiento: 75%	4,08	77,70	16,47	11,20
10.- Sulfito neutro. Ramas sin corteza. Rendimiento: 75%	2,81	77,40	14,40	11,21
11.- Sulfito neutro. Tronco con corteza. Rendimiento: 75%	2,91	74,20	17,47	18,62
12.- Sulfito neutro. Ramas con corteza. Rendimiento: 75%	2,46	76,25	16,60	18,25
18.- Sulfito neutro. Tronco sin corteza. Rendimiento: 65%	2,32	92,21	7,34	16,20
19.- Sulfito neutro. Tronco con corteza. Rendimiento: 65%	1,42	90,75	7,78	16,75
24.- Sulfito neutro. Ramas sin corteza. Rendimiento: 65%	0,89	90,50	8,22	17,45
25.- Sulfito neutro. Ramas con corteza. Rendimiento: 65%	1,31	89,35	8,60	16,95
.- Bisulfito. Ramas sin corteza. Rendimiento: 65%	1,08	85,00	11,63	-
30.- Bisulfito. Ramas con corteza. Rendimiento: 65%	1,62	82,65	12,23	-

Cuadro nº 4.- LEJIADO DE MADERA DE QUERCUS RUBRA (ROBLE ROJO AMERICANO) POR LOS PROCESOS SEMIQUÍMICOS AL SULFITO NEUTRO (NSSC) Y AL BISULFITO

Condiciones operatorias y resultados

COCCION Nº.	MATERIA PRIMA	LEJIA BLANCA (1)				TIEMPO HASTA TEMP. MAX.	TEMPERATURA MAXIMA ° C	TIEMPO A TEMP. MAX.	pH		LEJIA NEGRA		RENDIMIENTO % (2)
		Na ₂ SO ₃		NaHCO ₃					Na ₂ SO ₃ PRESENTE	Na ₂ SO ₃ CONSUMIDO			
		g/l	% (2)	g/l	% (2)	hr:min		hr:min	inicial	final	g/l	% (2)	
COCCIONES AL SULFITO NEUTRO DE ELEVADO RENDIMIENTO (7%)													
1	TRONCO	26,66	10,00	25,33	9,50	2:00	170	0:30	8,55	4,50	14,00	4,75	75,0
3	TRONCO	20,00	7,50	19,25	7,22	1:00	170	0:30	8,50	5,05	4,94	5,65	74,0
6	TRONCO	16,00	6,00	15,20	5,70	1:00	170	0:30	8,40	5,65	12,00	1,50	78,7
7	TRONCO CON CORTEZA	16,00	6,00	15,20	5,70	1:00	170	0:30	8,70	6,50	8,07	2,98	75,1
8	TRONCO CON CORTEZA	13,30	5,00	12,65	4,75	1:00	170	0:30	8,90	6,20	3,33	3,75	74,3
9	TRONCO	16,00	6,00	25,33	9,50	1:00	170	0:30	8,40	7,70	4,91	4,15	75,7
10	RAMAS	16,00	6,00	25,33	9,50	1:00	170	0:30	8,53	7,85	4,26	4,40	76,5
11	TRONCO CON CORTEZA	16,00	6,00	25,33	9,50	1:00	170	0:30	8,50	8,20	7,34	3,22	74,9
12	TRONCO CON CORTEZA	16,00	6,00	25,33	9,50	1:00	170	0:30	8,30	7,80	6,76	3,46	75,9
COCCIONES AL SULFITO NEUTRO DE BAJO RENDIMIENTO (6%)													
17	TRONCO	53,33	20,00	18,66	7,50	1:00	170	3:00	8,60	8,40	19,20	12,80	66,7
18	TRONCO	53,33	20,00	18,66	7,50	2:00	170	4:00	8,60	8,35	15,86	14,05	65,3
19	TRONCO CON CORTEZA	53,33	20,00	18,66	7,50	2:00	170	3:30	8,65	8,35	16,11	13,95	64,6
20	RAMAS	53,33	20,00	18,66	7,50	2:00	170	4:15	8,70	8,60	12,08	15,45	62,1
21	RAMAS CON CORTEZA	53,33	20,00	18,66	7,50	2:00	170	3:45	8,60	8,45	12,32	15,36	60,2
22	RAMAS	53,33	20,00	18,66	7,50	2:00	170	3:45	8,65	8,40	14,25	14,65	63,0
23	RAMAS CON CORTEZA	53,33	20,00	18,66	7,50	2:00	170	3:15	8,70	8,50	14,87	14,40	61,2
24	RAMAS	53,33	20,00	18,66	7,50	2:00	170	3:00	8,65	8,45	16,45	13,83	64,4
25	RAMAS CON CORTEZA	53,33	20,00	18,66	7,50	2:00	170	2:30	8,60	8,45	16,60	13,75	63,6
COCCIONES AL BISULFITO (RENDIMIENTO 6%)													
26	RAMAS	58,00	21,75	-	-	2:00	165	1:45	4,45	3,50	11,65	17,40	53,4
27	RAMAS	48,40	18,35	-	-	2:00	165	1:30	4,50	3,60	7,72	15,25	55,2
28	RAMAS	38,80	14,55	-	-	2:00	165	0:50	4,50	3,60	9,95	10,82	60,5
29	RAMAS	32,30	12,12	-	-	2:00	165	0:30	4,60	3,48	9,55	8,54	66,5
30	RAMAS CON CORTEZA	32,30	12,12	-	-	2:00	165	0:20	4,55	3,62	10,47	8,15	66,4

(1) - Producto químico empleado en las cocciones al bisulfito: NaHSO₃, expresado en Na₂SO₃

(2) - Referido a madera al seco absoluto.

Hidromódulo: 3,75/1

Contenido de corteza:

Muestras del tronco: 23,4%

Muestras de ramas: 13,9%

Cuadro nº 6.- BLANQUEO DE LAS PASTAS AL SULFITO NEUTRO Y AL BISULFITO

MUESTRA	Cl ₂ T _{ptel} (2)	Cl ₂ Primera etapa (2)	ClO ₂ Tercera etapa (3)	GRADO DE BLANQUEO		RENDIMIENTO				
	%	%	%	Inicial	Final	(1)	(5)	(4)	(5)	(5)
18 Tronco	17.00	14.45	2.55	36.65	85.10	65.30	65.30	76.25	46.75	
19 Tronco con corteza	17.35	14.90	2.45	34.62	86.66	64.60	84.50	76.50	42.35	
24 Ramas	17.50	15.10	2.40	39.65	85.30	64.40	64.40	74.65	45.75	
25 Ramas con corteza	18.00	15.53	2.47	35.90	84.62	63.60	78.50	74.50	40.65	
29 Ramas	21.50	14.62	6.88	37.45	84.35	66.50	66.50	71.10	43.50	
30 Ramas con corteza	22.00	14.80	7.20	35.90	83.60	66.40	82.50	70.00	38.10	

(1) Referido a materia prima cargada en el hervidor al seco absoluto.

(2) Referido a pasta al seco absoluto.

(3) Como cloro disponible, referido a pasta al seco absoluto.

(4) Referido a pasta cruda depurada, al seco absoluto.

(5) Referido a madera al seco absoluto.

Cuadro nº 7.- CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFITO NEUTRO, CRUDAS, SIN DEPURAR.

Muestra	Tiempo de refino, min	Grado de refino	Grasaje g/m ²	Espesor mm	Volumen específico cm ³ /g	Densidad g/cm ³	Resistencia al estallido, kg/cm ²	Factor de estallido	Resistencia al desgarro (7%)	Factor de desgarro	Resistencia a la tracción, kg	Longitud de roba, m	Alargamiento, %	Resistencia al pliegado, dobles pliegos	Grado de blancura	Opacidad		
																Elirepso	Tappi	
9	15	14,5	50,60	0,136	2,62	0,382	0,22	4,30	21,05	41,80	1,65	2,175	0,50	-	23,48	-	97,00	
	30	18	47,70	0,113	2,36	0,424	0,49	10,30	24,90	52,00	2,30	3,200	1,00	-	23,98	-	97,30	
	45	23	50,25	0,117	2,32	0,431	0,85	16,90	27,00	54,00	3,30	4,400	1,30	-	24,36	-	98,10	
	60	32	50,90	0,116	2,26	0,442	1,04	20,40	29,00	57,00	3,94	5,130	1,75	-	24,36	-	98,50	
	75	42	50,00	0,106	2,12	0,470	1,30	26,00	27,40	54,50	4,44	5,850	1,94	-	24,46	-	98,50	
	90	54	53,20	0,109	2,05	0,487	1,68	31,60	28,00	52,75	5,21	6,530	2,10	-	24,34	-	99,20	
	15	17,5	55,00	0,152	2,76	0,362	0,40	7,20	21,75	39,50	3,90	2,22	2,685	0,94	-	26,65	-	98,20
	30	23	53,15	0,130	2,45	0,407	0,75	14,00	26,20	49,25	3,12	3,925	1,55	-	26,90	-	99,00	
	45	32	59,50	0,131	2,20	0,455	1,13	19,00	30,00	50,50	4,40	4,920	2,00	-	26,70	-	97,60	
	60	43	52,00	0,128	2,46	0,406	1,14	21,90	25,05	48,00	4,03	5,140	2,20	-	27,47	-	98,50	
10	75	52	55,00	0,114	2,07	0,482	1,51	27,50	25,50	46,40	4,97	6,030	1,80	-	26,28	-	98,50	
	90	63	52,40	0,112	2,45	0,465	1,55	29,50	23,90	45,50	5,21	6,625	2,41	-	25,13	-	99,00	
	15	17	54,80	0,194	3,55	0,282	0,23	4,30	15,40	28,20	1,20	1,450	1,15	-	21,74	-	98,00	
	30	21	61,30	0,192	3,15	0,317	0,33	5,40	16,80	27,50	1,52	1,650	1,20	-	22,10	-	97,70	
	45	29	59,00	0,210	3,55	0,282	0,56	9,50	25,80	43,60	2,41	2,715	1,50	-	22,39	-	97,10	
	60	37	49,50	0,174	3,52	0,204	0,63	12,60	22,25	45,00	2,52	3,400	1,90	-	22,08	-	98,10	
	75	52	60,00	0,205	3,41	0,293	0,94	15,60	27,45	45,75	3,43	3,800	1,95	-	22,35	-	99,00	
	90	64	58,50	0,194	3,32	0,301	0,99	16,90	28,00	48,00	3,32	3,775	1,81	-	21,76	-	99,00	
	15	19,5	57,00	0,188	3,30	0,303	0,32	5,60	20,10	35,25	1,58	1,845	1,20	-	24,82	-	98,00	
	30	26,5	57,00	0,190	3,34	0,300	0,53	9,10	21,40	37,50	2,28	2,655	1,45	-	25,18	-	98,60	
11	45	35	61,50	0,197	3,20	0,313	0,85	13,70	26,50	43,00	3,17	3,440	1,85	-	25,51	-	99,90	
	60	44	49,00	0,166	3,34	0,300	0,75	15,30	20,50	41,90	2,66	3,625	1,62	-	25,18	-	98,30	
	75	63	60,30	0,194	3,22	0,311	1,01	16,90	25,00	41,50	3,87	4,300	1,95	-	25,43	-	99,20	
	0	15	59,00	0,156	2,65	0,377	0,33	5,56	29,75	50,40	1,71	1,995	1,37	1	36,34	90,20	99,75	
	15	21	55,60	0,122	2,20	0,454	1,02	18,20	40,75	73,25	3,99	4,775	2,07	6	36,52	89,95	95,25	
	30	29,5	56,15	0,110	1,96	0,511	1,70	30,41	44,75	79,60	5,51	6,545	2,72	30	36,02	89,10	94,15	
	45	45,5	56,90	0,102	1,78	0,561	2,30	40,65	42,40	74,50	6,76	7,930	3,07	194	34,69	89,25	93,90	
	60	61	53,65	0,089	1,67	0,600	2,59	48,15	36,80	68,50	7,05	8,745	3,10	353	33,00	83,75	92,45	
	15	18	57,05	0,174	3,60	0,278	0,45	7,80	22,55	39,40	2,26	2,630	1,30	1	34,40	89,60	95,45	
	25	25	58,95	0,198	3,37	0,297	0,61	10,90	28,20	47,95	3,17	3,580	2,24	2	35,14	91,50	96,05	
12	45	38,5	55,70	0,177	3,17	0,315	0,86	15,55	42,85	62,00	4,285	4,285	2,65	6	34,84	90,00	95,25	
	60	56	57,00	0,152	2,69	0,372	1,45	25,41	33,60	59,00	4,75	5,550	3,40	33	30,69	87,50	93,20	
	0	27	57,45	0,128	2,25	0,446	0,95	17,60	41,25	71,75	3,86	4,470	2,15	14	39,67	89,05	94,00	
	15	42,5	58,10	0,109	1,94	0,515	2,15	36,90	42,70	73,50	6,17	7,075	3,20	196	38,02	81,25	86,00	
	30	60	57,60	0,098	1,73	0,577	2,68	46,50	37,10	64,30	7,28	8,405	3,71	358	36,34	85,00	93,00	
	0	13	54,40	0,180	3,32	0,301	0,26	4,85	-	-	1,55	1,995	0,50	0	35,90	87,60	94,50	
	15	19	57,10	0,158	2,75	0,364	0,72	12,70	27,40	52,60	2,74	3,190	1,00	2	35,65	90,25	95,75	
	30	28,5	58,90	0,152	2,61	0,393	0,93	20,85	35,20	59,75	4,18	5,175	1,50	15	35,16	91,00	96,00	
	45	30,5	57,55	0,147	2,55	0,392	1,47	25,50	34,40	59,80	5,05	5,840	2,10	26	34,41	89,75	93,60	
	60	52	58,15	0,148	2,56	0,391	1,80	30,00	34,80	59,70	5,61	6,425	2,50	44	32,27	86,50	95,45	

COCCIONES DE ELAVADO RENDIMIENTO (7%)

COCCIONES DE BAJO RENDIMIENTO (6%)

Cuadro nº 8.- CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTAS SECUNDARIAS AL SULFATO SODIO, CENizas, DEPRIMIDAS

Muestra	Tiempo de refino, min	Grado de refino, n SR	Gramaje g/m ²	Espesor mm	Volumen específico cm ³ /g	Densidad g/cm ³	Resistencia al estallido, kg/cm ²	Factor de estallido	Resistencia al desgarramiento g	Factor de desgarramiento	Resistencia a la tracción, kg	Longitud de fibra, m	Alarga miento, %	Resistencia al pliegado, dobles pliegos	Grado de blancura, Eirpho.	Opacidad, Tappi Printing
COCCIONES DE SUIVADO RESUMIDAS (79%)																
9	15	15	61,30	0,145	2,50	0,400	0,54	0,90	36,60	60,00	2,77	3,015	1,25	-	24,38	98,20
	45	21	57,90	0,120	2,04	0,490	1,22	20,75	41,75	72,00	4,44	5,090	1,75	-	25,64	98,50
	60	26,5	54,00	0,106	1,97	0,507	1,42	26,55	38,50	71,50	4,83	5,925	2,15	-	25,28	98,50
	75	32,5	56,40	0,104	1,86	0,536	1,69	29,00	40,75	72,00	5,56	6,550	2,68	-	24,61	98,50
	90	42,5	58,00	0,102	1,79	0,558	2,22	30,50	39,50	67,50	6,73	7,700	3,06	-	24,68	99,00
	105	52	62,00	0,108	1,73	0,578	3,65	42,40	40,00	64,75	7,56	8,100	3,06	-	24,90	98,00
	15	16	61,00	0,134	2,17	0,460	0,75	12,30	37,00	60,50	6,90	3,455	3,16	-	26,20	99,00
	45	22	59,20	0,129	2,16	0,461	1,14	19,40	36,25	61,75	4,08	4,600	2,00	-	27,65	89,20
	60	28,5	59,70	0,123	2,05	0,487	1,58	25,20	37,75	61,20	5,04	5,620	2,18	-	27,96	99,00
	75	38	57,20	0,111	1,94	0,515	1,94	34,00	36,25	63,50	5,42	6,325	2,56	-	27,88	99,00
90	46	59,30	0,110	1,84	0,542	2,42	41,70	36,25	61,00	6,06	6,800	2,43	-	27,61	99,00	
105	57	58,80	0,104	1,77	0,565	2,75	45,80	36,00	61,00	6,85	7,730	3,65	-	27,56	99,70	
15	16	60,20	0,176	2,21	0,344	0,36	6,00	24,75	41,10	2,07	2,300	2,35	-	23,77	98,60	
45	20,5	57,70	0,151	2,60	0,385	0,88	15,20	34,75	60,00	3,33	3,750	2,90	-	24,41	99,00	
60	25,5	55,00	0,144	2,60	0,385	1,22	22,00	35,10	64,00	4,05	4,900	3,00	-	24,53	99,00	
75	36	58,70	0,142	2,38	0,420	1,64	28,00	42,00	71,50	5,24	5,940	3,00	-	24,48	98,90	
90	45	61,00	0,138	2,25	0,444	2,04	33,50	40,20	66,00	5,73	6,250	2,90	-	24,13	98,10	
105	56	58,50	0,126	2,14	0,466	2,31	39,40	36,70	62,50	5,87	6,675	2,83	-	23,78	-	
15	16,5	56,00	0,164	2,22	0,342	0,32	5,70	22,50	40,25	2,22	2,640	2,40	-	26,60	98,50	
30	22	55,30	0,143	2,58	0,387	0,83	14,90	28,50	51,40	3,28	3,950	2,75	-	27,03	97,80	
45	27,5	56,60	0,135	2,30	0,434	1,14	19,50	33,00	56,50	3,99	4,525	2,65	-	27,10	98,90	
60	35	55,00	0,120	2,16	0,483	1,43	25,90	33,00	60,00	4,40	5,700	2,85	-	27,17	99,10	
75	45,5	46,50	0,096	2,06	0,485	1,45	31,20	26,20	56,40	4,41	6,325	3,25	-	27,11	98,30	
90	61	58,70	0,112	1,90	0,562	2,36	40,50	35,50	60,20	6,69	7,575	3,75	-	26,47	99,00	
COCCIONES DE BAJO RESUMIDO (6%)																
18	0	14	57,70	0,140	2,44	0,410	0,45	7,85	31,65	55,30	2,61	3,040	1,18	1	36,11	88,80
	15	19,5	54,65	0,118	2,15	0,465	1,18	21,45	44,60	81,75	4,59	5,345	2,05	8	35,70	92,75
	30	30,5	58,50	0,103	1,72	0,571	2,26	38,85	48,50	83,00	6,42	7,315	3,20	86	34,88	88,50
	45	44	58,75	0,097	1,65	0,605	2,96	50,60	46,45	79,00	7,63	8,660	3,06	266	33,62	87,25
	60	67	59,50	0,091	1,53	0,652	3,30	55,10	41,60	70,00	8,50	9,525	3,05	606	31,15	85,25
	0	0	58,65	0,158	2,69	0,371	0,20	3,40	21,40	36,30	3,30	1,295	0,75	0	34,55	95,50
	30	22,5	60,60	0,110	2,00	0,500	1,97	27,95	52,00	85,75	5,46	6,000	2,00	24	35,04	94,50
	45	36	60,40	0,103	1,82	0,550	3,14	44,45	52,15	86,45	7,37	8,125	3,00	205	34,15	89,25
	60	54,5	58,85	0,099	1,68	0,595	3,30	56,60	45,30	78,00	8,64	9,000	3,10	453	32,07	85,30
	0	0	63,50	0,141	2,25	0,444	1,13	17,75	46,80	73,70	4,04	4,240	1,75	11	41,47	91,20
15	26,5	58,85	0,103	1,77	0,564	2,55	43,25	45,50	77,25	6,51	7,400	2,85	127	40,76	88,80	
30	44	58,85	0,093	1,60	0,624	3,40	57,75	41,40	70,45	8,22	9,370	3,35	467	36,50	82,75	
45	64	59,25	0,084	1,45	0,689	3,69	68,00	37,20	62,75	9,21	10,350	3,45	904	34,40	66,60	
0	0	53,90	0,156	2,90	0,345	-	-	-	22,25	41,25	1,55	1,920	0,50	0	37,15	90,45
15	18,5	58,60	0,133	2,28	0,439	1,14	21,15	46,95	80,05	4,23	4,800	0,75	7	37,75	88,60	
30	28,5	70,00	0,131	1,88	0,531	2,73	36,90	67,25	96,00	7,41	7,050	1,85	95	36,85	90,45	
45	38,5	52,35	0,088	1,69	0,591	2,86	54,80	44,00	84,15	7,41	9,450	2,15	330	35,15	86,05	
60	73	60,00	0,089	1,48	0,675	3,63	60,35	46,10	77,00	9,30	10,300	3,00	990	31,65	82,15	

Cuadro nº 9.- CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTAS SECUNDARIAS AL HENDIPEZO, ONDAS (NÚMERO. 656)

Muestra Nº.	Tiempo de refino, años	Grado de refino e SR	Ornaje g/m ²	Espesor mm	Volumen de papel m ³ /g	Densidad g/cm ³	Resistencia al estallido, kg/cm ²	Factor de estallido	Resistencia al dagaño g	Factor de dagaño	Resistencia a la tracción kg	Longitud de fibra m	Alargamiento % %	Resistencia al plegado		Grado de blancura	Opacidad	
														dobles pliegues				Mirepho.
SILVEX IMPRESAR																		
29	0	14,5	60,20	0,186	3,08	0,324	0,18	3,10	15,20	25,20	1,12	1,235	-	0	38,18	95,00	97,75	
	15	19,5	50,00	0,160	2,75	0,263	0,25	9,40	25,60	44,10	2,76	3,175	0,55	1	30,65	96,40	98,50	
	30	29,5	59,90	0,142	2,35	0,425	1,00	6,70	31,70	53,00	3,77	4,195	0,75	4	38,51	96,50	98,29	
	45	46	55,30	0,121	2,19	0,456	1,28	29,10	32,30	59,30	4,71	5,680	1,35	17	38,13	96,00	98,05	
	60	62,5	56,85	0,113	2,00	0,500	1,60	28,10	30,40	53,50	5,45	6,400	1,53	52	36,84	96,15	98,05	
	0	14	55,50	0,200	3,60	0,277	-	-	9,95	17,20	17,20	0,65	780	-	0	35,45	93,00	97,00
	15	18,5	57,55	0,191	3,32	0,301	0,19	3,36	15,05	26,20	1,30	1,30	1,505	-	0	35,71	95,00	96,00
	30	23,5	53,45	0,175	3,28	0,305	0,33	6,32	17,90	33,30	1,65	2,060	2,060	0,45	0	35,73	94,75	97,85
	45	31,5	54,95	0,168	3,05	0,328	0,50	9,05	21,60	39,40	2,46	2,875	2,875	0,75	1	35,56	95,50	98,25
	60	39,5	52,45	0,159	3,04	0,329	0,57	11,45	24,00	45,50	2,82	3,585	3,585	1,10	2	35,83	95,25	98,00
75	52	52,75	0,157	2,99	0,334	0,73	13,85	22,40	42,50	3,12	3,950	3,950	-	4	35,77	94,50	96,50	
DEPTRAMS																		
29	15	16	59,50	0,147	2,47	0,405	0,46	7,63	26,22	44,05	2,56	2,875	0,90	1	37,20	95,50	98,00	
	45	22	58,15	0,122	2,10	0,473	1,12	19,05	34,40	65,00	3,79	4,330	1,45	5	37,35	95,40	97,60	
	60	26	56,00	0,111	1,90	0,505	1,40	24,90	37,90	67,60	4,58	5,480	1,72	9	37,30	94,60	97,75	
	75	34	55,40	0,103	1,87	0,535	1,78	38,00	38,25	69,00	5,27	6,350	2,00	23	37,45	94,50	97,50	
	100	45,5	54,90	0,095	1,73	0,577	2,07	37,80	37,15	67,55	6,33	7,695	2,40	77	37,45	94,60	97,70	
	15	15	61,25	0,176	2,89	0,345	0,25	4,02	16,95	22,62	1,86	1,155	0,45	0	35,65	95,00	98,00	
	45	17,5	59,60	0,151	2,53	0,395	0,56	9,42	27,00	45,20	2,73	3,050	0,92	1	36,40	95,50	97,80	
	85	26,5	56,60	0,123	2,16	0,462	1,25	22,00	37,20	66,75	3,87	4,590	1,30	7	36,10	96,50	99,60	
	115	43	53,80	0,103	1,92	0,520	1,85	34,20	36,95	68,75	5,14	6,355	2,00	18	35,75	95,25	96,90	
	135	57	52,80	0,094	1,79	0,557	2,11	39,90	35,80	67,80	5,94	7,500	2,25	83	35,90	95,00	96,00	

Cuadro nº 10.- CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTAS BLANQUEADAS DE BAJO RENDIMIENTO

N.º	Tiempo de refino, min.	Grado de refino, % SR	Granaje g/d ²	Espesor mm	Volumen específico cm ³ /g	Densidad g/cm ³	Resistencia al estallido, kg/cm ²	Factor de estallido	Resistencia al desgarro g	Factor de desgarro	Resistencia a la tracción, kg	Longitud de fibra, μ	Alargamiento, %	Resistencia al pliegado, dobles pliegos	Grado de blancura	Opacidad	
																Tappi	Prattling
PASTAS AL SULFITO NEGRO																	
18	0	15,5	70,00	0,122	1,74	0,580	1,59	31,75	50,80	90,00	5,20	5.650	2,13	40	83,10	78,25	79,00
	15	24	57,45	0,086	1,50	0,665	2,77	56,00	36,20	99,10	7,20	8.900	3,69	190	79,42	68,05	71,15
	30	51,5	69,55	0,089	1,28	0,781	3,00	76,50	35,90	83,25	10,23	10.900	3,57	840	74,78	67,70	72,05
19	0	13	59,00	0,119	2,01	0,497	0,88	14,85	52,50	89,00	3,69	4.170	1,50	3	86,66	74,60	75,45
	15	16,5	63,90	0,109	1,76	0,567	2,96	46,80	63,00	99,10	7,51	7.880	3,25	87	84,42	72,70	74,25
	30	27,5	59,45	0,088	1,48	0,675	4,00	67,25	52,00	82,50	9,26	10.400	3,75	653	81,56	69,75	69,05
24	0	59	61,90	0,081	1,30	0,57	4,90	79,20	47,00	76,25	10,52	11.100	3,84	1010	75,86	60,75	65,30
	15	17	66,60	0,123	1,85	0,540	2,05	30,70	64,00	97,00	5,59	5.590	3,25	23	85,30	78,50	79,55
	30	35	61,70	0,095	1,57	0,637	4,10	65,50	55,25	89,50	9,39	10.150	4,63	527	80,87	72,76	75,30
25	0	58	60,65	0,085	1,41	0,709	4,60	75,65	43,90	71,75	9,92	10.900	4,80	952	76,21	68,25	73,25
	15	14,5	59,95	0,114	1,90	0,526	1,53	25,65	53,90	89,25	4,76	5.290	2,67	11	84,62	73,75	75,60
	30	21,5	62,30	0,108	1,78	0,582	3,28	52,75	68,00	109,00	8,11	8.660	3,83	139	83,48	74,60	76,60
29	0	58	64,00	0,096	1,53	0,654	4,40	69,00	58,90	91,25	9,85	10.250	4,22	585	82,18	70,80	73,65
	15	58	58,90	0,084	1,43	0,700	4,73	80,25	50,25	85,25	10,45	11.825	4,83	787	78,46	64,85	69,25
	30	58	58,90	0,084	1,43	0,700	4,73	80,25	50,25	85,25	10,45	11.825	4,83	787	78,46	64,85	69,25
PASTAS AL BLENFITO																	
29	0	17	53,60	0,106	1,98	0,505	0,85	15,90	41,45	77,25	2,92	3.630	1,85	5	84,05	74,10	75,00
	15	22,5	54,30	0,099	1,71	0,585	2,16	39,95	49,00	90,25	5,17	6.350	2,50	45	82,90	73,00	74,75
	30	33,5	53,85	0,086	1,59	0,630	3,00	55,90	49,00	91,00	6,76	8.395	2,75	232	80,80	70,50	73,00
30	0	16,5	56,74	0,123	2,10	0,476	0,92	16,15	37,25	65,55	3,23	3.790	1,45	6	82,60	74,50	75,90
	15	23	57,90	0,101	1,76	0,567	2,12	36,95	52,75	91,60	5,65	6.550	3,10	48	80,85	73,90	75,90
	30	32,5	56,65	0,092	1,63	0,612	3,20	56,45	53,25	93,60	6,83	8.025	3,25	250	79,50	72,50	75,00
30	0	46	52,55	0,083	1,58	0,630	3,40	64,59	46,60	88,90	7,32	9.300	4,10	577	77,50	60,80	72,25

Ícuadro nº 11.- CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFITO NEUTRO, CRUDAS, DE ELEVADO RENDIMIENTO

(Obtenidas por interpolación de las curvas de refinado)

Muestra N.º	Grado de refinado º SR	SIN-DEPURAR				DEPURADAS			
		Volumen específico cm ³ /g	Factor de estallido	Factor de desgarró.	Longitud de rotura m	Volumen específico cm ³ /g	Factor de estallido	Factor de desgarró.	Longitud de rotura m
9	15	2,55	6,70	45,70	2,550	2,40	10,75	65,50	3,200
	20	2,35	12,30	53,10	3,700	2,10	18,50	72,00	4,700
	25	2,25	18,00	55,70	4,600	1,95	25,50	72,70	5,750
	30	2,17	20,40	57,00	5,130	1,85	30,50	71,50	6,650
	40	2,12	26,20	55,60	5,900	1,77	36,00	68,50	7,400
	50	2,07	30,10	53,60	6,400	1,75	40,20	64,50	8,025
10	65	2,05	32,00	50,00	6,600	1,72	42,00	61,80	8,350
	15	2,95	4,85	34,00	2,000	2,18	11,70	60,00	3,100
	20	2,67	10,00	43,55	3,300	2,06	19,30	63,50	4,300
	25	2,37	15,00	50,20	4,250	1,98	26,20	64,30	5,200
	30	2,20	19,05	50,50	4,950	1,90	32,00	64,00	6,025
	40	2,12	23,25	48,70	5,600	1,85	37,10	62,70	6,700
11	50	2,05	26,80	46,50	6,030	1,80	41,50	60,00	7,350
	65	2,04	38,50	45,00	6,320	1,77	43,00	57,70	7,600
	15	3,61	1,00	25,00	900	2,92	6,00	41,00	2,230
	20	3,52	4,65	34,50	1,500	2,67	14,00	59,00	3,520
	25	3,50	7,50	40,80	2,250	2,50	21,10	65,50	4,550
	30	3,45	10,85	44,10	2,875	2,37	26,90	69,60	5,425
12	40	3,41	13,40	46,00	3,470	2,25	32,00	70,00	6,100
	50	3,39	15,50	46,80	3,800	2,16	36,90	63,70	6,700
	65	3,36	16,60	47,00	4,120	2,10	39,30	58,00	7,000
	15	3,44	2,60	29,80	1,200	2,92	3,20	34,00	2,075
	20	3,37	5,90	35,00	2,000	2,60	11,20	48,30	3,400
	25	3,11	9,00	38,50	2,625	2,30	18,00	55,00	4,475
12	30	3,26	12,00	41,50	3,150	2,19	24,00	59,00	5,300
	40	3,21	14,50	42,60	3,700	2,06	29,50	59,10	5,935
	50	3,17	16,50	42,20	4,100	2,00	34,80	54,00	6,500
	65	3,16	17,30	41,50	4,200	1,90	37,20	50,00	6,800

Cuadro nº 12.- CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTAS AL SULFATO MENTRO, CRIÑAS Y BLANQUEADAS, DE BAJO RENDIMIENTO
(Obtenidas por interpolación de las curvas de refino)

Muestra Nº.	S I N D E P U R A R						D E P U R A D A S						P A S T A S B L A N Q U E A D A S							
	Grado de refino º SR	Volumen sg pesífico cm ³ /g	Factor de estallido	Longitud de fibra	Resistencia al pliegado dobles pliegues	Volumen sg pesífico cm ³ /g	Factor de estallido	Factor de degarro.	Longitud de fibra	Resistencia al pliegado dobles pliegues	Volumen sg pesífico cm ³ /g	Factor de estallido	Factor de degarro.	Longitud de fibra	Resistencia al pliegado dobles pliegues	Volumen sg pesífico cm ³ /g	Factor de estallido	Factor de degarro.	Longitud de fibra	Resistencia al pliegado dobles pliegues
18	15	2,58	7,00	2,350	1	2,39	10,50	66,50	3,650	2	1,76	30,00	89,50	5,460	35	1,76	30,00	89,50	5,460	35
	20	2,29	17,00	4,340	3	2,12	21,75	82,00	5,325	8	1,60	45,10	96,95	7,125	105	1,60	45,10	96,95	7,125	105
	25	2,07	25,50	5,725	6	1,90	31,75	86,00	6,650	36	1,47	50,77	99,00	9,150	215	1,47	50,77	99,00	9,150	215
	30	1,92	33,00	6,750	10	1,75	40,00	84,00	7,625	104	1,31	60,51	97,05	10,000	390	1,31	60,51	97,05	10,000	390
	40	1,79	39,00	7,600	53	1,63	47,00	80,00	8,400	210	1,28	76,50	90,75	10,550	610	1,28	76,50	90,75	10,550	610
	50	1,70	44,25	8,325	220	1,57	52,50	75,50	9,025	375	1,26	79,00	83,10	10,900	840	1,26	79,00	83,10	10,900	840
19	15	3,75	3,00	1,700	0	2,28	11,75	62,00	3,400	3	1,85	38,25	97,00	6,850	55	1,85	38,25	97,00	6,850	55
	20	3,55	8,25	2,750	1	2,07	22,75	82,50	5,200	15	1,67	54,25	100,50	8,050	160	1,67	54,25	100,50	8,050	160
	25	3,27	12,75	3,575	2	1,93	32,25	87,75	6,530	48	1,52	64,00	98,75	9,000	300	1,52	64,00	98,75	9,000	300
	30	3,20	16,50	4,230	4	1,82	40,75	88,00	7,525	138	1,45	70,25	94,50	10,600	455	1,45	70,25	94,50	10,600	455
	40	3,03	19,50	4,825	6	1,73	48,00	84,00	8,300	260	1,37	75,00	88,00	11,000	660	1,37	75,00	88,00	11,000	660
	50	2,88	22,25	5,350	15	1,68	54,25	78,25	8,950	435	1,32	72,25	80,25	11,150	890	1,32	72,25	80,25	11,150	890
24	15	2,65	24,00	5,750	70	1,67	59,25	72,25	9,475	660	1,30	79,50	73,26	11,200	1120	1,30	79,50	73,26	11,200	1120
	20	2,85	10,10	2,875	0	2,27	16,25	73,00	4,100	5	1,93	24,80	96,00	5,000	3	1,93	24,80	96,00	5,000	3
	25	2,55	18,00	4,050	2	2,07	29,00	77,00	5,685	40	1,80	38,75	98,10	6,700	95	1,80	38,75	98,10	6,700	95
	35	2,30	35,40	5,225	9	1,90	40,90	78,25	7,000	105	1,68	50,50	95,75	8,200	225	1,68	50,50	95,75	8,200	225
	40	2,13	32,00	6,260	30	1,75	48,75	77,00	8,150	222	1,59	60,50	92,00	9,450	390	1,59	60,50	92,00	9,450	390
	50	1,97	38,40	7,100	125	1,62	55,50	73,00	9,100	400	1,50	68,40	85,75	10,350	600	1,50	68,40	85,75	10,350	600
25	15	1,86	44,00	7,800	258	1,50	60,00	67,00	9,800	635	1,43	74,00	76,50	10,890	840	1,43	74,00	76,50	10,890	840
	20	1,71	49,00	8,300	470	1,43	62,75	59,75	10,425	935	1,37	77,75	65,00	11,150	1100	1,37	77,75	65,00	11,150	1100
	25	1,50	54,00	9,450	0	2,57	12,75	63,25	3,250	2	1,91	29,75	92,00	5,700	18	1,91	29,75	92,00	5,700	18
	30	1,30	58,25	10,500	2	2,21	24,25	84,25	5,250	15	1,79	46,50	99,60	7,525	95	1,79	46,50	99,60	7,525	95
	40	1,10	61,00	11,700	8	1,97	35,10	93,50	6,650	60	1,67	59,75	100,50	9,090	215	1,67	59,75	100,50	9,090	215
	50	1,00	66,00	12,600	16	1,78	45,00	94,75	7,900	170	1,58	67,50	97,75	10,200	360	1,58	67,50	97,75	10,200	360
65	15	2,45	30,00	6,450	55	1,50	58,00	78,50	9,950	615	1,43	78,50	83,80	11,475	805	1,43	78,50	83,80	11,475	805
	20	2,30	32,40	6,700	112	1,45	61,30	70,00	10,450	910	1,40	82,00	73,20	11,900	1070	1,40	82,00	73,20	11,900	1070

Cuadro nº 13.- CARACTERISTICAS DE LAS PASTAS SEMIQUIMICAS AL BISULFITO

(Obtenidas por interpolación de las curvas de refino)

MUESTRA Nº	GRADO DE REFINO º S.R.	VOLUMEN ESPECIFICO cm ³ /g	FACTOR DE ESTALLIDO -	FACTOR DE DESCARRO. -	LONGITUD DE ROTURA m	RESISTENCIA AL PLEGADO (dobles pliegues)
---------------	------------------------------	---	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	--

SIN DEPURAR

29	15	3.02	4.00	29.75	1.300	0
	20	2.74	9.50	43.00	2.430	1
	25	2.51	14.25	52.00	3.525	2
	30	2.35	18.25	56.10	4.500	6
	40	2.20	22.00	58.50	5.300	12
	50	2.07	25.25	57.00	6.000	26
	65	1.96	28.50	50.50	6.550	64
30	15	3.50	1.30	20.25	1.000	0
	20	3.23	4.15	28.30	1.700	0
	25	3.15	7.00	36.00	2.350	0
	30	3.06	9.25	42.50	2.960	1
	40	3.00	11.75	45.60	3.575	2
	50	2.99	13.70	42.25	4.000	4
	65	2.97	15.30	35.25	4.400	10

DEPURADAS

29	15	2.50	6.50	42.75	2.750	1
	20	2.17	15.90	58.80	3.975	4
	25	2.00	23.90	68.00	5.180	9
	30	1.87	30.10	70.00	6.200	19
	40	1.77	35.50	68.50	7.140	50
	50	1.68	39.80	64.80	7.900	125
	65	1.62	43.50	57.00	8.500	265
30	15	2.80	5.00	35.00	1.920	0
	20	2.41	13.30	54.00	3.260	0
	25	2.17	21.00	65.00	4.380	3
	30	2.02	27.10	68.60	5.425	9
	40	1.90	32.75	69.40	6.350	15
	50	1.82	38.00	67.30	7.160	51
	65	1.76	41.90	63.00	7.830	175

BLANQUEADAS

29	15	2.09	9.00	69.50	3.030	4
	20	1.82	30.25	84.50	5.525	25
	25	1.67	44.90	92.00	7.150	93
	30	1.58	54.50	92.60	8.260	225
	40	1.51	62.10	89.25	8.930	440
	50	1.47	68.25	84.75	9.300	710
	65	1.44	73.00	77.00	9.500	1000
30	15	2.18	11.00	57.00	2.925	2
	20	1.89	27.25	83.10	5.250	20
	25	1.72	41.25	93.00	6.950	80
	30	1.64	51.50	93.75	8.070	197
	40	1.59	60.00	91.00	8.700	410
	50	1.56	66.75	87.00	8.975	695
	65	1.54	71.25	82.00	9.060	960

Fig. 3.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO, RENDIMIENTO EN FUNCION DEL CONSUMO DE REACTIVO.-

Muestras del tronco y de ramas, con y sin corteza.

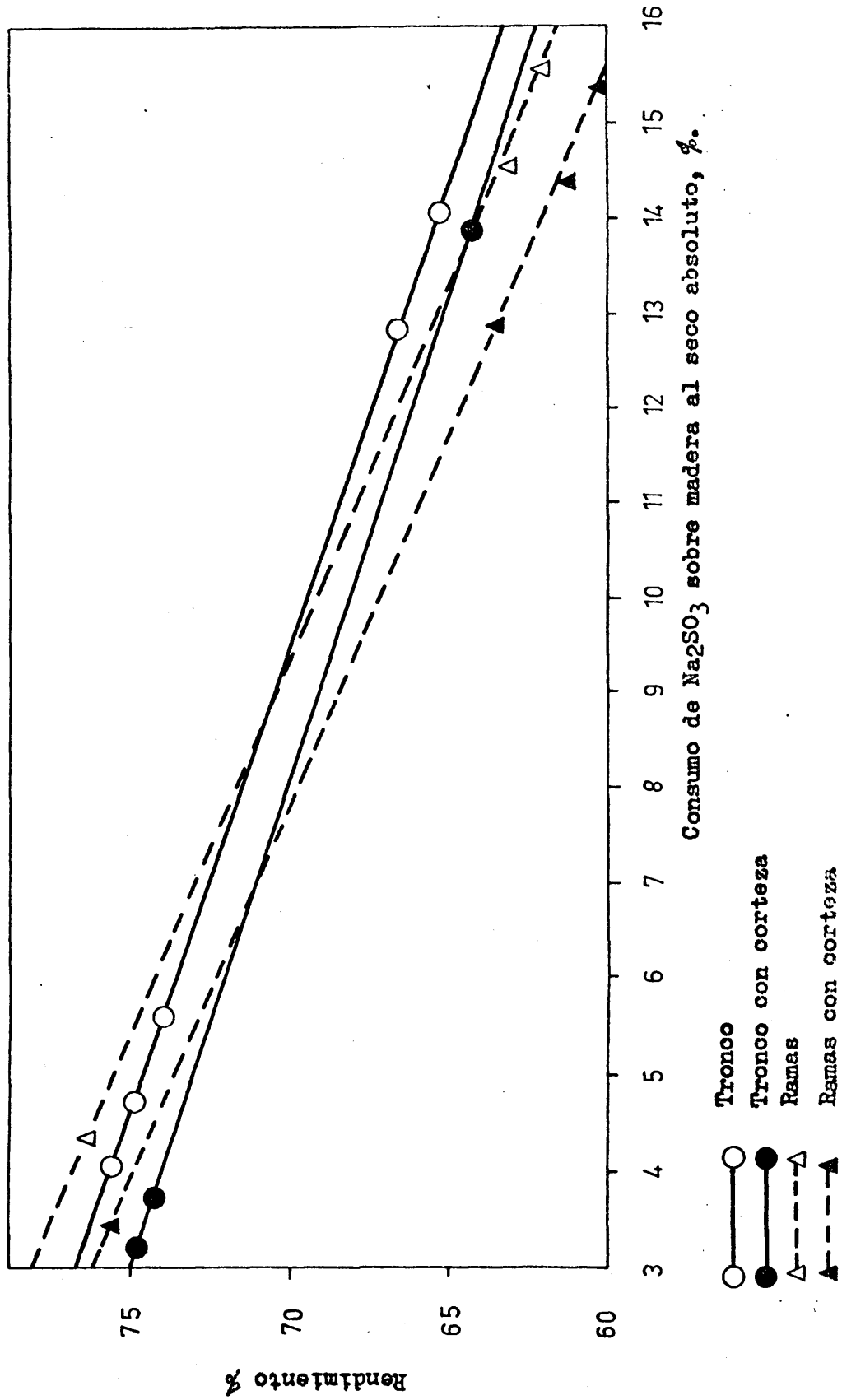


Fig. 4.- PASTAS SEMI QUIMICAS AL SULFITO NEUTRO (RENDIMIENTO 75%) - Curvas de refino.-

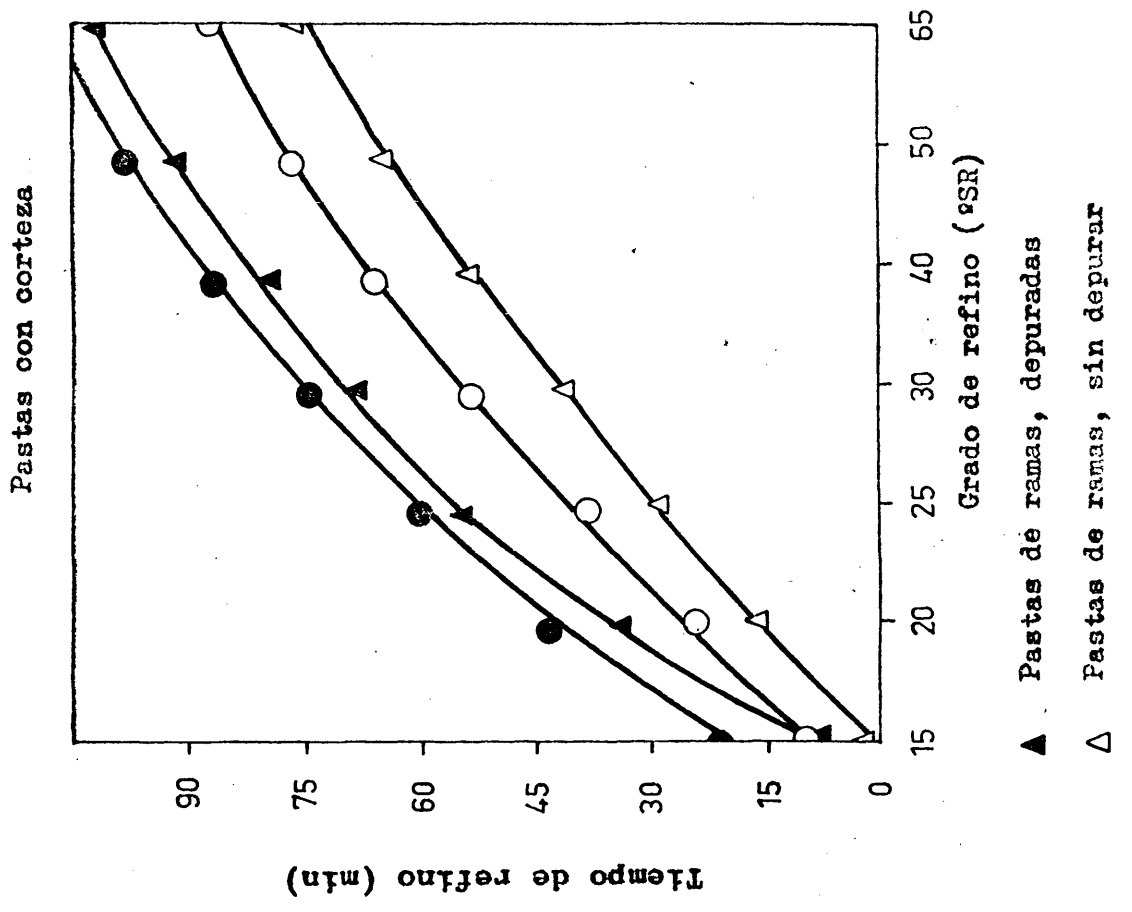
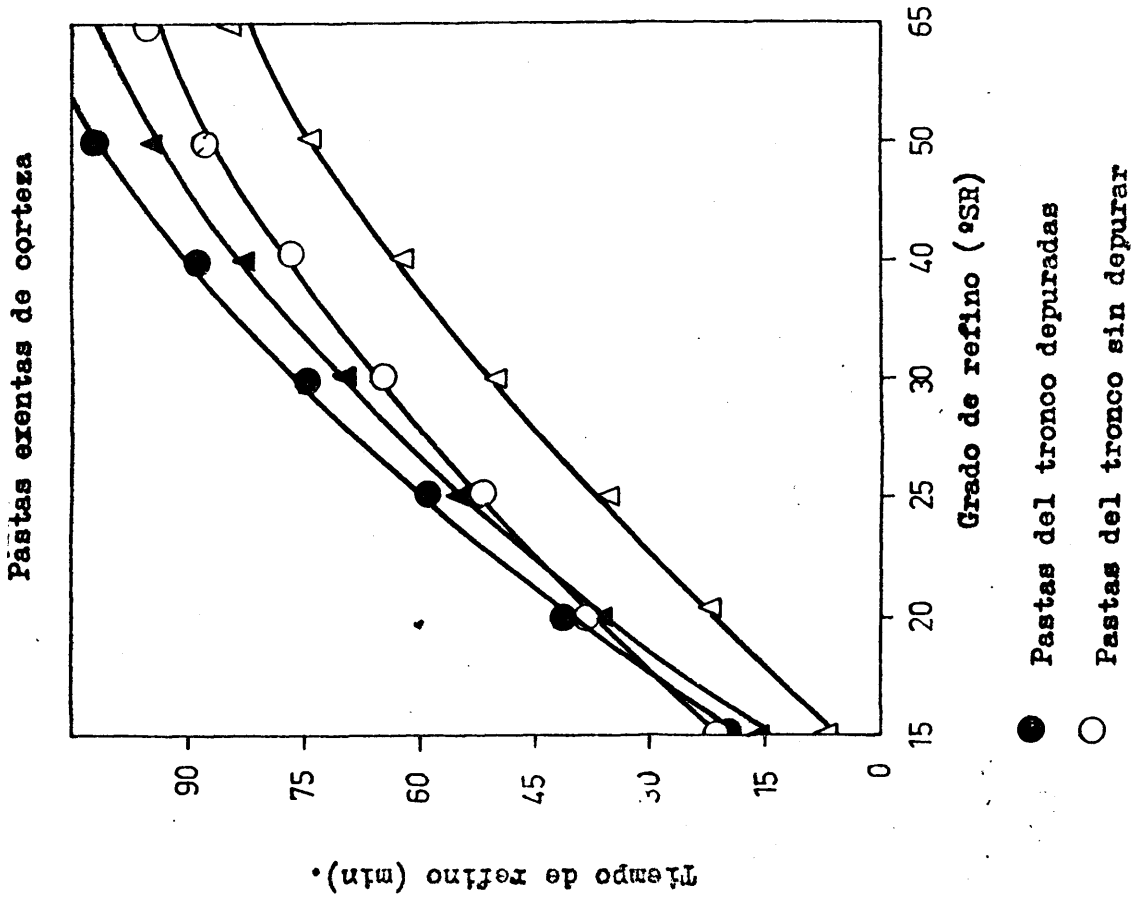
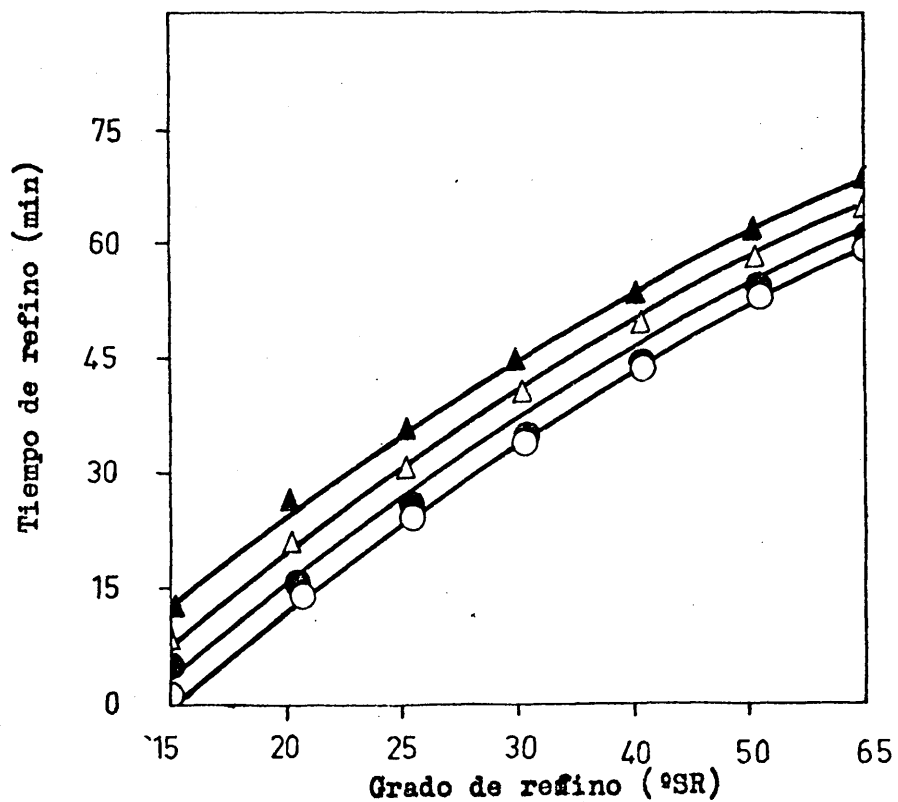


Fig. 5.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO
A PARTIR DE MADERA DEL TRONCO.-

(RENDIMIENTO 65%) - Curvas de refino.



- Pastas exentas de corteza, sin depurar
- Pastas exentas de corteza, depuradas
- △ Pastas con corteza, sin depurar
- ▲ Pastas con corteza, depuradas

Fig. 6.-- PASTAS SEMI QUIMICAS AL SULFITO NEUTRO Y AL BISULFITO, A PARTIR DE MADERA DE RAMAS.
 (RENDIMIENTO 65%) - CURVAS DE REFINO.

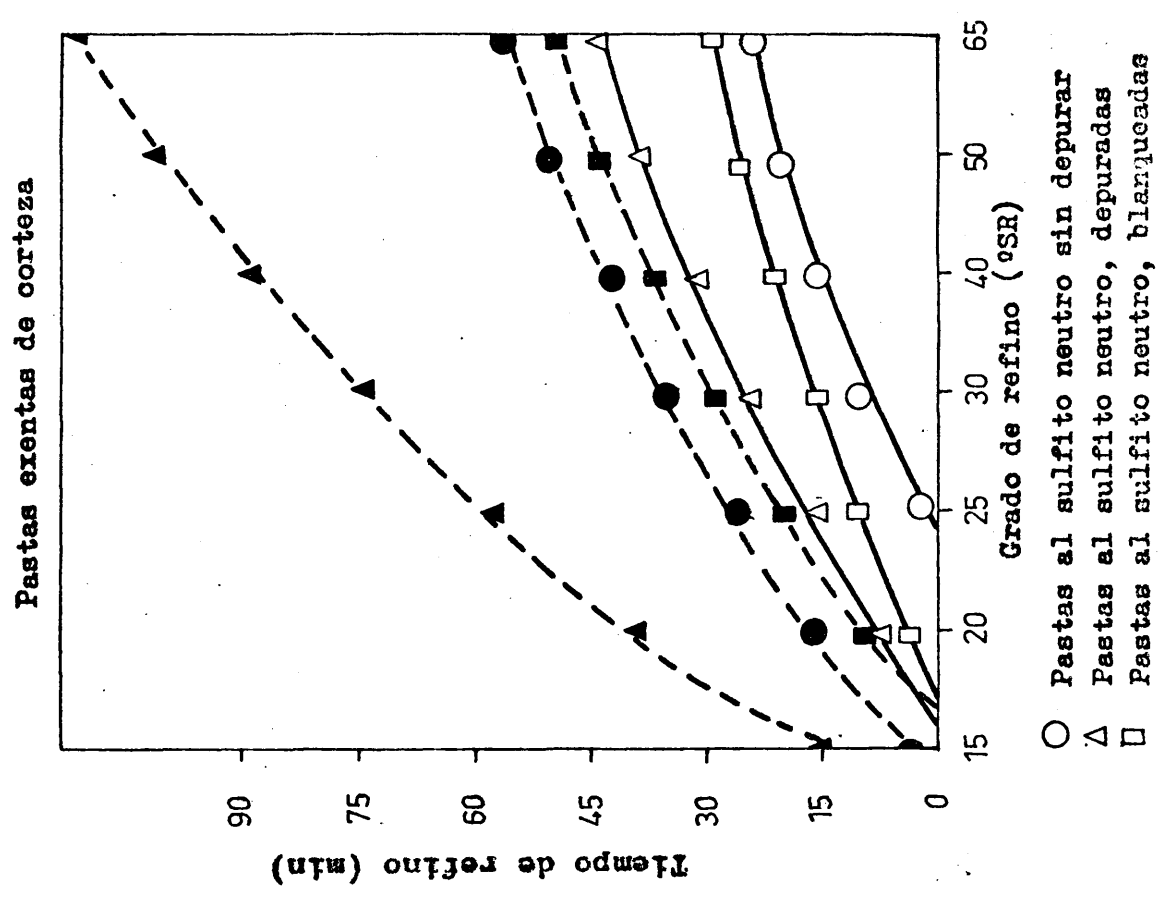
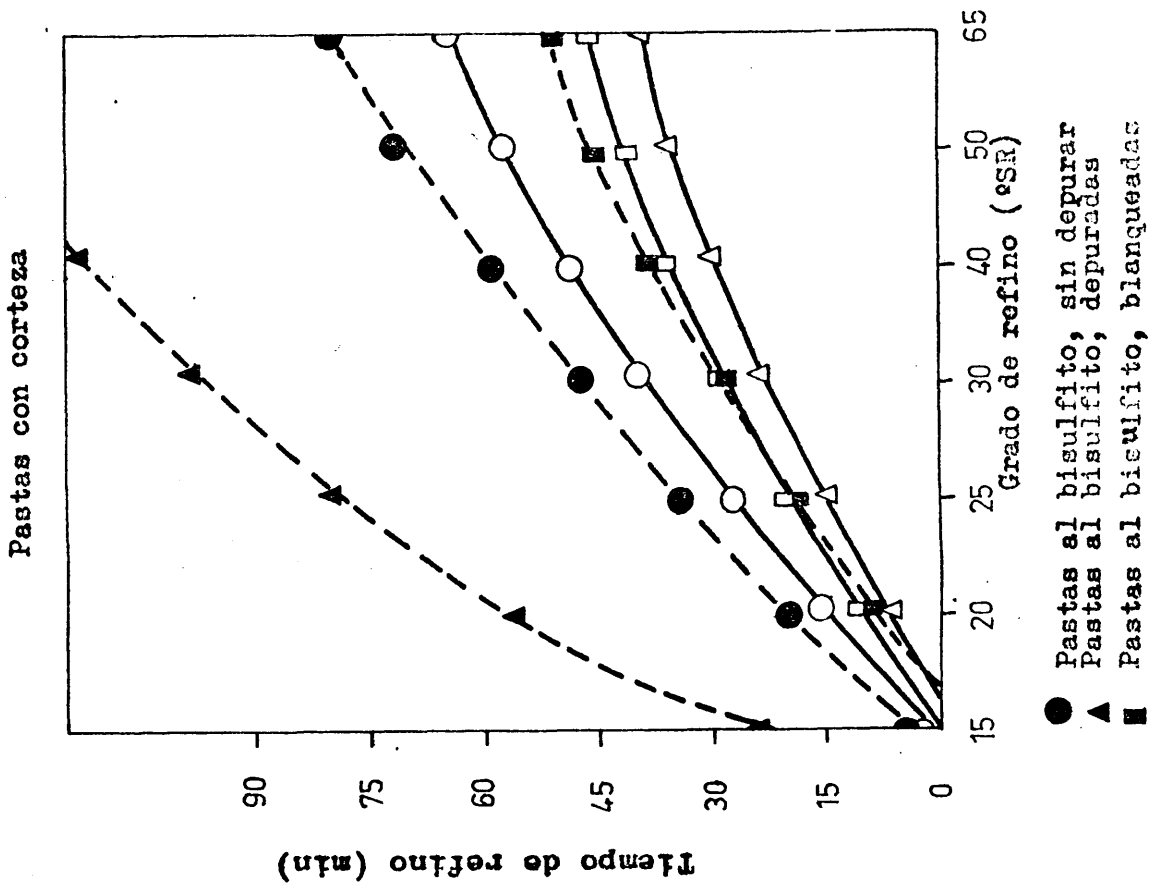
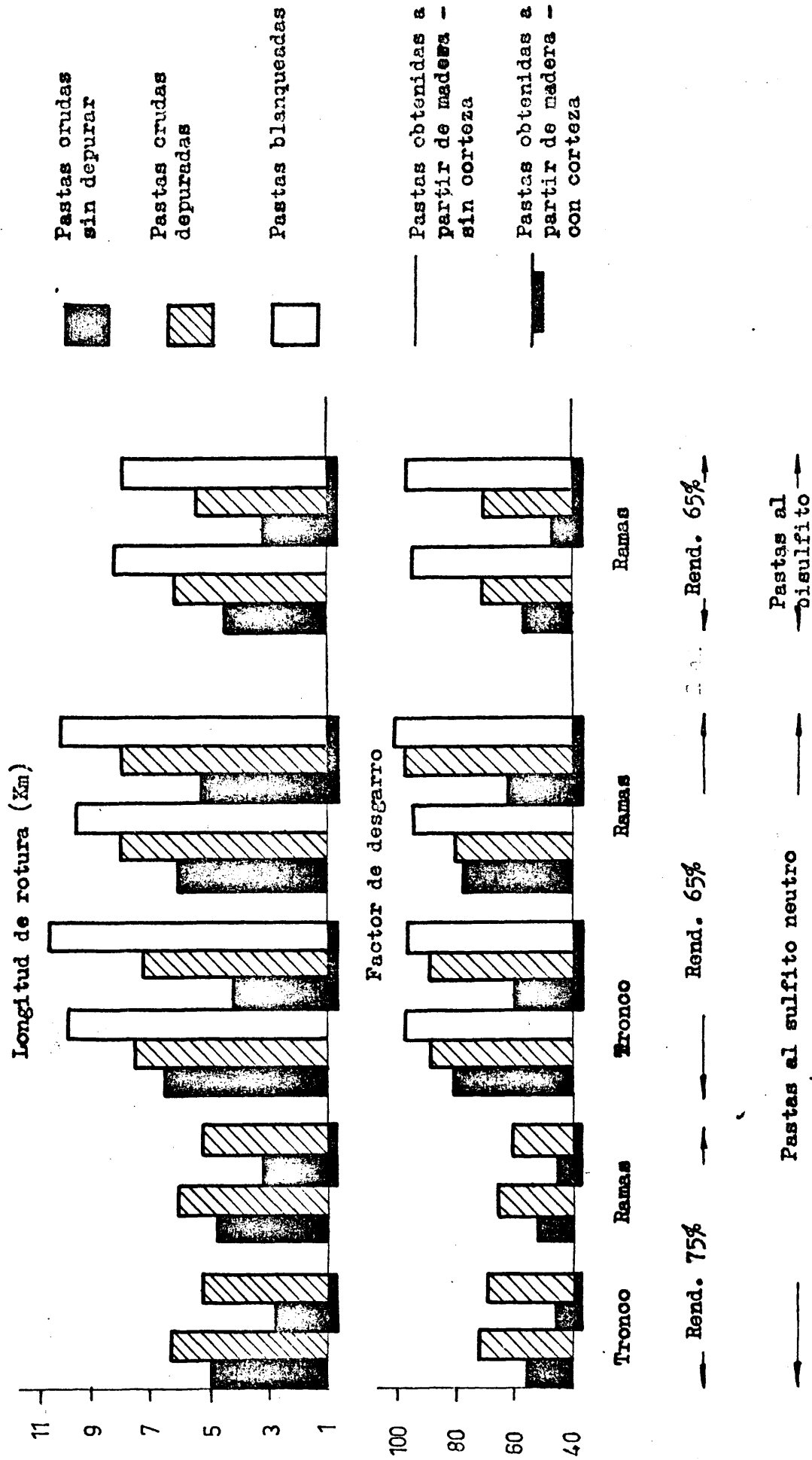


Fig. 7.- COMPARACION ENTRE LAS PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFATO NEUTRO Y AL BISULFITO, A 30 °SR.--



LEYENDA

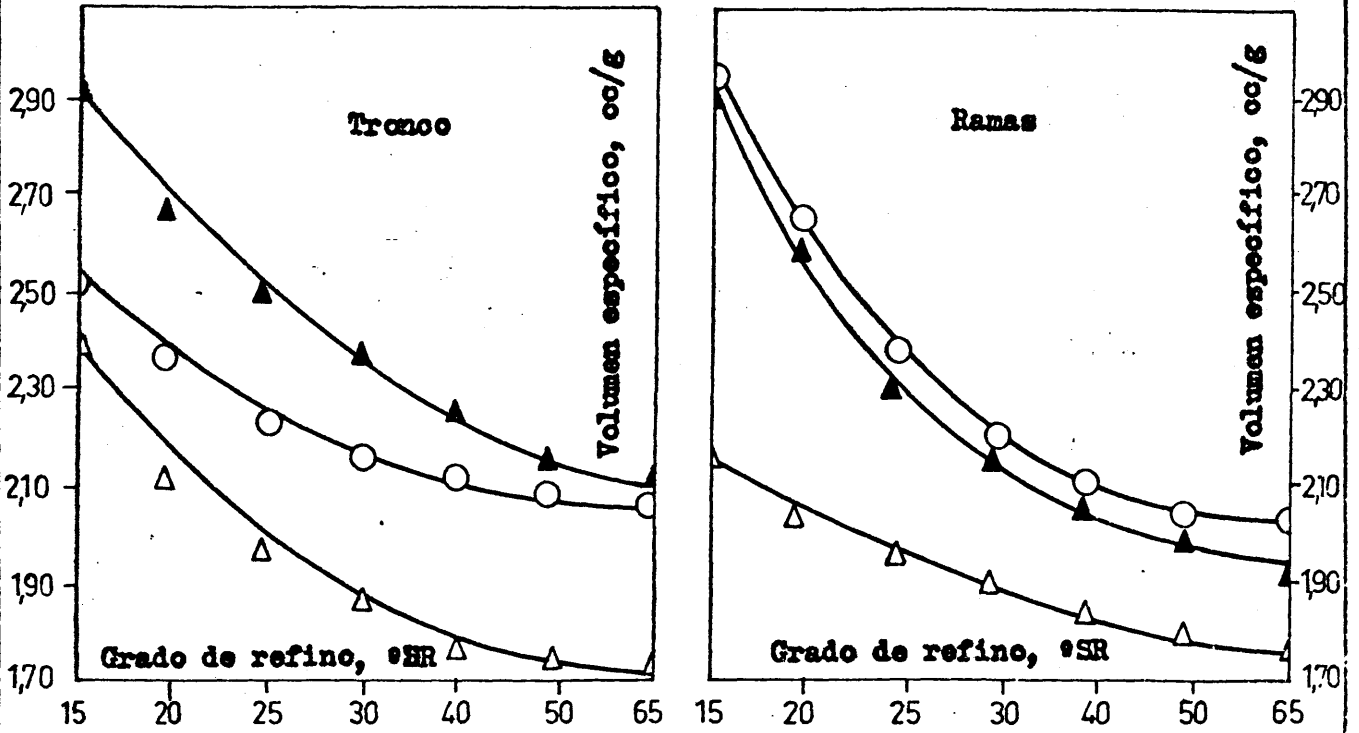
Correspondiente a las figuras 8 a 14

(ambas inclusive)

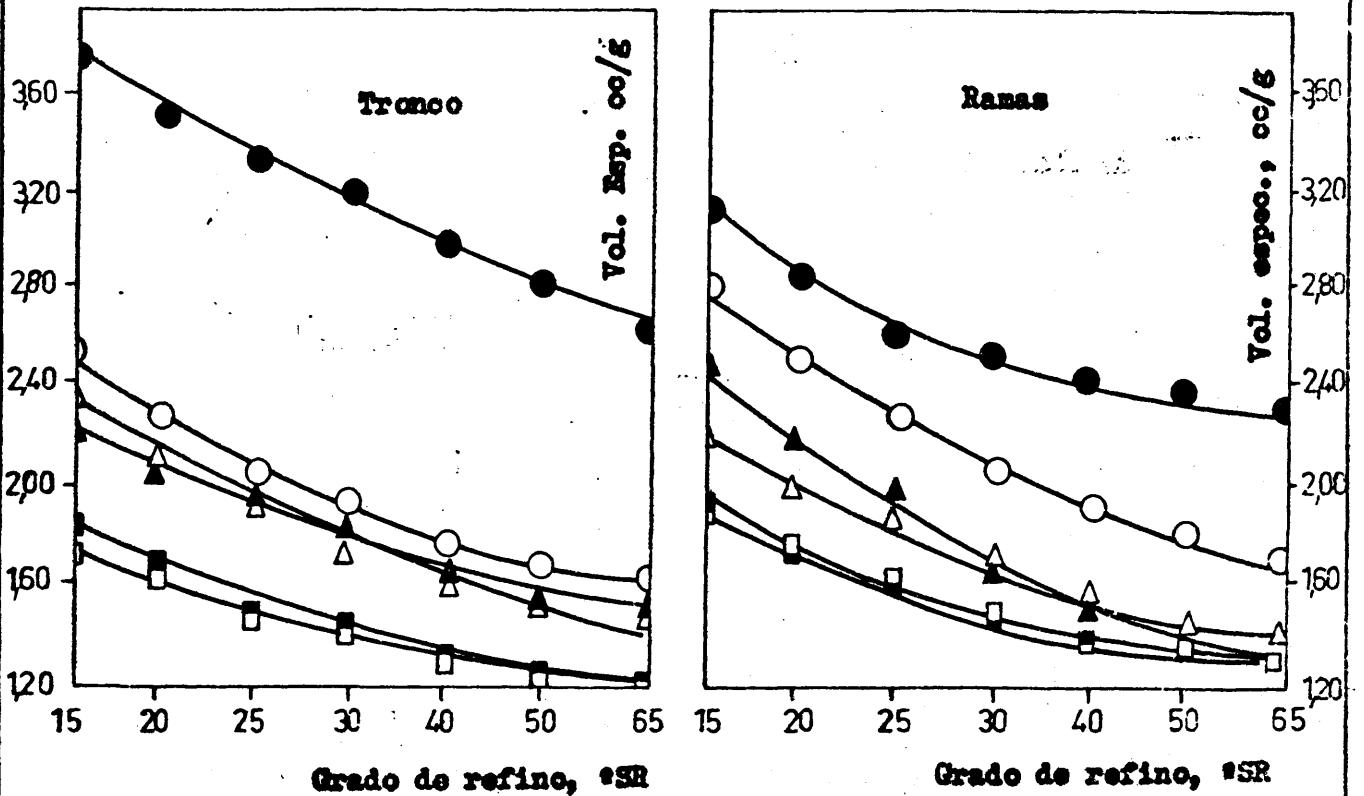
- △ Pastas crudas, exentas de corteza, depuradas
- ▲ Pastas crudas, con corteza, depuradas
- Pastas crudas, exentas de corteza
- Pastas crudas, con corteza
- Pastas blanqueadas, exentas de corteza
- Pastas blanqueadas, con corteza

Fig. 8.- PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFITO NEUTRO.
Volumen específico.

PASTAS DE ELEVADO RENDIMIENTO (75%)

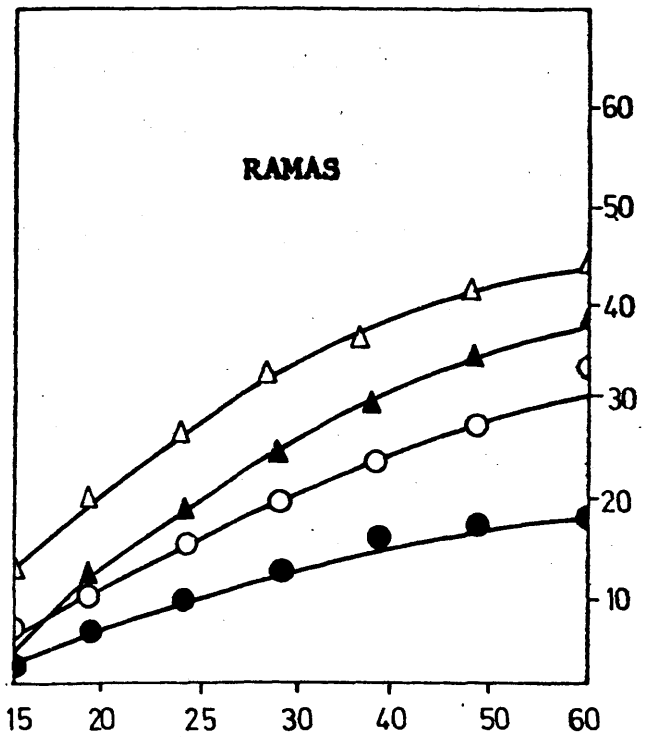
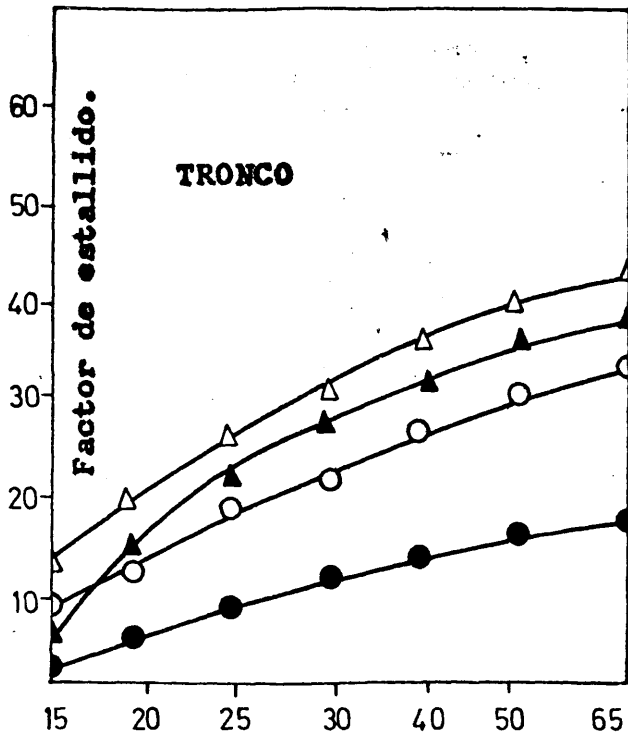


PASTAS DE BAJO RENDIMIENTO (65%)

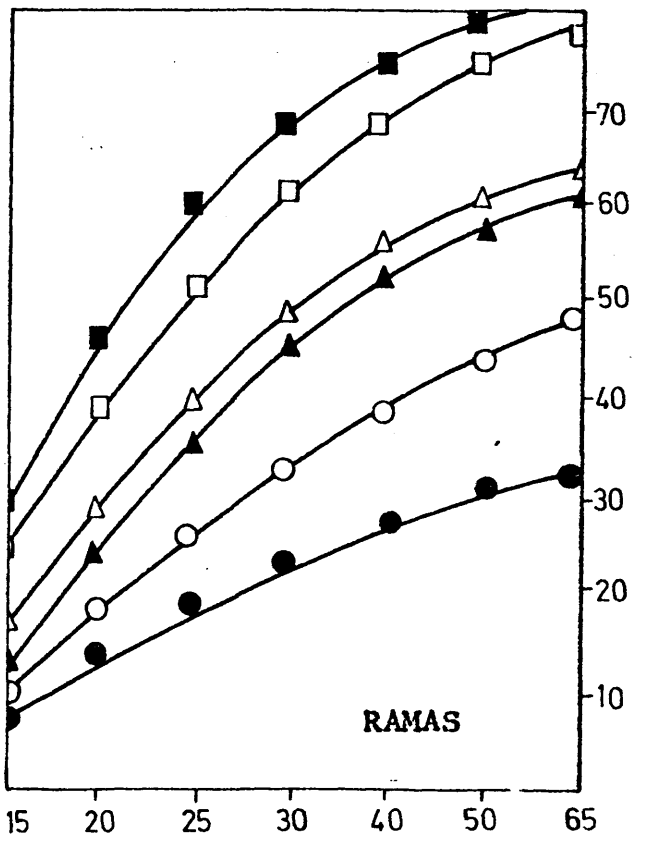
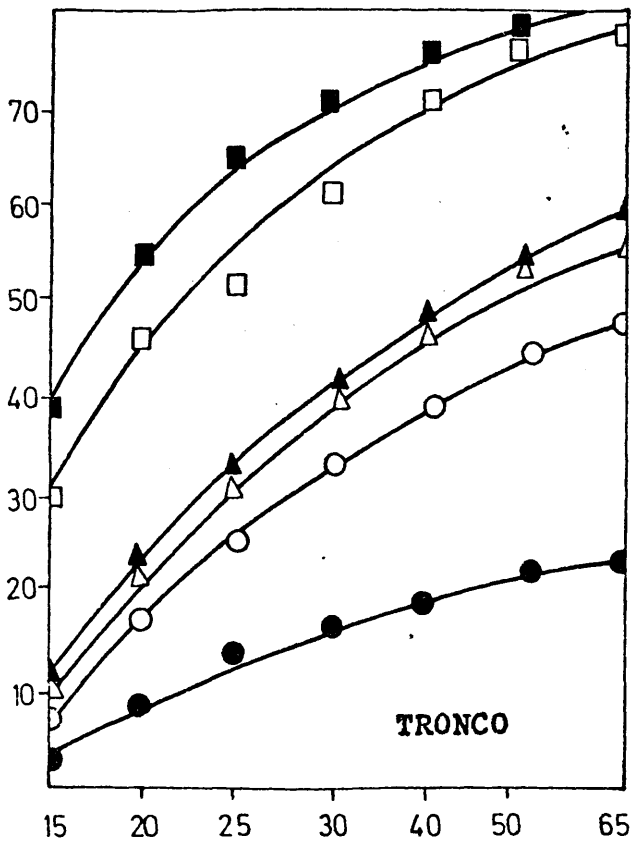


ESTALLIDO.

Pastas de elevado rendimiento (75%)

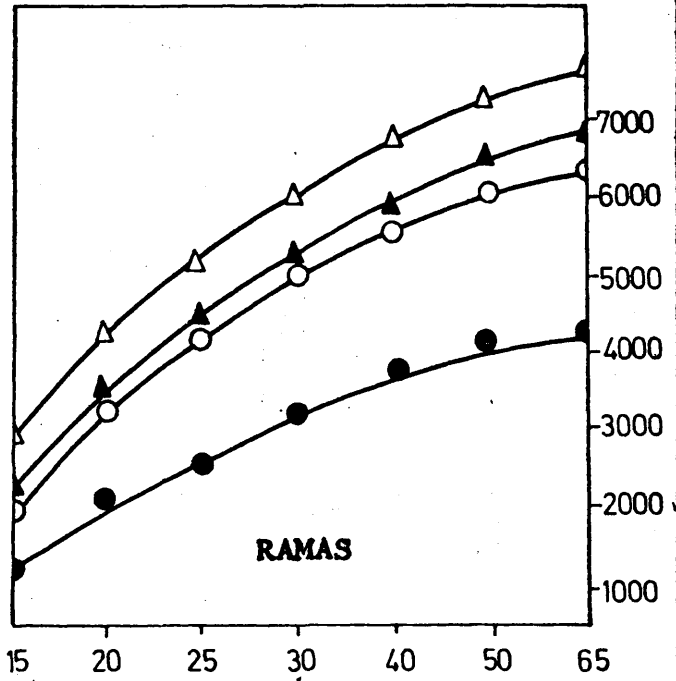
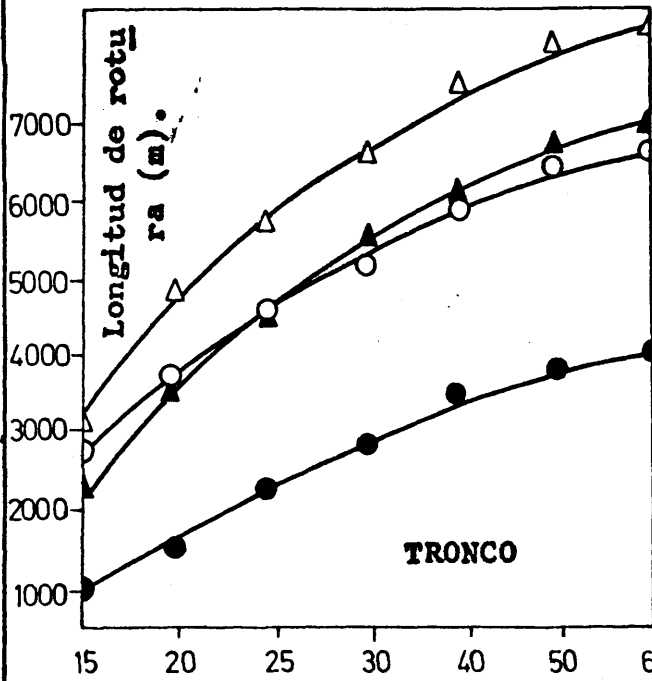


Pastas de bajo rendimiento (65%)

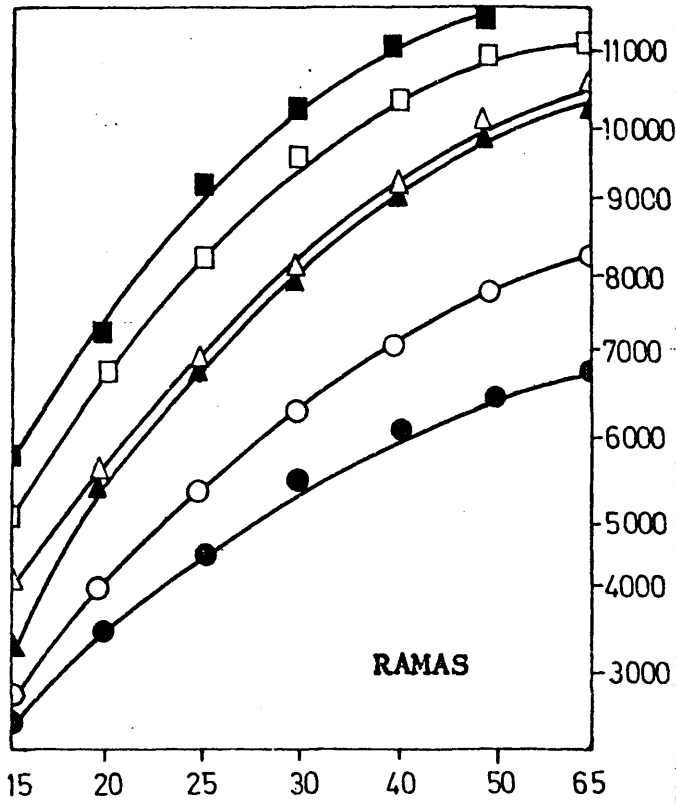
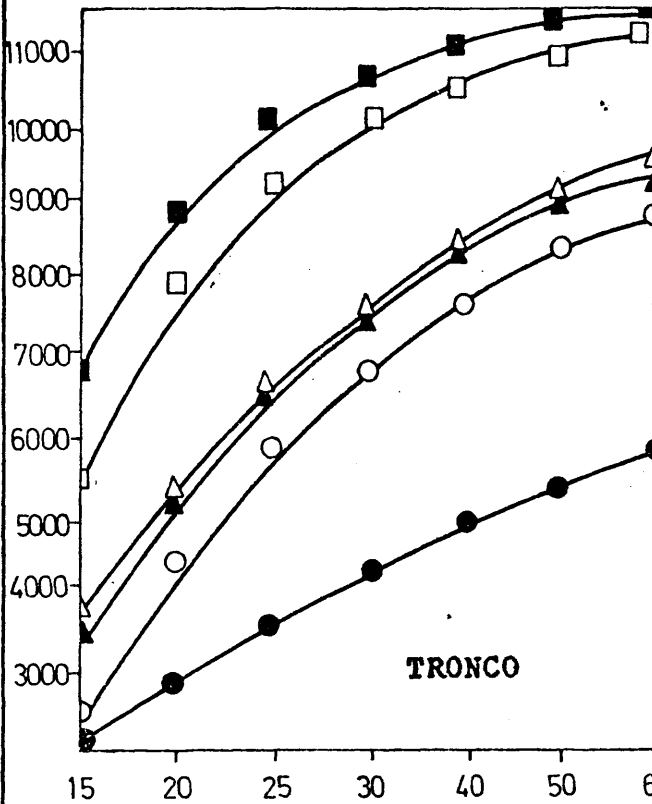


Grado de refino 2SR

Pastas de elevado rendimiento (75%)



Pastas de bajo rendimiento (65%)



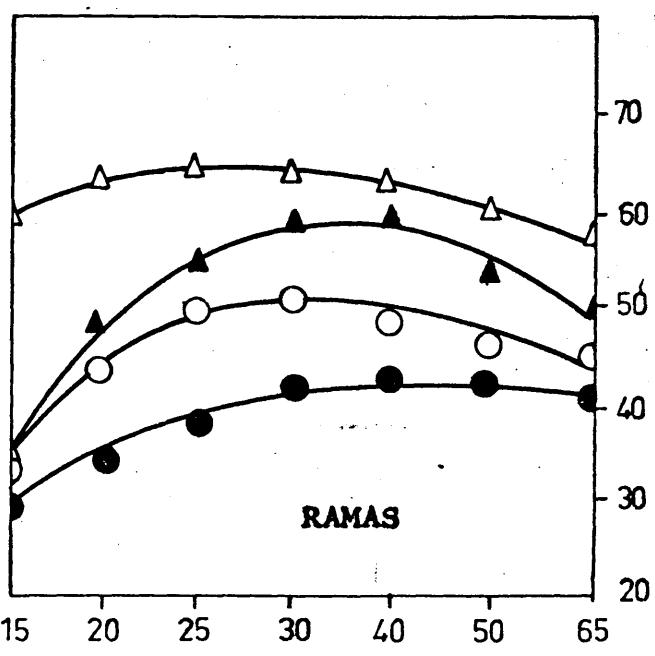
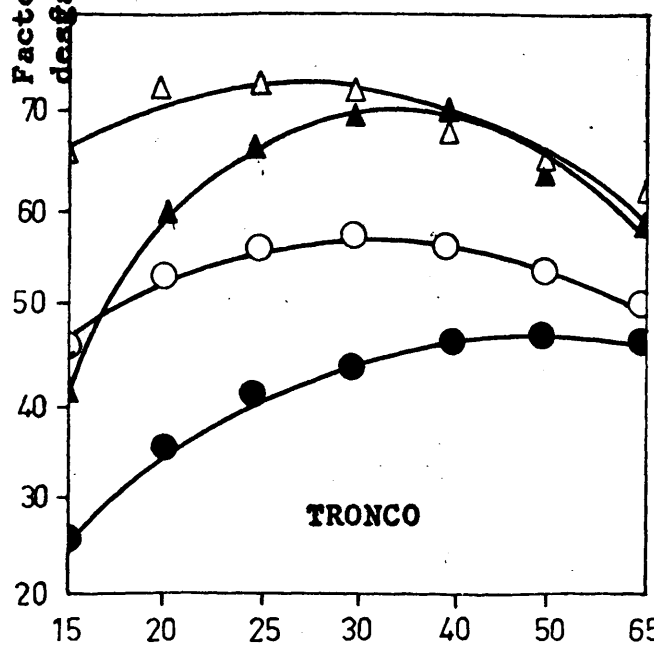
Grado de refino (%SR)

Fig. 11.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO. RESISTENCIA AL DESGARRO.

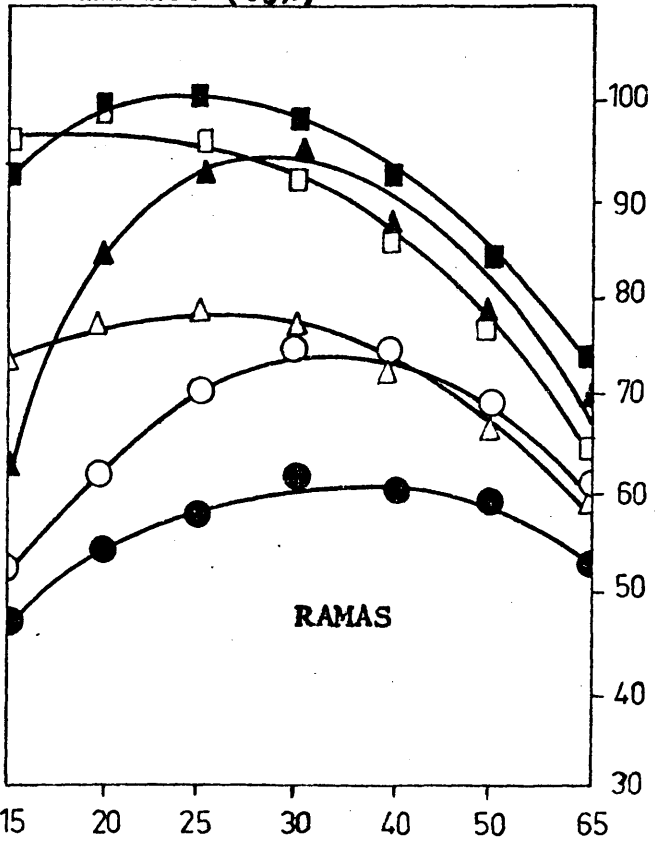
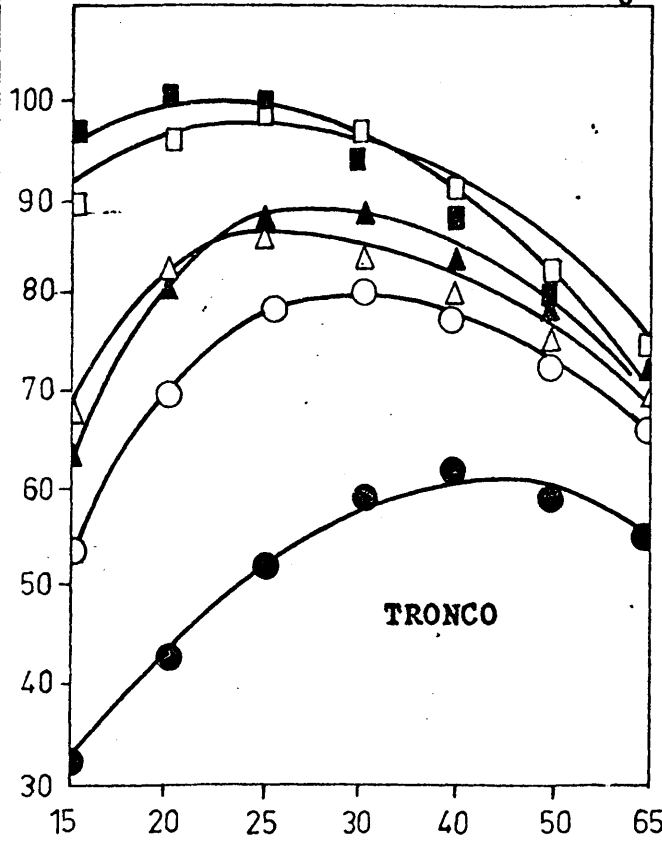
DESGARRO.

Pastas de elevado rendimiento (75%)

Factor de desgarr.



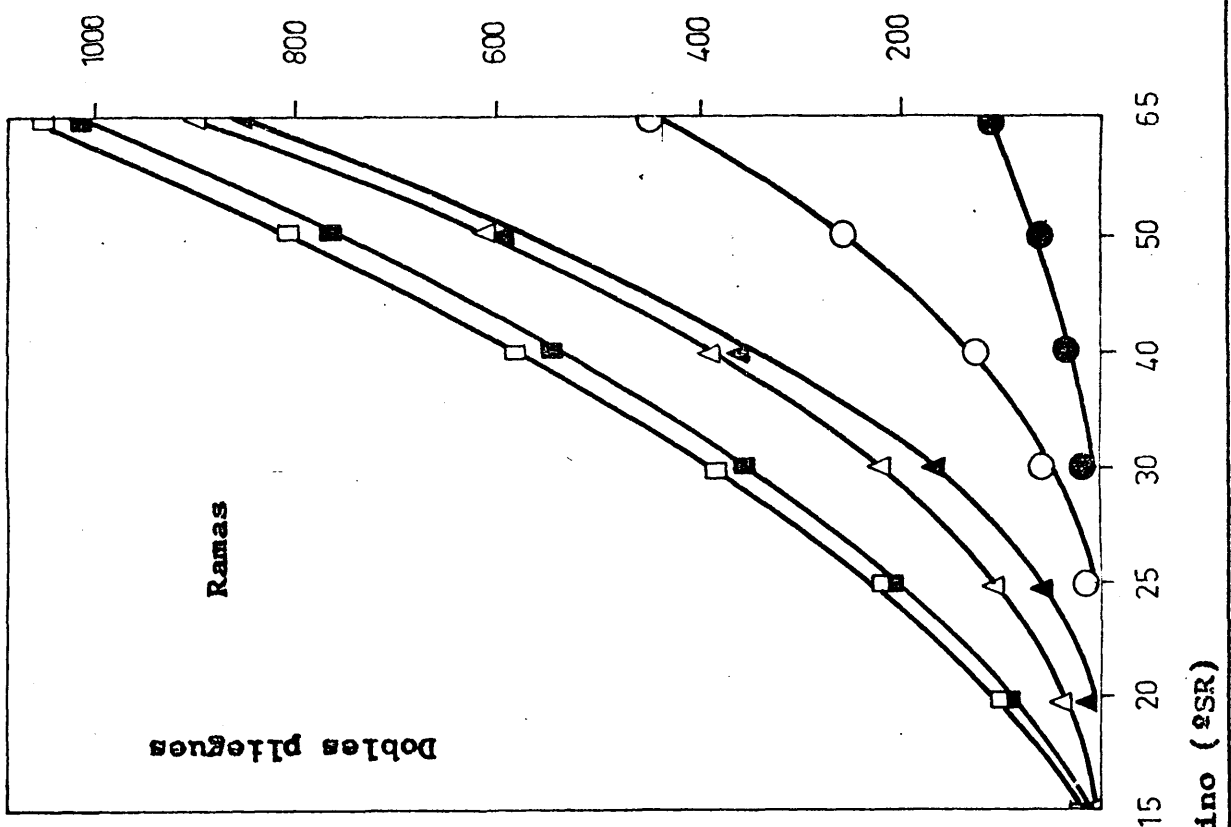
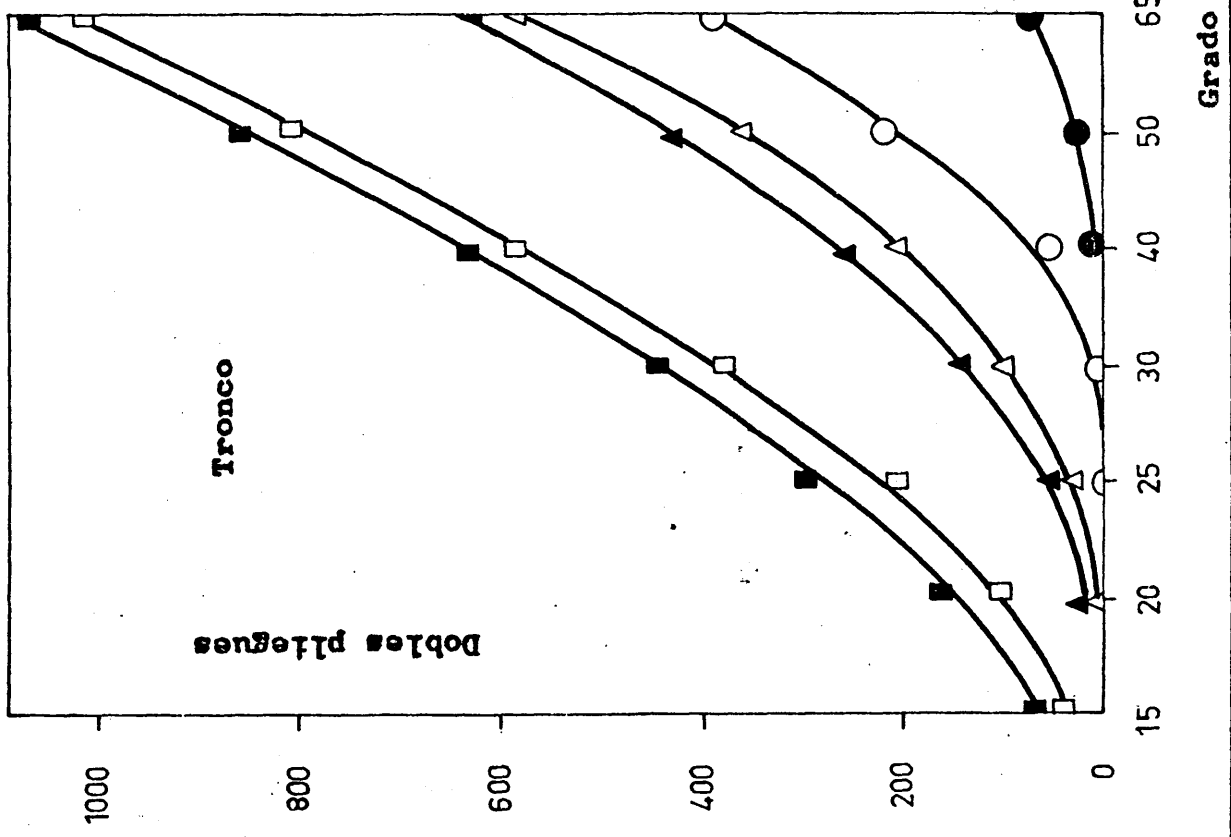
Pastas de bajo rendimiento (65%)



Grado de refino (°SR)

Fig. 12.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO. RESISTENCIA AL PLEGADO.

PASTAS DE BAJO RENDIMIENTO (65%).



Grado de refino (%SR)

Fig. 13.- PASTAS SEMIQUÍMICAS AL BISULFITO. RESISTENCIAS AL ESTALLIDO Y AL DESGARRO.
PASTAS DE RAMAS DE BAJO RENDIMIENTO (65%).

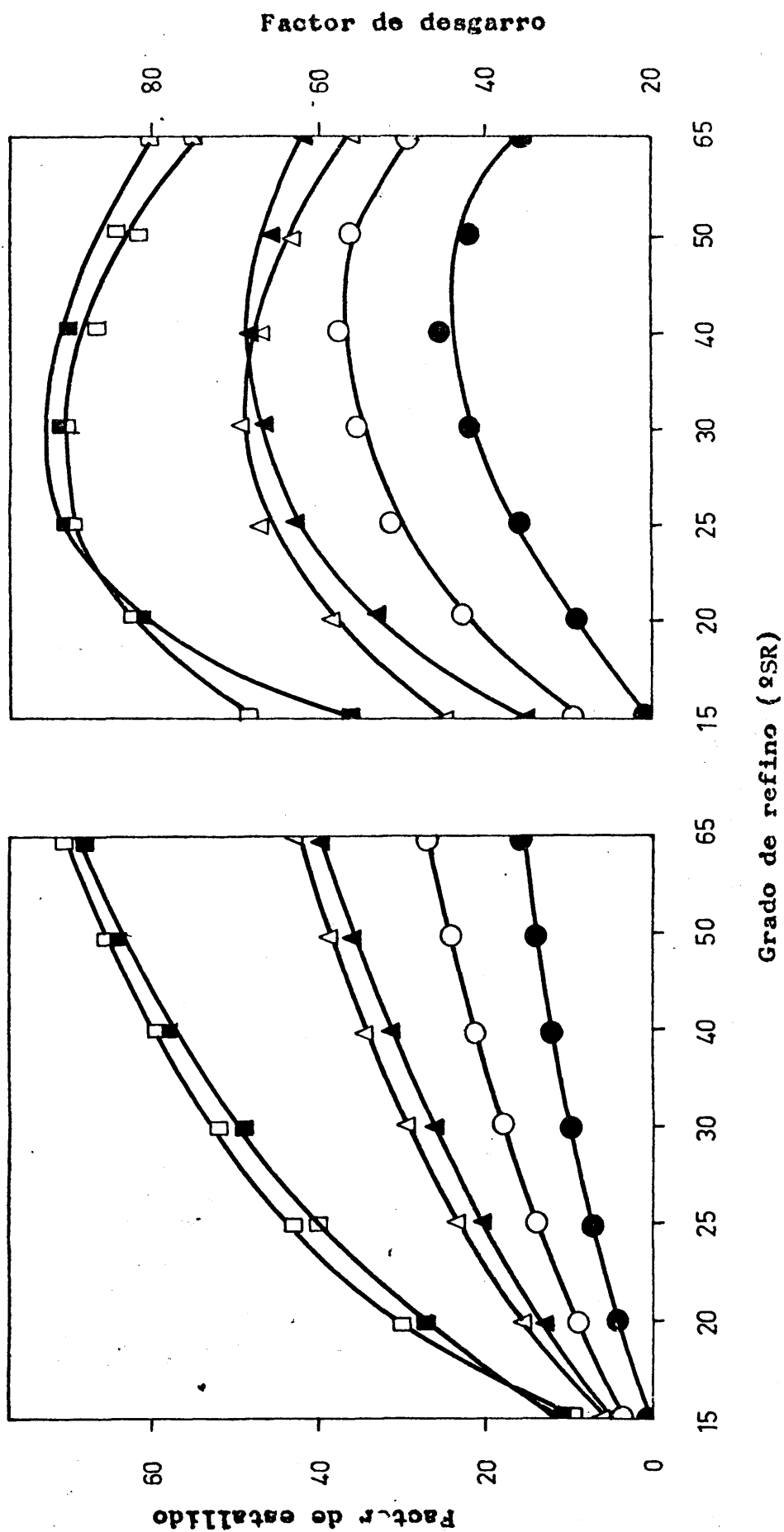


Fig. 14.- PASTAS SEMIQUÍMICAS AL BISULFITO, RESISTENCIAS A LA TRACCIÓN Y AL PLEGADO.

PASTAS DE RAMAS DE BAJO RENDIMIENTO (65%)

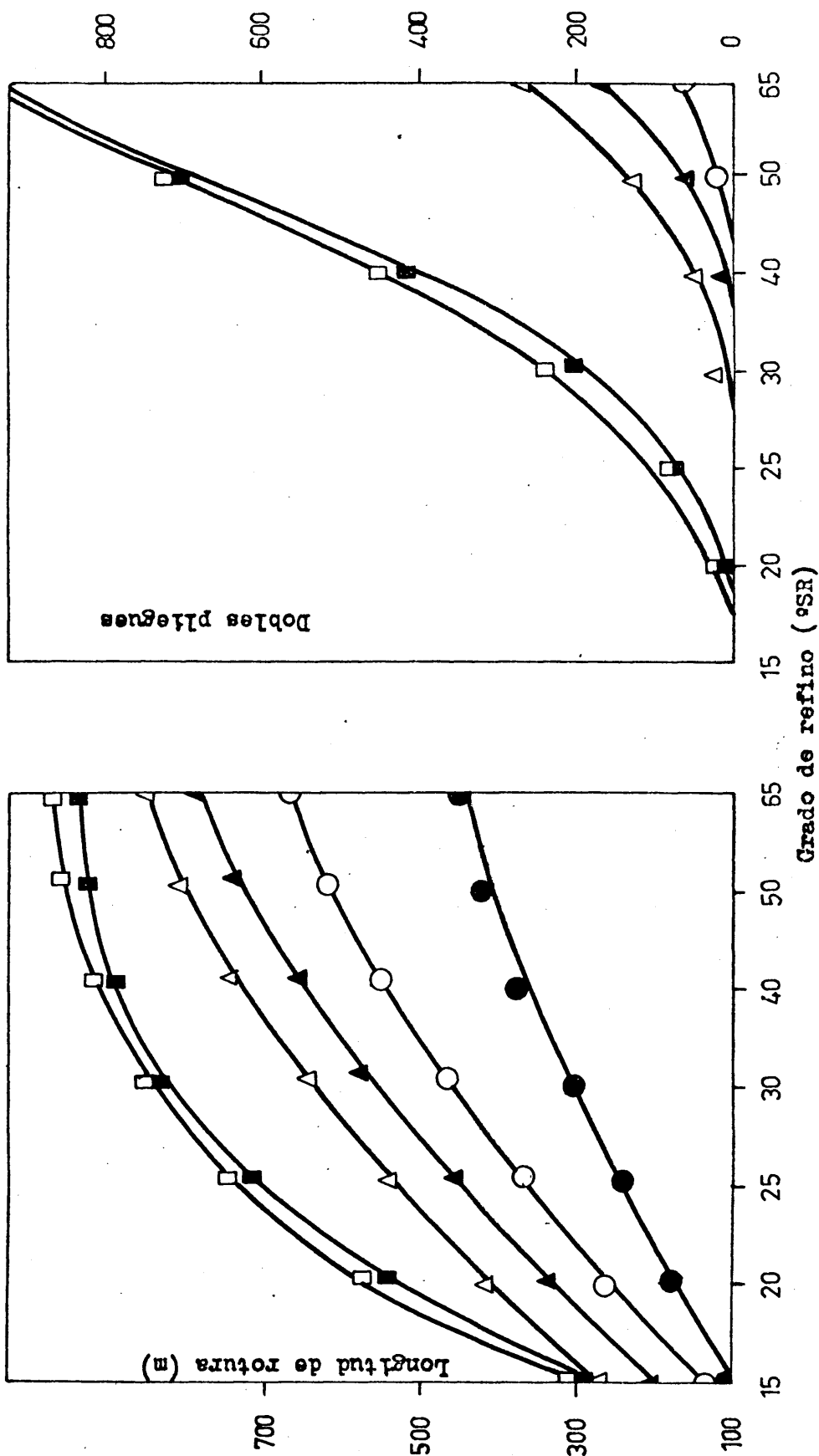
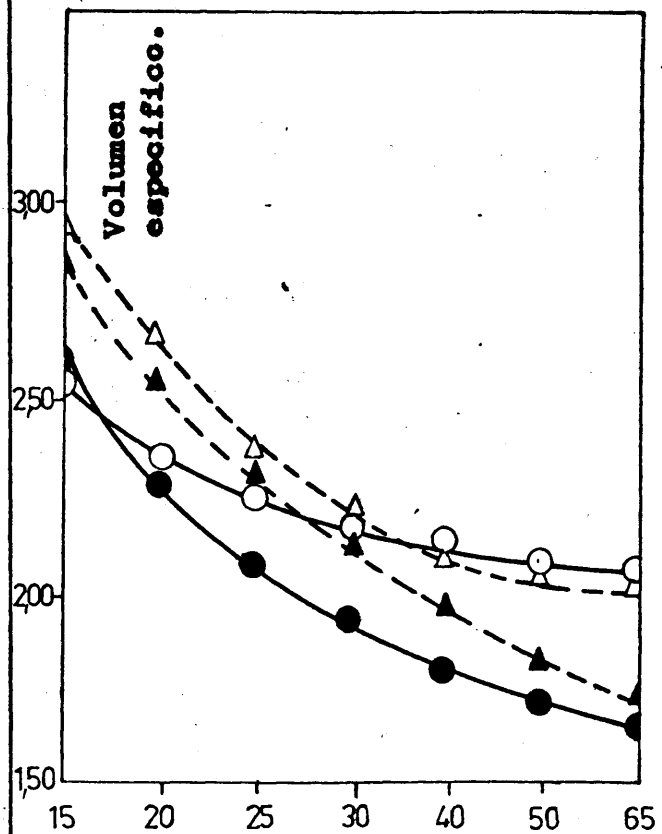
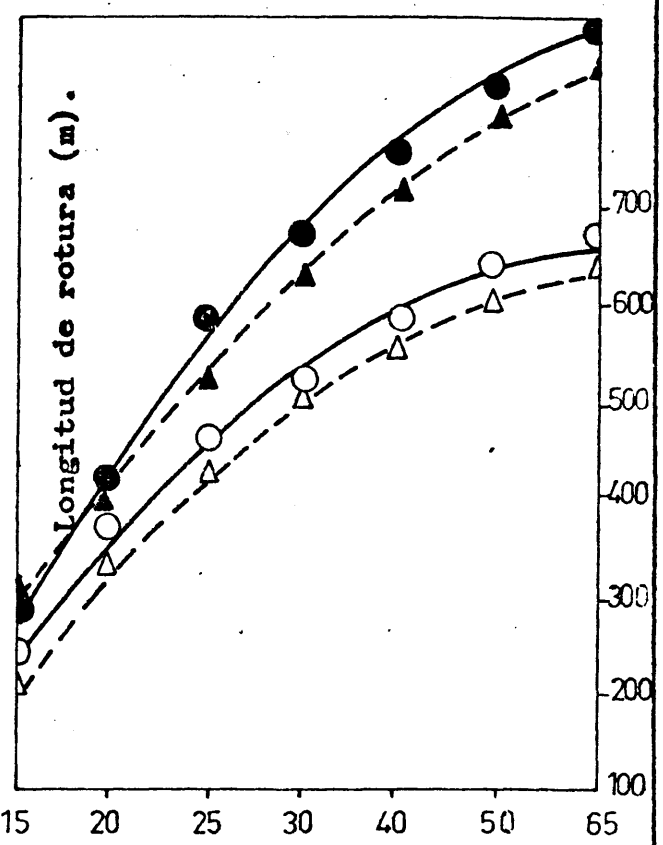
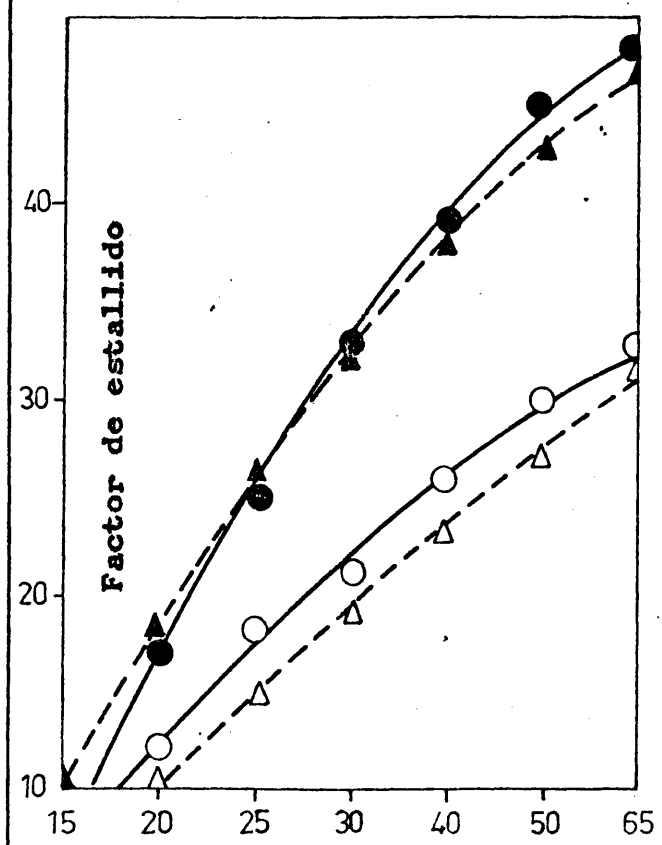


Fig. 15.- PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFATO NEUTRO. Comparación entre pastas del tronco y de ramas, obtenidas a partir de madera sin corteza, sin depurar y resistencias al estallido y a la tracción.-



- Tronco, rendimiento 75%
- △ Ramas, rendimiento 75%
- Tronco, rendimiento 65%
- ▲ Ramas, rendimiento, 65%



Grado de refino SR

Fig. 16.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO, COMPARACION ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA SIN CORTEZA, SIN DEPURAR. - RESISTENCIAS AL DESGARRO, ∇ AL PLEGADO.-

○ Tronco, rendimiento 75%

△ Ramas, rendimiento 75%

● Tronco, rendimiento 65%

▲ Ramas, rendimiento 65%

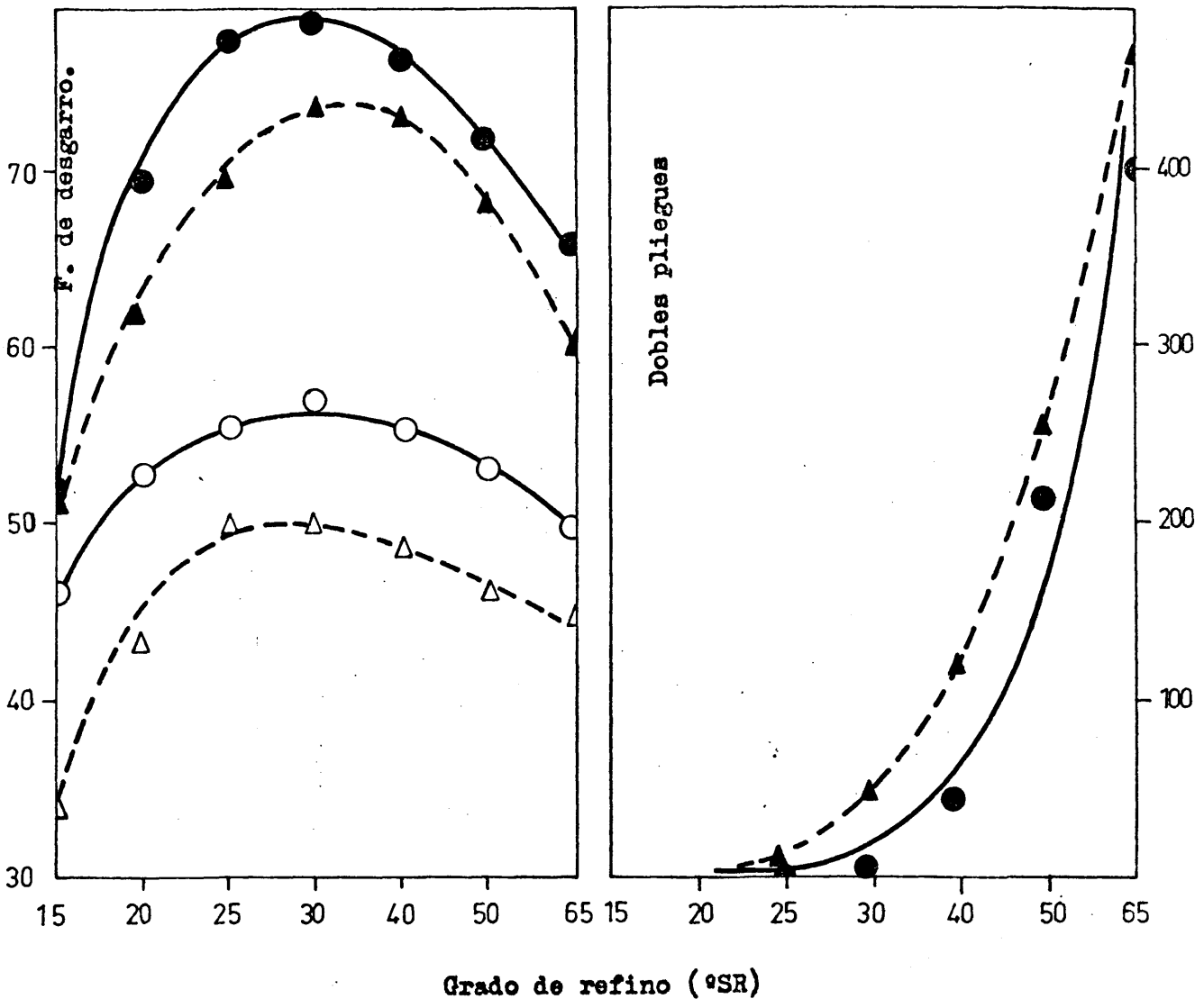
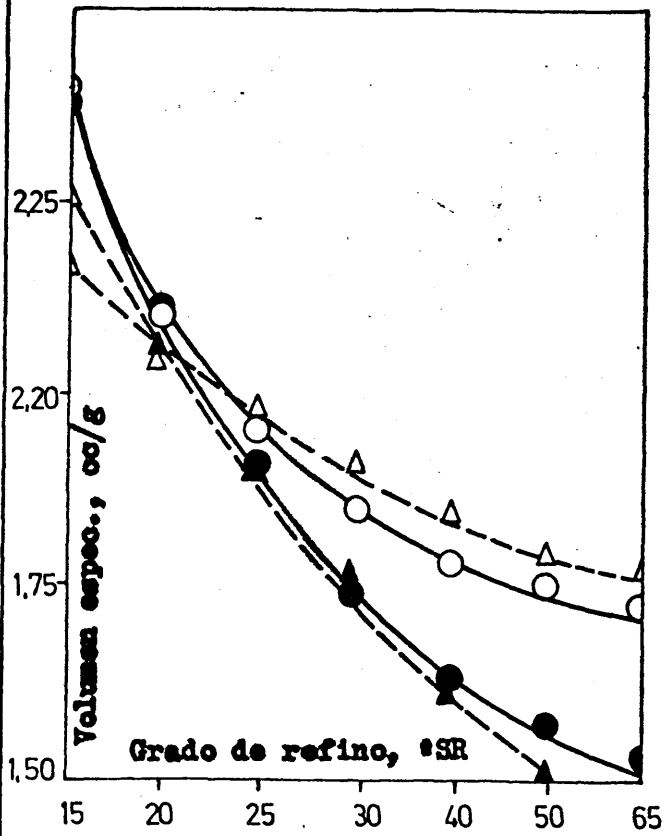


Fig. 11.- **ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA SIN CORTEZA, DEPURADAS. Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción.**



- Tronco, Rendimiento 75%
- △ Ramas, Rendimiento 75%
- Tronco, Rendimiento 65%
- ▲ Ramas, Rendimiento 65%

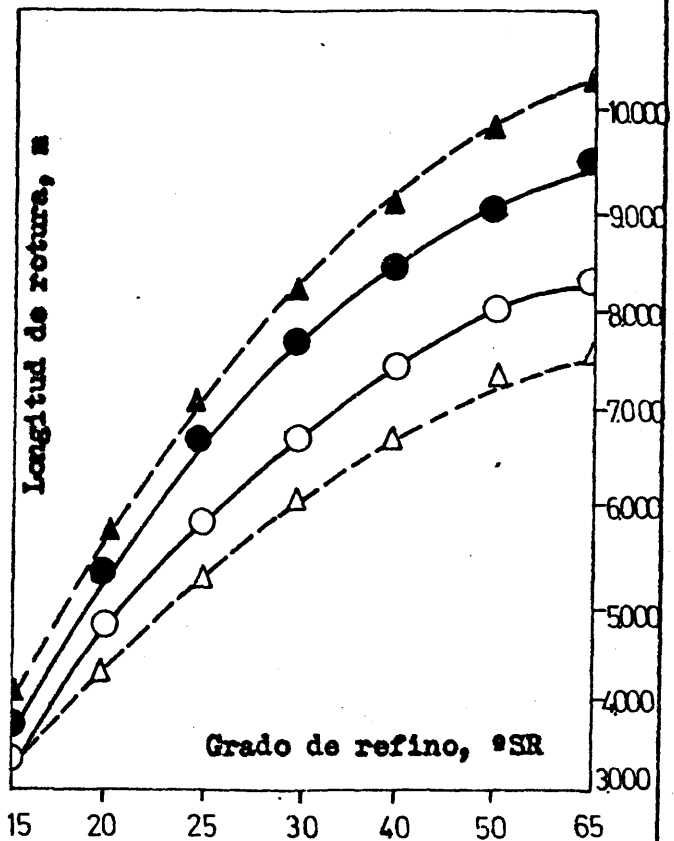
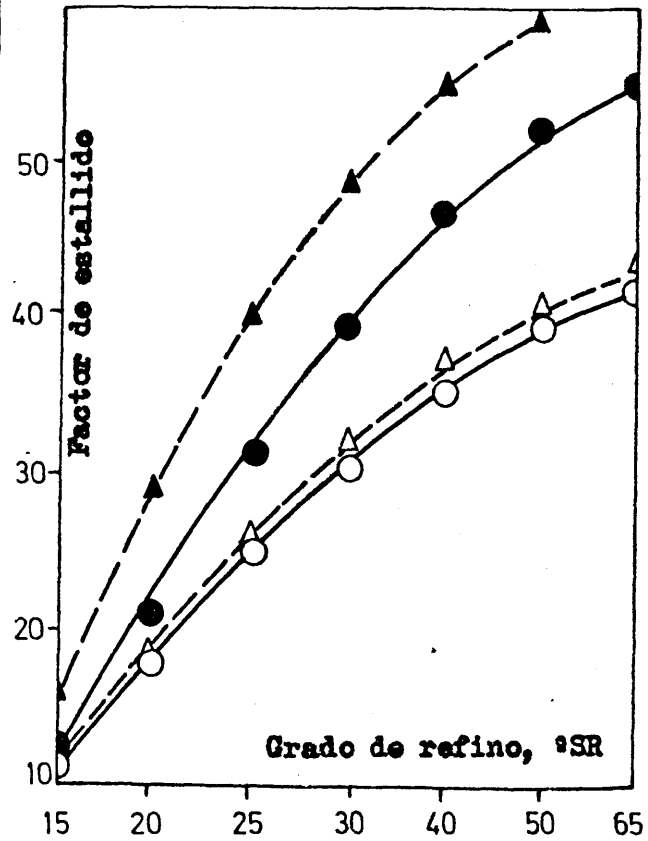


Fig. 18.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO. COMPARACION ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA SIN CORTEZA, DEPURADAS.

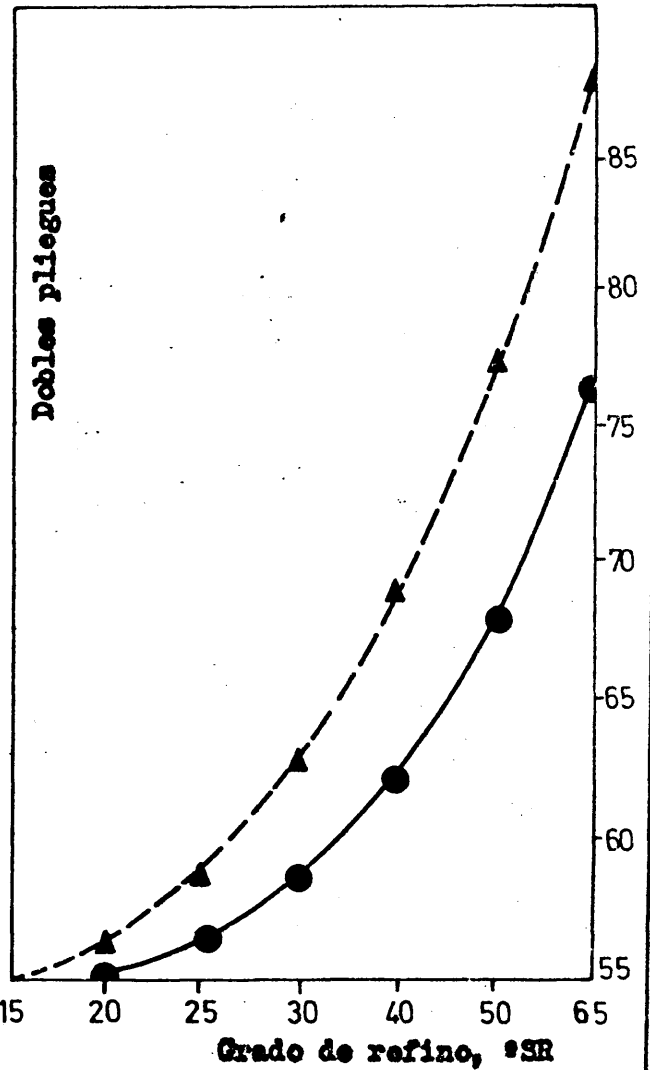
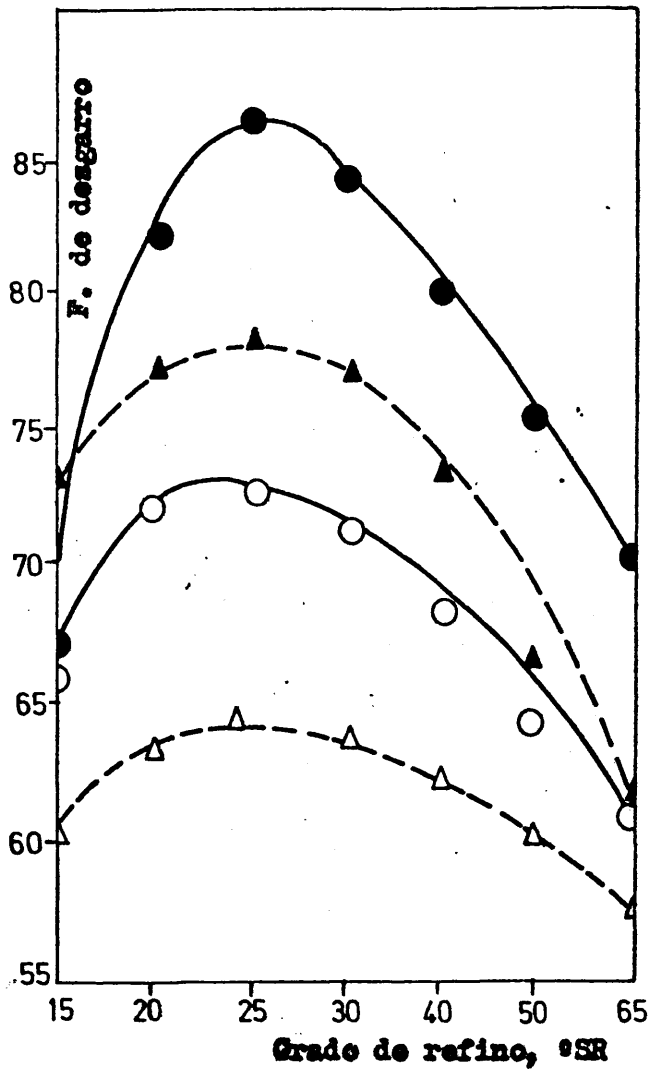
Resistencias al desgarro y al plegado

△ Ramas, Rendimiento 75%

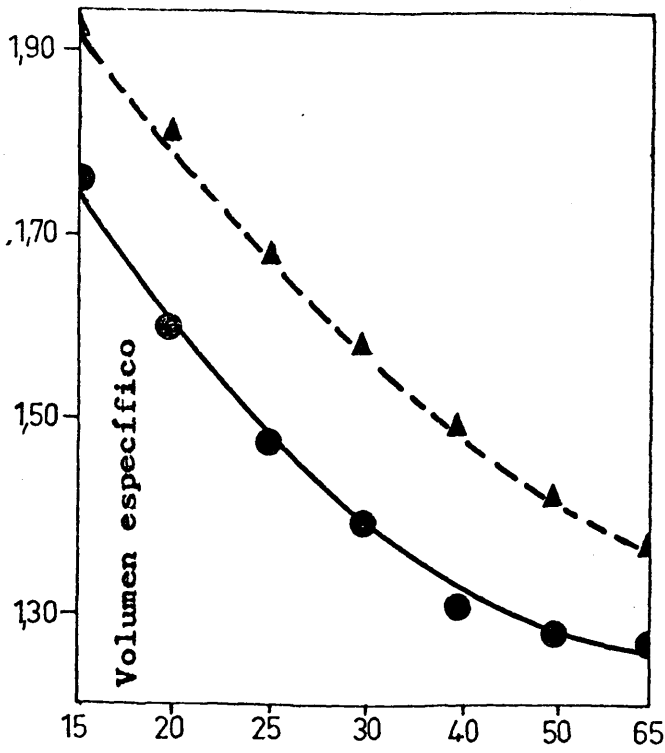
▲ Ramas, Rendimiento 65%

○ Tronco, Rendimiento 75%

● Tronco, Rendimiento 65%

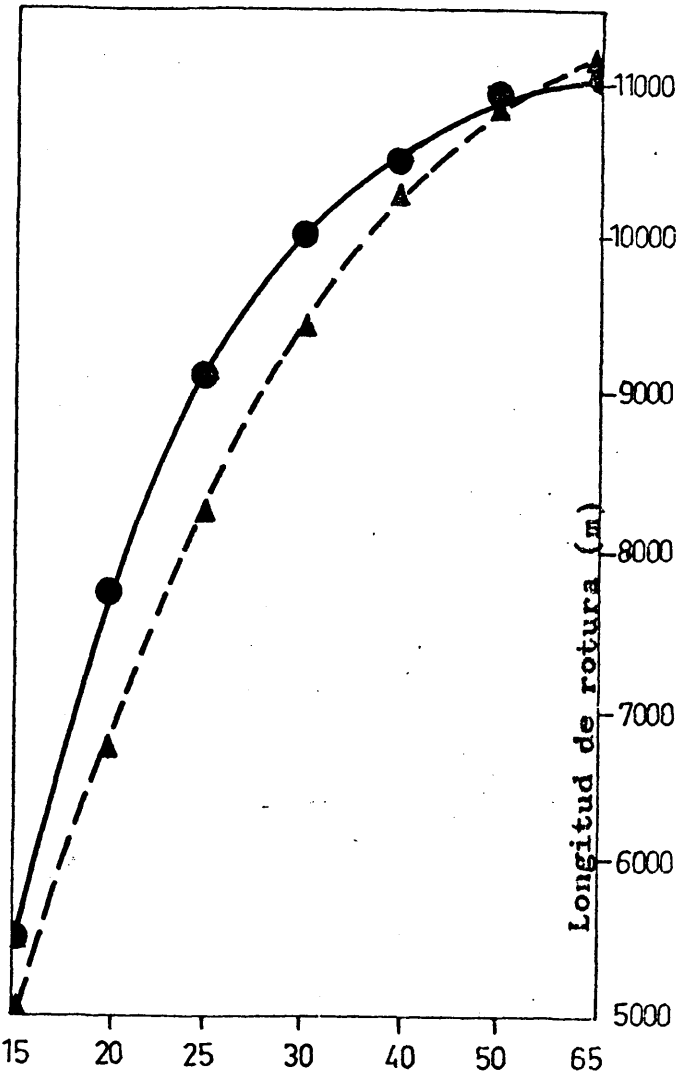
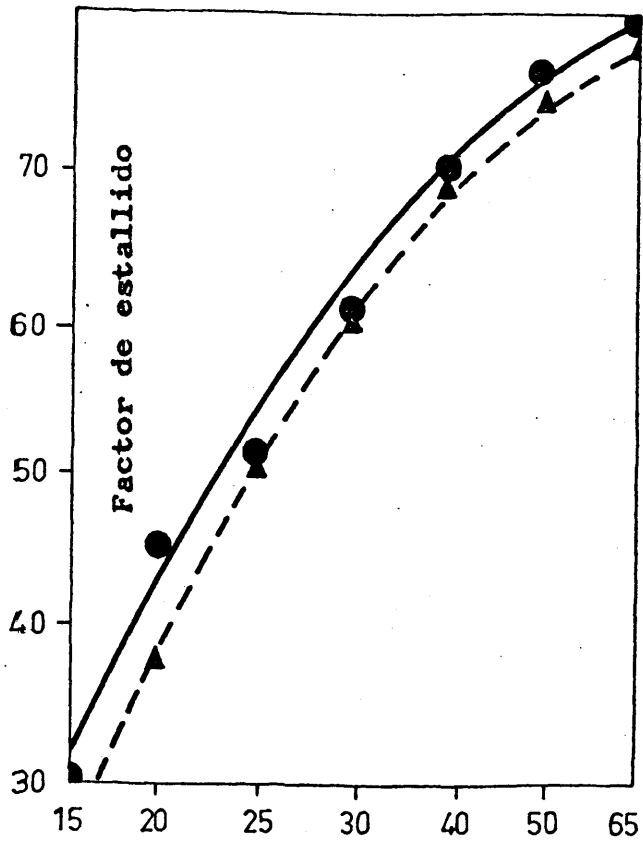


ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA SIN CORTEZA, BLANQUEADAS. Resistencias al volumen específico, al estallido y a la tracción.



● Tronco, rendimiento 65%

▲ Ramas, rendimiento 65%

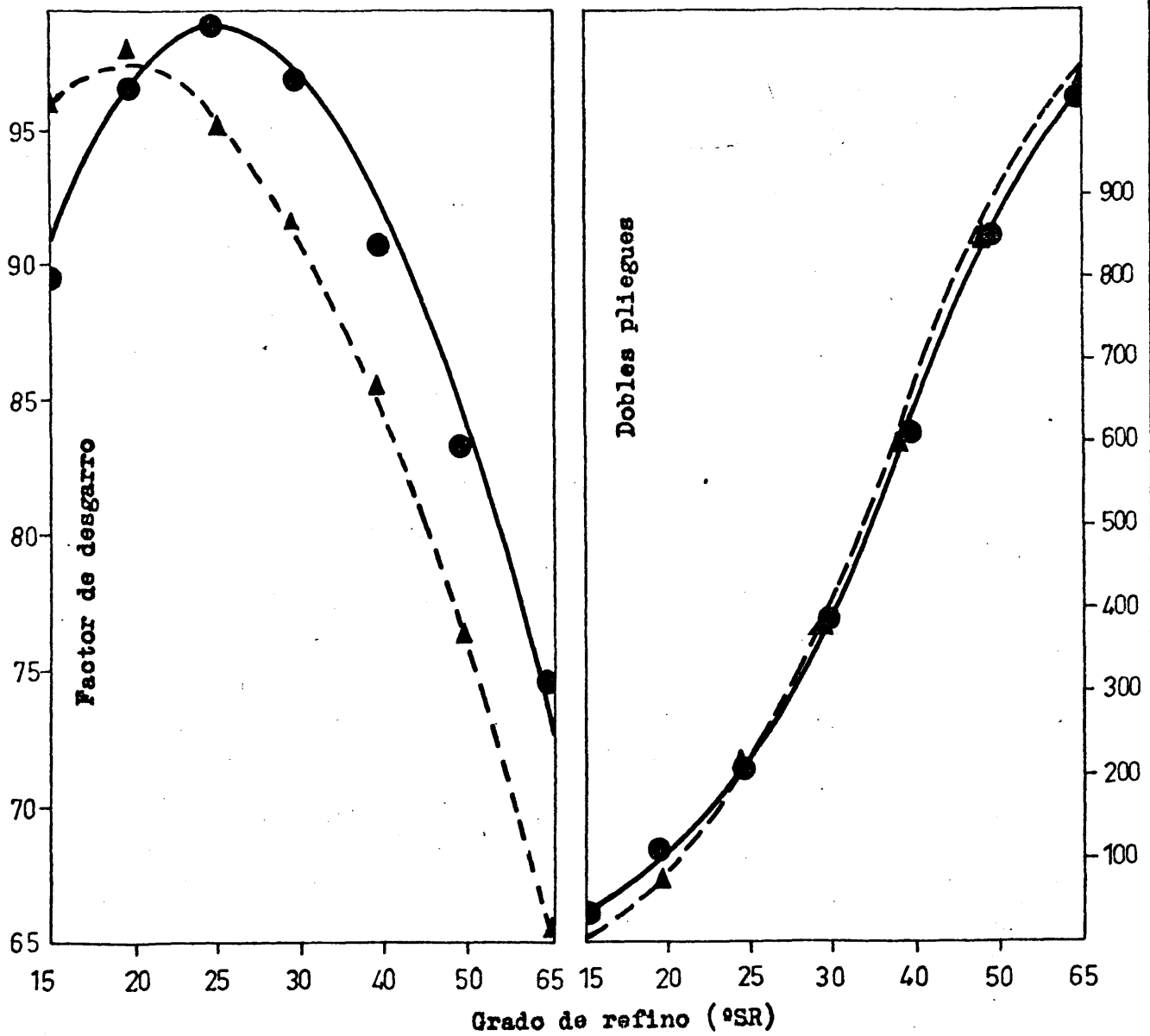


Grado de refino (%SR)

Fig. 20.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO. COMPARACION ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA SIN CORTEZA, BLANQUEADAS. Resistencias al desgarrado y al plegado.

● Tronco, rendimiento 65%

▲ Ramas, rendimiento, 65%



ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA CON CORTEZA, SIN DEPURAR.

Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción.

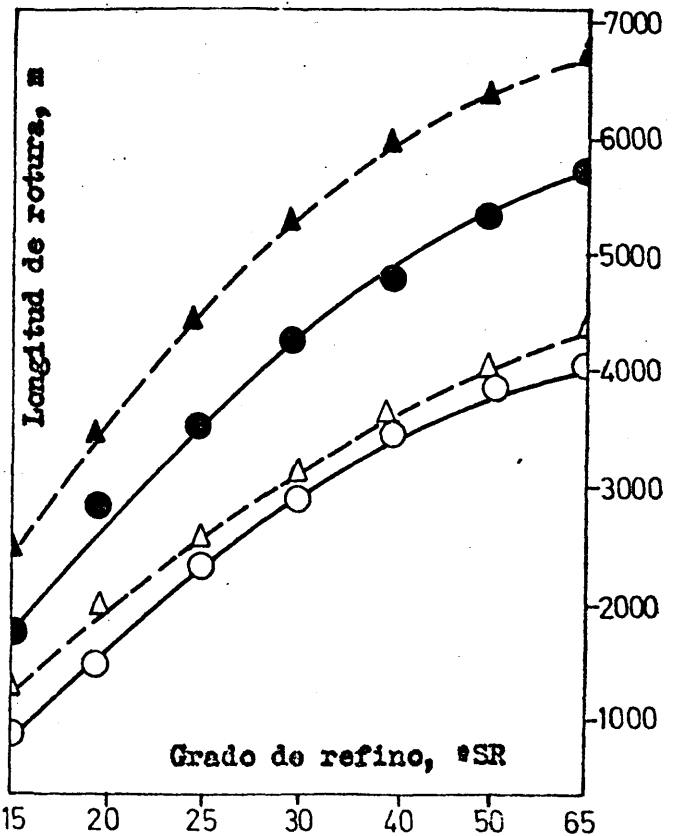
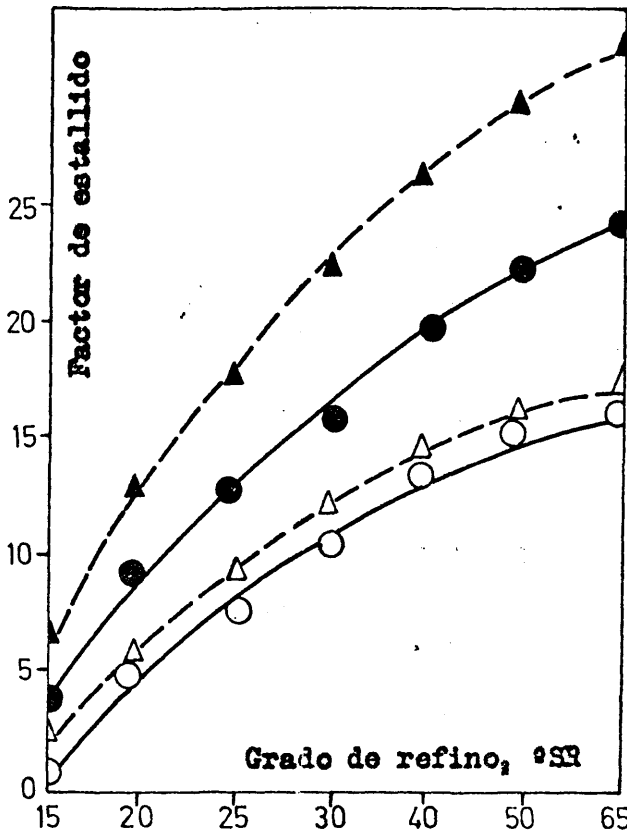
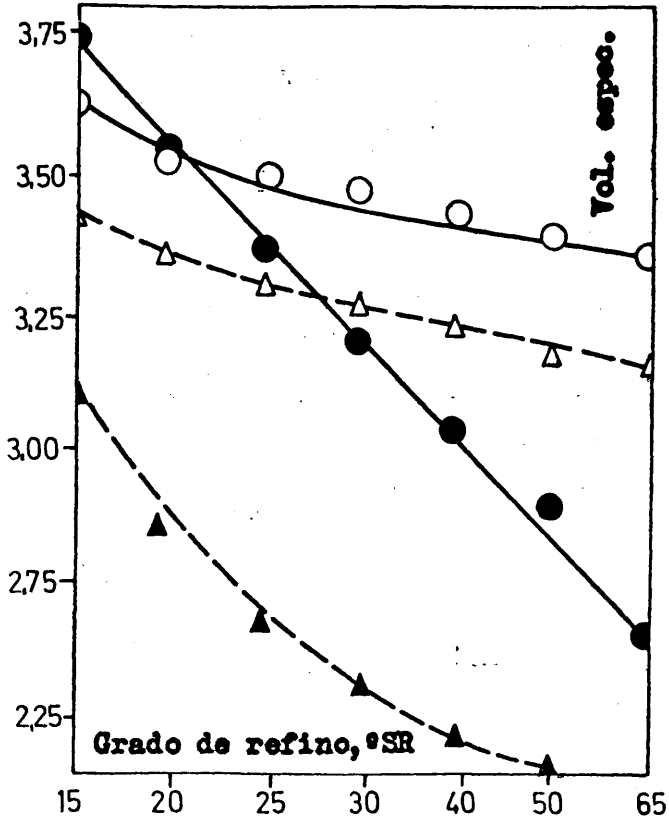
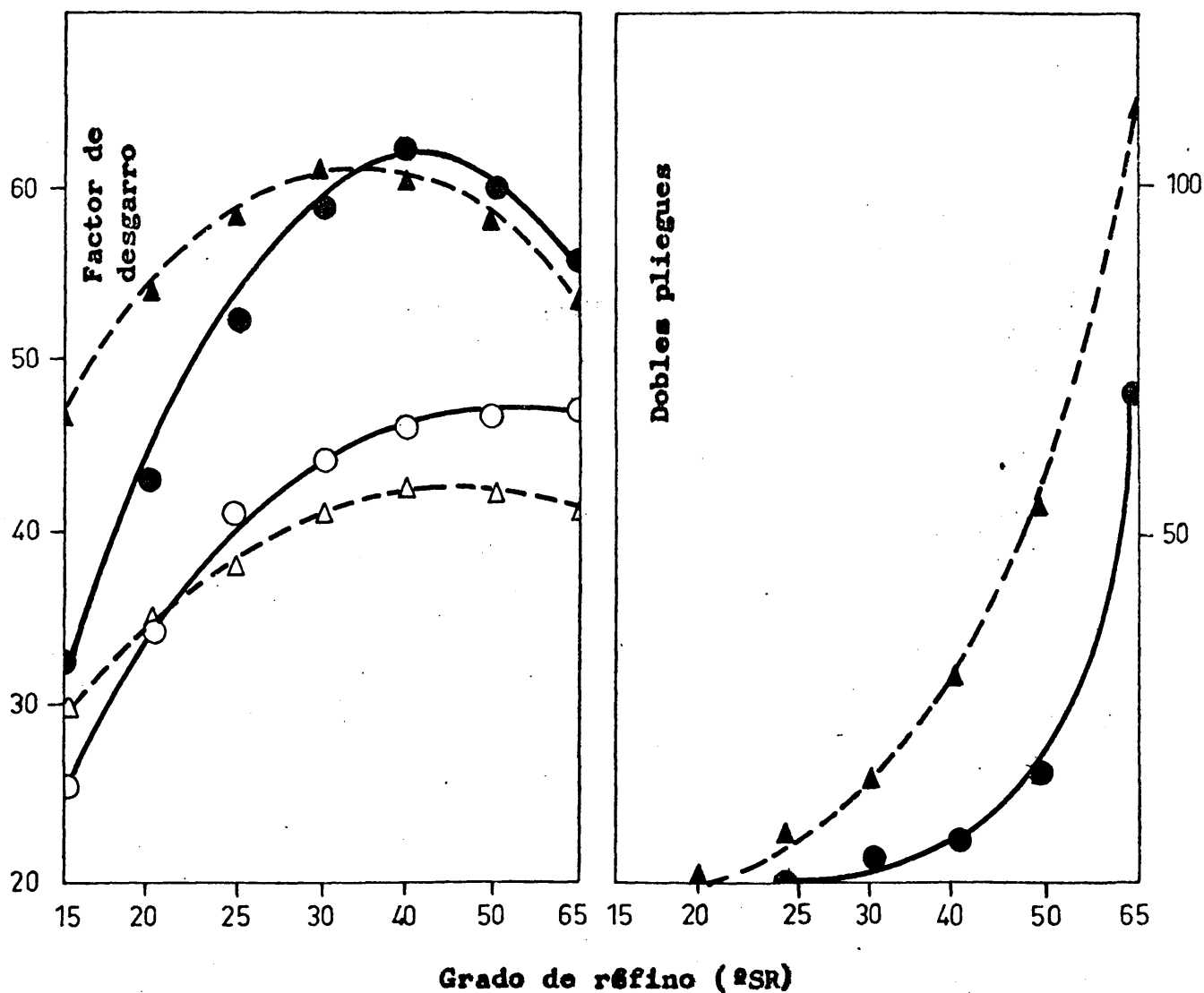


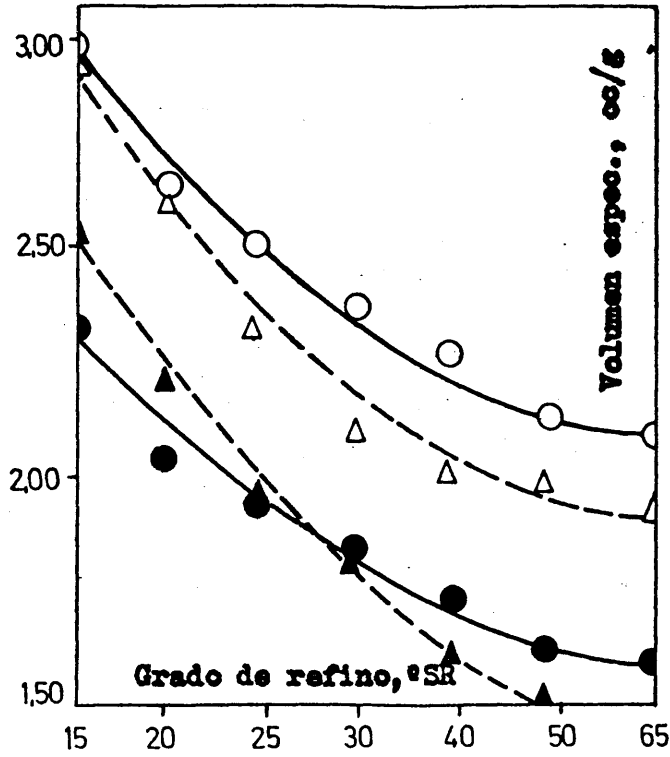
Fig. 22.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO.
COMPARACION ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE
RAMAS, PASTAS OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA
CON CORTEZA SIN DEPURAR. Resistencias al
desgarro y al plegado.

- Tronco, rendimiento 75%
- Tronco, rendimiento 65%
- △ Ramas, rendimiento 65%
- ▲ Ramas, rendimiento 65%



ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERAS CON CORTEZA, DEPURADAS.

Volumen específico y resistencias al estallido y a la tracción.



- Tronco, Rendimiento 75%
- △ Ramas, Rendimiento 75%
- Tronco, Rendimiento 65%
- ▲ Ramas, Rendimiento 65%

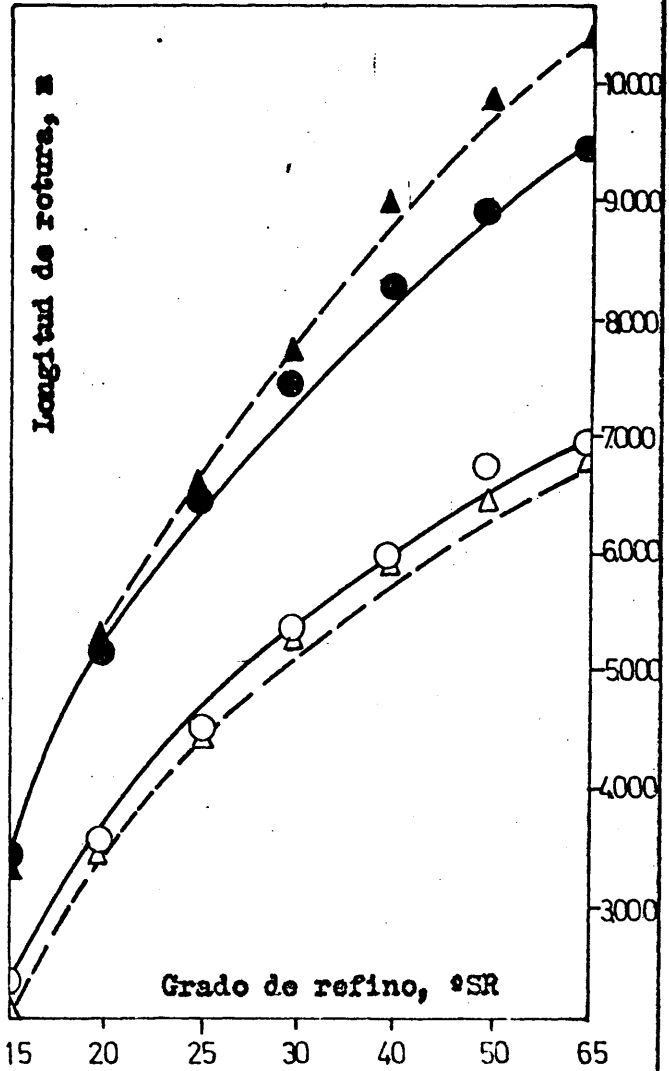
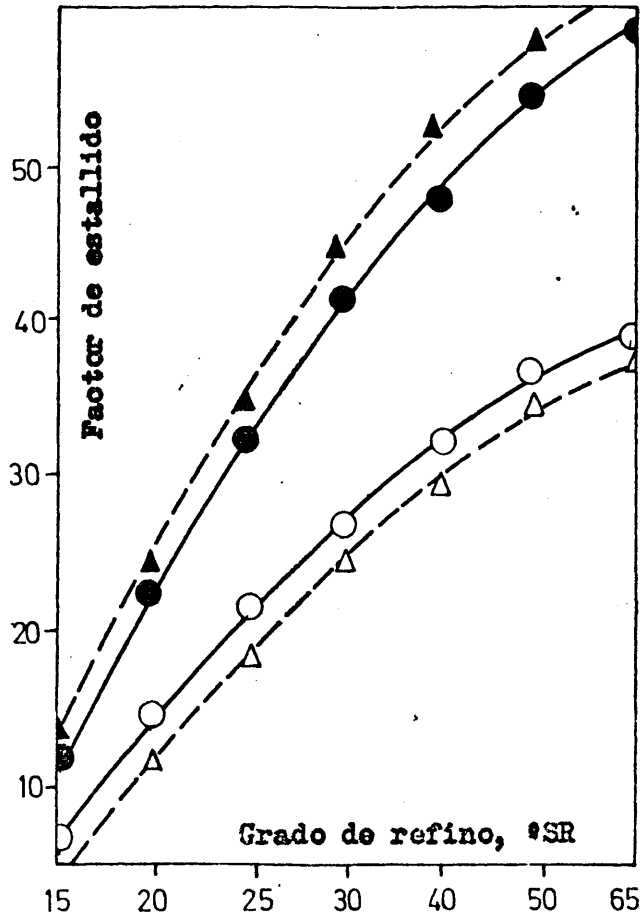


Fig. 24.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO.
 COMPARACION ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE
 RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA CON
 CORTEZA, DEPURADAS. Resistencias al desgarrro
 y al plegado.

○ Tronco, rendimiento 75% ● Tronco, rendimiento, 65%
 △ Ramas, rendimiento 75% ▲ Ramas, rendimiento, 65%

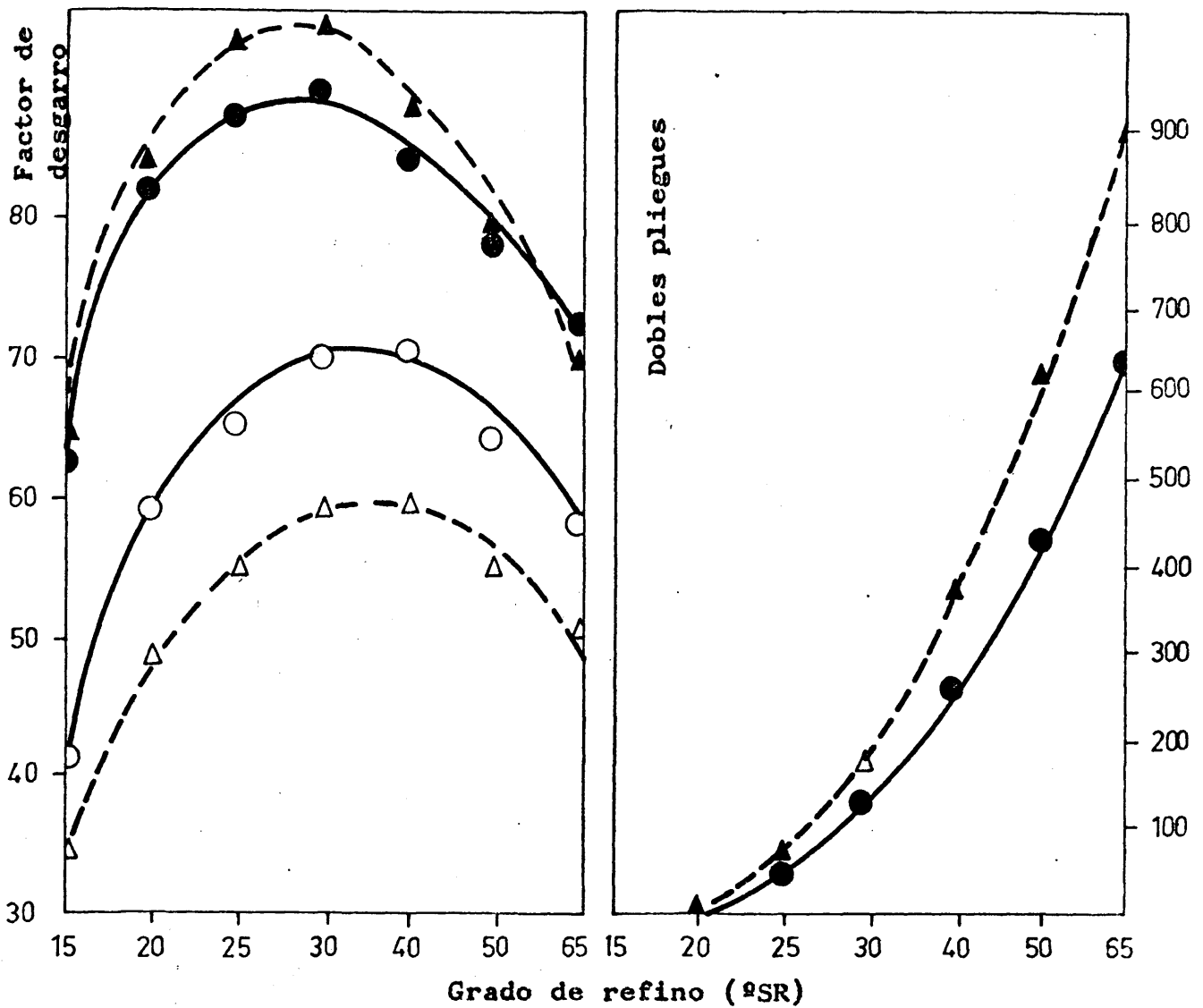


Fig. 25.- PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFIO NEGRO. CONTINUACIÓN
 ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA CON CORTEZA, BLANQUEADAS. Resistencias al estallido a la tracción y volumen específico.

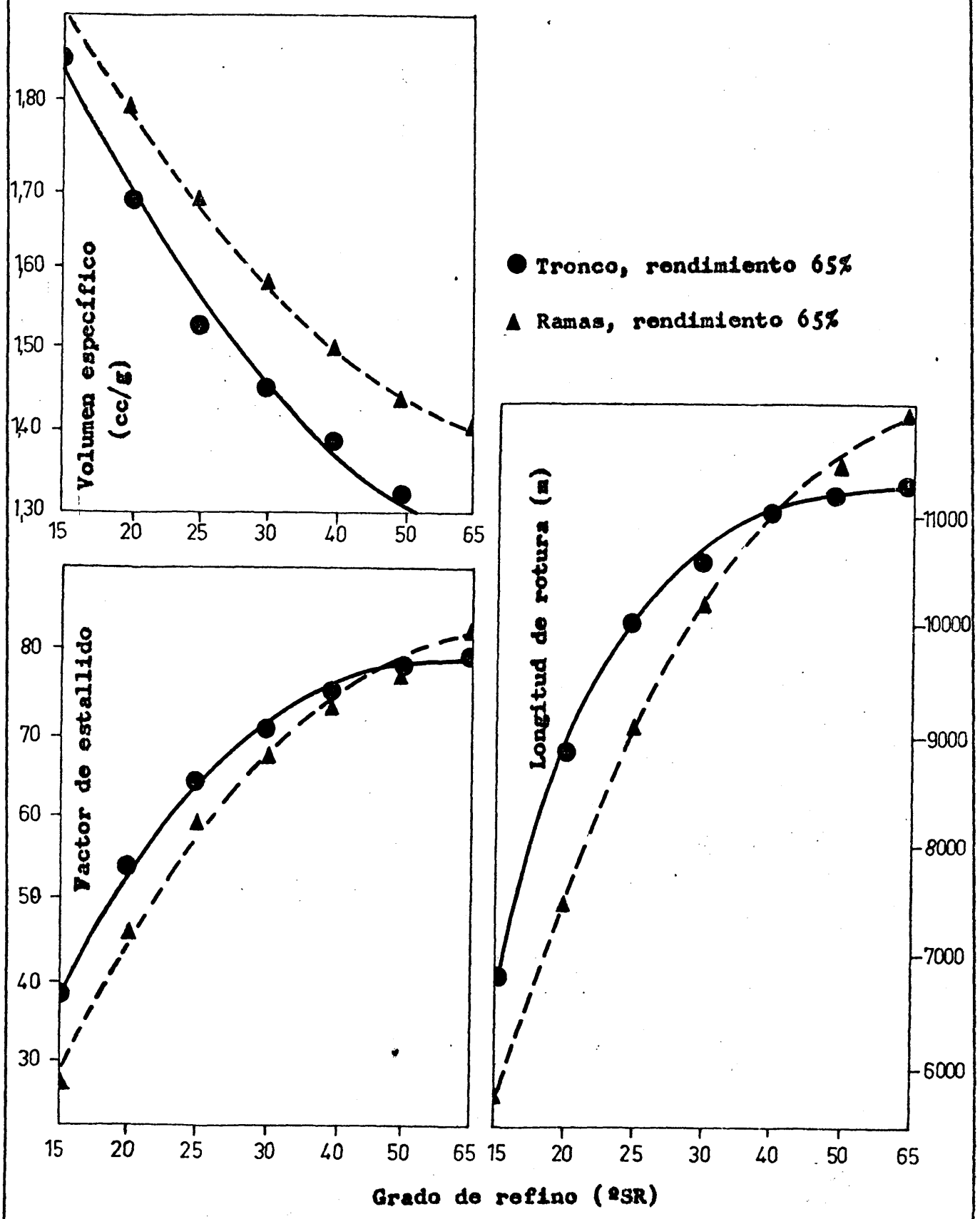


Fig. 26.- PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO. COMPARACION ENTRE PASTAS DEL TRONCO Y DE RAMAS, OBTENIDAS A PARTIR DE MADERA CON CORTEZA, BLANQUEADAS. Resistencia al desgarrar y - al plegado.-

● Tronco, rendimiento 65%

▲ Ramas, rendimiento 65%

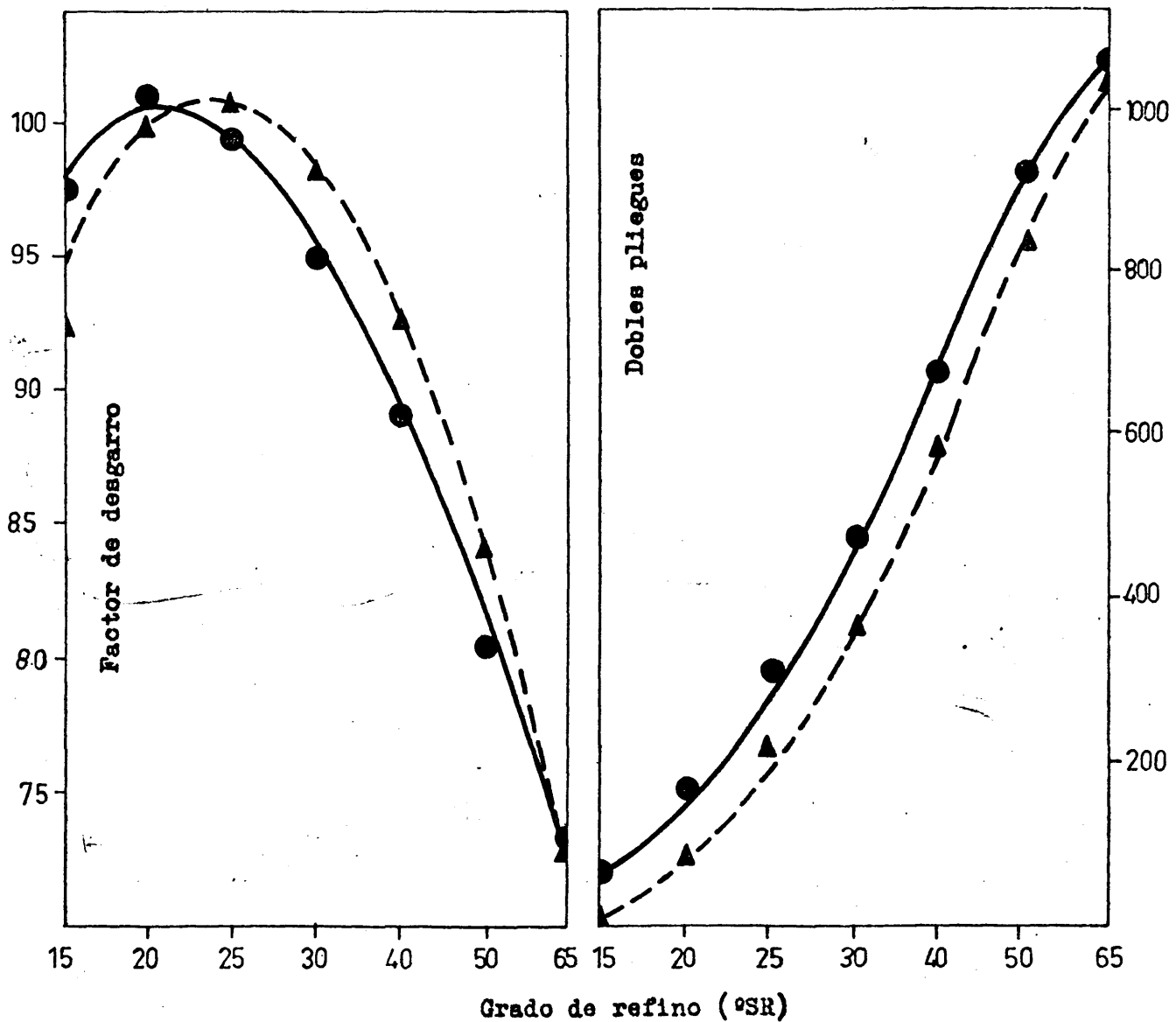
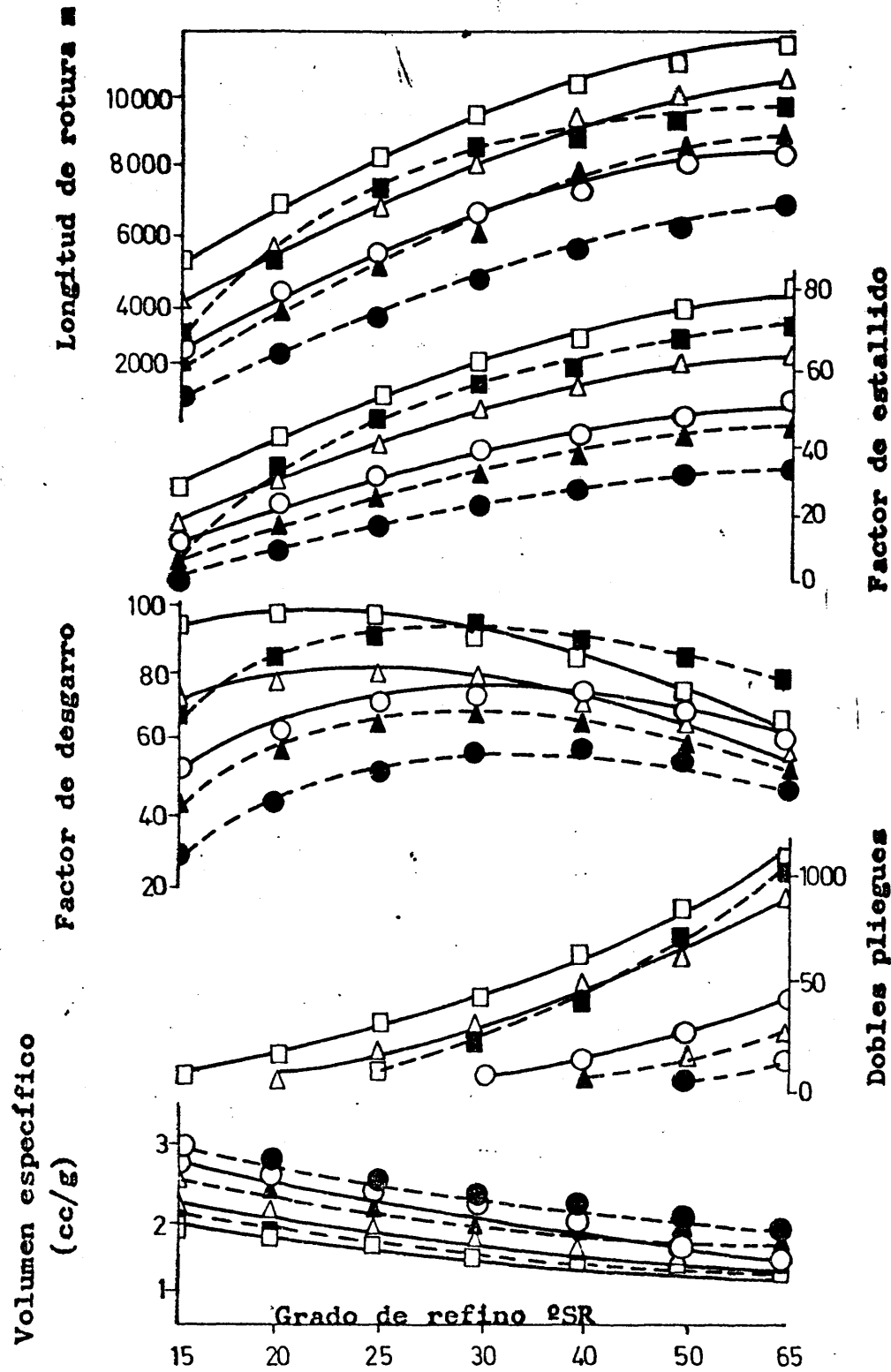


Fig. 27.- COMPARACION ENTRE PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO Y AL BISULFITO DE 65% DE RENDIMIENTO, OBTENIDAS A PARTIR DE RAMAS. Características de las pastas exentas de corteza.



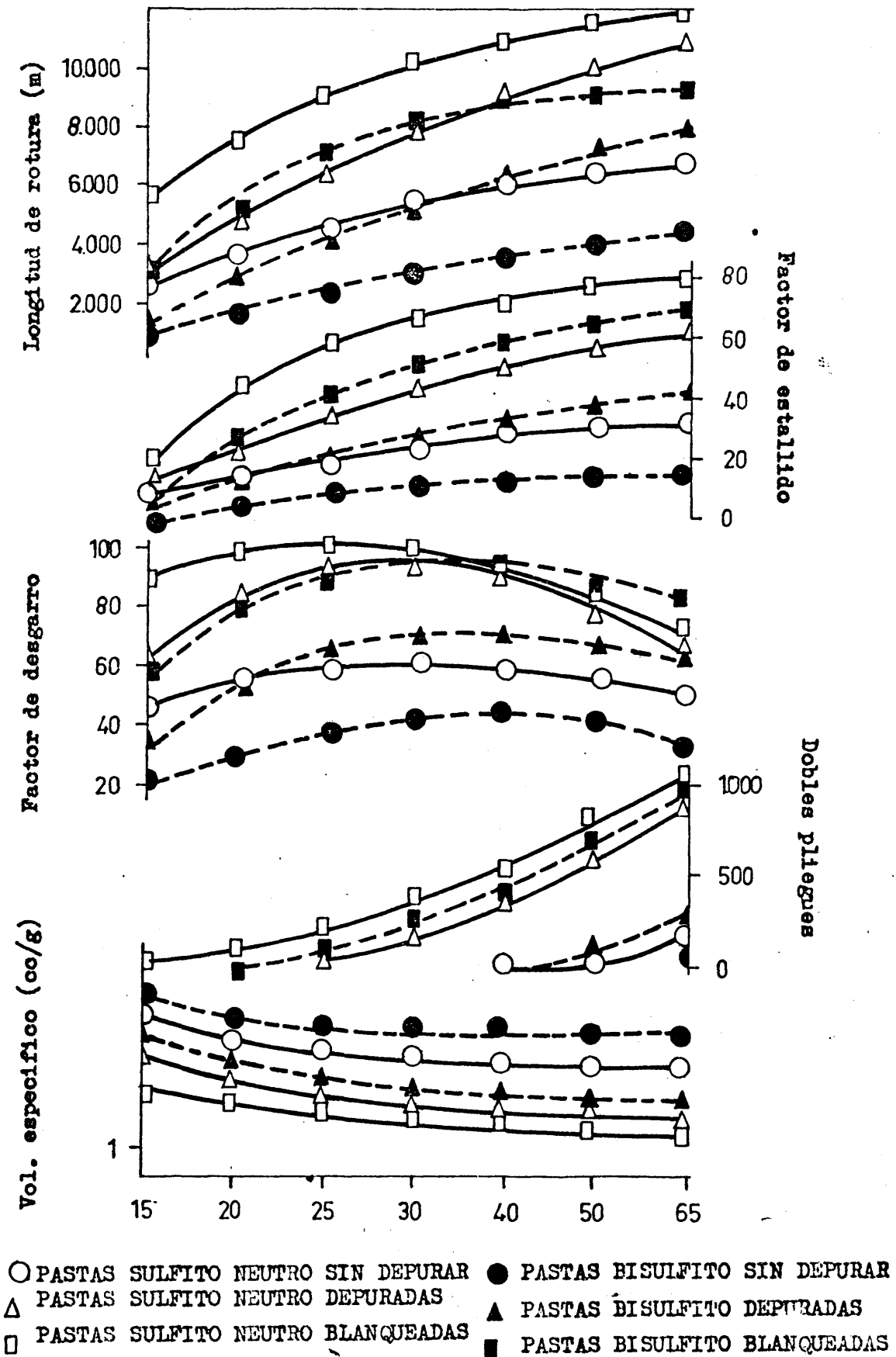
- | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| ○ Pastas sulfito neutro sin depurar. | ● Pastas al bisulfito sin depurar. |
| △ Pastas sulfito neutro depuradas | ▲ Pastas al bisulfito depuradas |
| □ Pastas sulfito neutro blanqueadas | ■ Pastas al bisulfito blanqueadas |

Fig. 26.- COMPARACION ENTRE PASTAS BLANQUEADAS AL SULFITO

NEUTRO Y AL BISULFITO, DE 65% DE RENDIMIENTO, OB-

TENIDAS A PARTIR DE RAMAS.-

Características de las pastas con corteza.



3.3. APLICACION DE LOS PROCESOS SEMIQUIMICOS AL SULFITO NEUTRO Y QUIMICO AL SULFATO, AL ESTUDIO DE LOS QUERCUS NACIONALES.

3.31. Introducción

Como ya se ha indicado, esta parte del trabajo se ha llevado a cabo, utilizando como materia prima, madera descortezada de las cuatro especies de Quercus nacionales siguientes:

- Q. toza (toza)
- Q. lusitánica (quejigo)
- Q. ílex (encina)
- Q. suber (alcornoque)

La madera fue facilitada al Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias por diversos Distritos Forestales, en forma de rollizos de 1 m de longitud, sin descortezar.

Después de su descortezado, los rollizos fueron troceados en una troceadora Carthage, clasificándose seguidamente el material obtenido. Este, debidamente identificado, se guardó en bolsas de plástico que contenían la cantidad requerida para cada cocción.

Se determinaron, sobre muestras de las cuatro especies estudiadas, las características físicas, biométricas y químicas, que se analizan más adelante.

Las cocciones se efectuaron en un digestor vertical, de acero inoxidable, de 15 litros de capacidad, de calentamiento indirecto por vapor, provisto de recirculación de la lejía de cocción a través de un cambiador de calor externo.

En los respectivos cuadros de condiciones operatorias y resultados, se especifican los detalles operatorios de las cocciones efectuadas.

Una vez terminadas las cocciones, se tomaron muestras de las lejías negras correspondientes, antes de proceder a la des-

.../...

carga del digestor, para efectuar los ensayos oportunos referentes a pH y consumo de reactivos.

El material lejiado, una vez lavado convenientemente, fue tratado de distinta forma, según se tratase de pastas químicas o semiquímicas. En el primer caso, se desfibraron en un desfibrador de paleta, mientras que en el caso de pastas semiquímicas, tuvieron que ser desfibradas en un refino de discos SPROUT-WALDRON de forma idéntica a como se detalló en el capítulo 3.2

El tratamiento posterior de estas pastas fue idéntico al que se ha explicado previamente, excepto en lo que se refiere a su depuración centrífuga por medio de un "centricleaner", que ahora no fue necesario por tratarse de madera descortezada.

3.32. Características físicas y biométricas

En el cuadro nº 14, se exponen las características físicas de las cuatro especies consideradas. De ello parece deducirse una ligera supremacía del toza, que presenta una mayor longitud de fibra y menor densidad específica. La proporción de corteza, sin embargo, es menor en la encina. Estos resultados son idénticos a los obtenidos por BUSTAMANTE y SERFATY (9a).

3.33. Características químicas

Las características químicas de las especies estudiadas se exponen en la cuadro nº 15. En él se observa, en primer lugar, la gran proporción de extractos que caracteriza a las especies de este género. Las demás características son similares a las de otras maderas, con la excepción, quizá del contenido en pentosanos, muy elevado también en los Quercus.

Cuadro nº 14.- ESPECIES DEL GENERO QUERCUS. CARACTERISTICAS FISICAS Y BIOMETRICAS (9a)

	Q. ilex (encina)	Q. suber (alcornoque)	Q. toza (toza)	Q. lusitánica (quejigo)
Longitud de fibra, mm				
Máxima	1,50	1,58	1,69	1,47
Mínima	0,30	0,30	0,28	0,40
Media	1,01	1,02	1,20	0,98
Anchura de fibra, μ				
Máxima	25,0	26,0	26,0	26,0
Mínima	10,0	12,0	10,0	12,0
Media	19,0	17,5	17,9	18,1
Relación longitud/anchura	53,2	58,1	67,0	54,1
Espesor de pared, μ	4,5	4,0	4,3	3,7
Proporción de pared, %	48,4	45,5	48,7	41,1
Proporción de corteza, %				
En peso	17	—	21	18
En volumen	19	—	23	22
Densidades				
$\frac{Ps}{Vh} \left(\frac{s/c}{s/c} \right)$	0,72	0,71	0,63	0,70
$\frac{Ps}{Vh} \left(\frac{s/c}{c/c} \right)$	0,65	—	0,49	0,57
$\frac{Ph}{Vh} \left(\frac{s/c}{c/c} \right)$	1,04	1,07	1,08	1,06

Cuadro nº 15.- ESPECIES DEL GENERO QUERCUS. ANALISIS QUIMICO DE LA MADERA

	Q. ilex (encina)	Q. suber (alcornoque)	Q. toza (toza)	Q. lusitánica (quejigo)
Humedad	8,60	7,27	10,97	4,50
Solubilidades:				
En agua fría	7,40	6,94	13,62	8,02
En agua caliente	8,25	9,43	17,28	8,91
En éter	0,39	0,73	0,93	0,83
En alcohol:benceno (1:2)	4,50	2,34	4,84	4,25
En NaOH 1%	20,80	21,76	29,89	19,80
Holocelulosa	73,90	73,69	75,00	74,55
Lignina (a)	19,30	20,60	18,60	20,09
Lignina (b)	15,50	-	-	-
Furfural	16,30	11,69	10,44	12,79
Pentosas	26,30	23,14	20,22	24,77
Pentosanos	23,20	20,37	17,79	21,80
Taninos	3,60	-	-	-
Cenizas	0,59	1,09	0,75	0,98

3.34. PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO

La influencia de las distintas variables que intervienen en el proceso (concentración de productos químicos, temperatura, tiempo de tratamiento, etc.) ha sido previamente estudiada, precisamente empleando como materia prima las especies de Quercus objeto de este trabajo (9), por lo que no nos referiremos a ella. Además, su estudio caería fuera de los propósitos del presente trabajo que trata de encontrar un aprovechamiento racional de esta materia prima.

Las condiciones operatorias empleadas en las cocciones efectuadas se recogen en los cuadros nos. 16 y 17. En él, para una mejor contrastación entre los resultados obtenidos sobre cada especie, se han agrupado juntas todas las cocciones efectuadas en las mismas condiciones de concentración de sulfito y carbonato en la lejía blanca.

Se han empleado en las distintas cocciones efectuadas, sulfito sódico -en porcentajes sobre madera seca variables entre 50 y 15%- y carbonato sódico, como agente tampón, en concentraciones que variaron entre el 22 y el 4%. Con ello se mantuvo el pH inicial entre 7,5 y 8,5. El pH final se mantuvo, en lo posible, dentro de estos límites, aunque existe una tendencia a que se produzca una ligera subida, no muy acusada y que, sólo en un caso sobrepasó el valor de 10.

En todos los casos se invirtió un tiempo de 2 horas 30 minutos en el periodo de impregnación hasta alcanzar la temperatura máxima, que fue de 170° C, variandose el tiempo de permanencia en esta temperatura en la forma que se indica en los cuadros nos. 16 y 17. Es necesario un tiempo de subida algo elevado, para lograr una perfecta impregnación de este tipo de madera.

En los citados cuadros se indican, además, los consumos de Na_2SO_3 , expresados en gramos de sulfito por kg de madera empleada, para facilitar la comparación entre las distintas cocciones,

.../...

así como los rendimientos conseguidos en cada caso, los índices - Kappa de las diferentes pastas y su contenido en lignina residual.

Las astillas de maera, una vez tratadas químicamente en la forma indicada, fueron lavadas y desfibradas en un refino de discos SPROUT-WALDRON, en dos pasadas. A continuación, se depuraron en un tamizador horizontal de ranura, tipo WEVERK, determinándose seguidamente, una vez espesadas en una centrífuga CEA, los rendimientos en pasta útil.

Se tomaron muestras de las lejías negras y de las pastas, para efectuar los correspondientes análisis indicados en los cuadros antes citados.

Posteriormente, se refinaron las pastas en una pila holandesa VALLEY, tomándose muestras a distintos intervalos de tiempo, para determinar el grado de refino y, una vez elaboradas las correspondientes hojas de ensayo en un formador de hojas RAPID-KOH TEN, las características físico-mecánicas y ópticas de dichas hojas. Estas características aparecen reseñadas en los cuadros nos, 18, 19, 20, 21 y 22.

Con objeto de ver la viabilidad de las pastas semiquímicas de los Quercus nacionales para su empleo en papeles blancos, se efectuaron distintos ensayos de blanqueo. Estos ensayos se efectuaron sobre pasta cruda de encina (muestra nº 37) y de toza (muestra nº 48), como representativos de los dos grupos en que podrían dividirse, a la vista de los resultados obtenidos para la preparación de pastas crudas y sus características, que han sido anteriormente reseñadas.

Se efectuaron blanqueos sobre dichas muestras, según distintas secuencias, que fueron las siguientes:

CEHH : Cloración, extracción alcalina, hipoclorito, hipoclorito.

CEHP : Cloración, extracción alcalina, hipoclorito, peróxido.

Las condiciones generales de tratamiento en cada una de las fases consideradas, fueron las siguientes:

.../...

Cloración:

Consistencia 3%
pH 2,5
Temperatura 20-25° C
Tiempo de tratamiento 1 hora.

Extracción alcalina:

NaOH referido a pasta seca 3,5%
Consistencia 8%
Temperatura 60° C
Tiempo de tratamiento 2 horas

Hipoclorito:

Consistencia 8%
pH 8-10
Temperatura 40° C
Tiempo de tratamiento 2 horas.

Peróxido:

Consistencia 12%
pH 10-11
Temperatura 70° C
Tiempo de tratamiento 2 horas.

Los resultados obtenidos sobre las muestras blanqueadas se detallan en el cuadro nº 23. Es preciso indicar, que estas pastas se blanquean con relativa facilidad, aunque el consumo total de cloro es más elevado que en el caso de blanqueo de pastas químicas -como más adelante se verá- dado el mayor contenido de lignina de las pastas semiquímicas crudas. Por el contrario, los rendimientos en pasta blanqueada son más elevados que los de las pastas químicas.

Como puede observarse, se obtienen pastas con un excelente grado de blancura y con un rendimiento elevado. Este es superior en el caso de la encina, pero hay que tener en cuenta que también la pasta cruda original presentaba un rendimiento más eleva-

.../...

do que la de toza.

Los consumos de cloro son elevados, comparados con los de las pastas químicas, pero hay que tener en presente el menor índice de delignificación de las pastas semiquímicas. En contrapartida, el proceso de cocción para obtener pastas semiquímicas, es más económico que en el caso de obtener pastas químicas, lo que equilibra el mayor costo del proceso de blanqueo. Como ventaja fundamental, destaca el mayor rendimiento en pasta blanqueada, en el caso de las pastas semiquímicas. El comportamiento de las dos especies elegidas, es muy similar, lo que también debe suceder cuando se blanquean pastas de quejigo o alcornoque. Las únicas diferencias lógicas que deben encontrarse serán las de los rendimientos finales alcanzados que, en cualquier caso, dependerán de los rendimientos en pasta cruda obtenidos en el proceso de cocción.

Las pastas blanqueadas, así obtenidas, se refinaron en un molino LAMPEN preparándose, a partir de las pastas refinadas, hojas de ensayo para la determinación de las correspondientes características. Estas aparecen en el cuadro nº 24. En él se han separado convenientemente los dos tipos de pastas blanqueadas obtenidas, que lo fueron, respectivamente, según las secuencias de blanqueo CEHH y CEHP, como se ha indicado anteriormente. Destaca, por un lado, la ganancia en las características mecánicas, con respecto a las pastas crudas lo que, como más adelante indicaremos, es típico de las pastas semiquímicas. Por otro lado, resultan ser ligeramente más resistentes las pastas obtenidas mediante la secuencia CEHP. Estos dos hechos serán explicados más adelante.

3.341. Análisis de los resultados obtenidos

Del examen de los cuadros nos. 16 y 17, se desprende, en primer lugar que, para tratamientos idénticos, se obtienen rendimientos más elevados con la encina, siguiendo a esta el alcornoque, el quejigo y, finalmente, el toza. Además, como se observa en la figura nº 29, en la que se ha representado la variación del rendimiento con consumo de reactivo, para las cuatro especies, los rendimientos más bajos, para un determinado valor del consumo,

.../...

corresponden al toza.

Este hecho está íntimamente ligado con el contenido de la madera en sustancias solubles que, como puede observarse en el cuadro nº 15, es más elevado en las mádera de toza. Las demás son más comparables, existiendo diferencias que son las que condicionan los resultados a los que luego nos referiremos.

Sin embargo, para pastas obtenidas en condiciones idénticas, las mejores características mecánicas corresponden a la de toza. Si comparamos, por ejemplo, las cocciones efectuadas con 15% de Na_2SO_3 y 4% de Na_2CO_3 , a 50º SR de refino, aproximadamente, se obtienen los resultados siguientes:

	<u>Nº de cocción</u>	<u>Rendi- miento %</u>	<u>L. de ro tura m.</u>	<u>Factor estallido</u>	<u>Factor desgarro</u>
Encina	40	71,5	3.350	16,0	52,5
Alcornoque	47	65,4	3.250	6,0	29,5
Quejigo	51	63,5	4.850	23,0	59,5
Toza	55	63,2	4.100	24,5	60,5

Es decir, presenta mejores características la pasta de toza, seguida por las de quejigo, encina y alcornoque, por este orden.

Idéntica conclusión se obtendría, comparando, de forma igual a como se acaba de hacer con las características mecánicas los tiempos de refino para alcanzar un grado de refino de 50º SR, lo que es un índice de consumo de energía durante la ejecución de refino. Así, se deduciría que la pasta de toza, necesitó 25 minutos, la de alcornoque 27 minutos, la de quejigo 30 minutos y la de encina 37 minutos.

Todo lo anterior puede verse de forma más completa en las curvas de la figura nº 30, En las distintas series de curvas representadas se comparan las características mecánicas de pastas consideradas (muestras nos. 40, 47, 51 y 55), en función del grado de refino. Se han representado también las curvas de refino, es decir, las curvas que relacionan la aptitud al refino de las -

.../...

cuatro pastas consideradas, en función del tiempo de tratamiento de la pila VALLEY.

Estas conclusiones concuerdan básicamente con las de BUSTAMANTE (9) sugiriéndose, además, que, para obtener pastas de encina y alcornoque, de características similares a las de toza, habría que forzar el tratamiento químico, lo que, por otra parte, supone una elevación del costo del proceso de cocción. De esta forma se obtendría pastas de encina y alcornoque de menor rendimiento, pero más delignificadas. Ya se ha indicado antes que este hecho está relacionado, indudablemente con el mayor contenido de sustancias extractivas de la madera de toza, unido a un menor contenido de lignina y mayor de holocelulosa, que las otras tres especies. Para todos los efectos, el quejigo ocupa una posición intermedia entre el toza por un lado, y la encina y alcornoque por el otro.

Como se ha dicho antes, para un determinado consumo de reactivos, durante la cocción, los mayores rendimientos corresponden a la encina y los menores al toza.

El alcornoque y el quejigo, a este respecto, mantienen, una tónica muy similar aunque, para consumos elevados, es decir, en la zona de pastas más delignificadas, el alcornoque presenta rendimientos algo más elevados, mientras que para consumos pequeños, es decir, en la zona de pastas menos delignificadas, es el quejigo, de entre ellos dos, el que muestra rendimientos ligeramente elevados. Así, por ejemplo para tres niveles de consumo de Na_2SO_3 (alto, bajo y medio), los rendimientos de las cuatro especies, son los siguientes:

<u>Especie</u>	<u>Na_2SO_3 consumido</u>		
	<u>150 g/kg</u>	<u>110 g/kg</u>	<u>70 g/kg</u>
	<u>Rendimiento %</u>		
Encina	62,2	68,5	79,0
Alcornoque	60,0	63,5	70,5
Toza	60,0	60,2	63,8
Quejigo	59,2	63,5	71,7

En la figura nº 30 se han representado las curvas correspondientes a algunas de las características físicas de las pastas de las especies consideradas. Estas pastas fueron obtenidas en condiciones idénticas de tratamiento y son las señaladas en la tabla de la página

En las curvas de la figura nº 30 a), puede estudiarse la aptitud al refino de las cuatro pastas. Se ha representado el grado de refino para distintos intervalos de tratamiento en pila holandesa Valley. Como puede verse, la pasta con mayor aptitud al refino, es decir, la que requiere menores tiempos de tratamiento para alcanzar un determinado grado, es la de toza, seguida por las de alcornoque y quejigo y, más separada, en último lugar, la de encina. Las diferencias no son, ciertamente, muy grandes pero, sin embargo, la consecuencia inmediata que se deduce de la comparación entre las curvas correspondientes al toza y a la encina, es que la pasta de esta última, consumió por término medio, entre un 15 y un 30% más de energía durante el refino que la pasta de toza, según el grado de refino que quiera alcanzarse.

En las curvas de la figura nº 30 b) c) d) y e), se han representado, en función del grado de refino, la consistencia a la tracción (longitud de rotura), al estallido, al desgarrar y al plegado, de las pastas consideradas. En ellas puede verse que el toza supera a los demás, especialmente al alcornoque que, en este aspecto presenta unas características apreciablemente inferiores a las de las demás especies.

Antes se ha dicho que para que las pastas de encina y alcornoque adquirieran características similares a las de toza y, en cierto modo también, a las de quejigo, era preciso forzar las condiciones operatorias para disminuir el rendimiento. Con objeto de confirmar ésto, a continuación se comparan pastas de rendimientos similares (con la excepción de la de alcornoque, que es un poco más elevada). Se trata de las pastas siguientes:

Toza:	Rendimiento 63,2% (muestra nº 51)
Encina:	Rendimiento 63,5% (muestra nº 34)
Quejigo:	Rendimiento 63,5% (muestra nº 55)

.../...

Alcornoque: Rendimiento 65,2% (muestra nº 46)

Con los datos correspondientes a estas pastas, se han trazado las curvas de la figura nº 3. En la 31 a) se ha representado la resistencia a la tracción, expresada como longitud de rotura, en función del grado de refino. Como puede verse, las curvas correspondientes a la encina, toza y quejigo casi se confunden, lo que indica una similitud en lo que se refiere a esta característica física, mientras que la pasta de alcornoque, parece, en este aspecto, inferior a las otras, aunque la diferencia no es grande.

Mayor es la diferencia en lo que se refiere a la resistencia al estallido y al desgarro (figuras nos. 31 b) y c)). Las pastas de toza, encina y quejigo son también muy similares en lo que se refiere a la resistencia al estallido, aumentando las diferencias en la de encina con respecto a las otras en la resistencia al desgarro.

Es decir, las características que dependen de la formación de enlaces covalentes por puente de H (tracción y estallido) tienden a igualarse en las tres pastas (la de alcornoque se desvía mucho de esta tónica, lo que indica que habría que forzar aún más las condiciones operatorias), mientras que las que dependen del tamaño de fibra no siguen esta tónica.

Antes se ha indicado que una utilización muy apropiada de las pastas semiquímicas es su empleo en la fabricación de papel de ondular como tripa de cartón ondulado. Con objeto de estudiar la viabilidad de las pastas de Quercus para este fin, se han preparado pastas de los siguientes rendimientos:

Encina	71,5% (muestra nº 40)
Alcornoque	67,2% (muestra nº 48)
Toza	66,1% (muestra nº 52)
Quejigo	70,5% (muestra nº 56)

Con ellas se elaboraron hojas de ensayo de un gramaje de 130 g/m con las que se prepararon probetas para el ensayo Cónora-C.M.T. En este ensayo, la probeta de papel se somete a un

.../...

tratamiento para su ondulado, siendo adherida, seguidamente sobre una cinta adhesiva. Después de un periodo de tiempo de 60 minutos se ensaya la resistencia al aplastamiento de la probeta así preparada, lo que es una indicación de la aptitud del papel que se ensaya, para su utilización como tripa del cartón ondulado. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Encina	31
Alcornoque	28
Toza	34
Quejigo	29

Valores estos bastante aceptables y que confirman la utilidad de las pastas de elevado rendimiento en la industria del cartón ondulado. También en este caso es evidente la superioridad del toza sobre las demás especies, sin que las diferencias, sobre todo con respecto a la encina, sean excesivas.

En lo que respecta a su aptitud al blanqueo ya se ha indicado antes que este procede sin dificultad aunque, como es lógico, dado el elevado contenido de lignina de las pastas semiquímicas crudas, el consumo de agentes de blanqueo es más elevado que en el caso de las pastas químicas.

En el cuadro nº 24, se detallan las características físico-mecánicas y ópticas de las pastas blanqueadas obtenidas. Dos hechos destacan de su observación, En primer lugar, de las dos secuencias de blanqueo utilizadas con ambas pastas (CEHH y CEHP), - que sólo se diferencian en la última etapa (que es con hipoclorito en un caso y con peróxido en otro), las pastas más resistentes se obtienen con la secuencia que utiliza dos etapas de hipoclorito. Esto no siempre sucede de esta forma, especialmente cuando se blanquean pastas químicas. La razón para que en nuestro caso suceda así reside en un hecho al que se hará referencia también más adelante y que es el siguiente: las pastas semiquímicas, como consecuencia del suave tratamiento químico sufrido por la madera durante la cocción, conservan un elevado porcentaje de lignina residual. Esta, situada en las capas externas de las fibras, bloquea

.../...

efectivamente lugares en los que podría establecerse uniones covalentes por puentes de H con fibras contiguas. A la hora de llegar a la última etapa del blanqueo, nos encontramos con fibras celulósicas bastante deslignificadas y dos posibles tratamientos, - con hipoclorito o con peróxido. El tratamiento con peróxido no su pone un ataque sobre la lignina, sino que lo único que se produce es una decoloración de los grupos cromóforos de la lignina, pero sin que exista deslignificación. En el tratamiento con hipoclorito sin embargo, se efectúa un ataque efectivo de la lignina, como resultado del cual quedan libres porciones inicialmente bloqueadas - por la lignina, que permitan el establecimiento de un mayor número de uniones entre fibras contiguas y, por tato, se consiguen re sistencias superiores.

El segundo hecho de interés, es el mejoramiento de las características mecánicas, como consecuencia del blanqueo.

Cuand se blanquea una pasta mecánica tiene lugar un debilitamiento de sus características mecánicas, junto con una dismi nución, bastante acentuada, que depende en cada caso de la exten sión del tratamiento, de la viscosidad de la pasta. Estas pastas están bastante deslignificadas, oscilando por lo general su conte nido de lignina, entre el 1 y el 4%. En cualquier caso, pero de - forma más acentuada si se trata de pastas alcalinas, durante el - proceso de cocción de la madera ha tenido lugar, simultáneamente con la delignificación un ataque de la fracción hemicelulósica de - la madera. Este ataque depende, como es lógico, de la severidad - del proceso de cocción pero siempre degrada una porción importan te de las hemicelulosas e, incluso, de la celulosa.

En el proceso al bisulfito, y debido a las condiciones ácidas en que se opera, los polisacáridos sufren un proceso de de gradación, es decir las cadenas de celulosa y hemicelulosa se re ducen en longitud, siendo más acusado este efecto en las cadenas de hemicelulosa, mucho más cortos inicialmente que las de celulo sa.

En los procesos alcalinos, las hemicelulosas tienden a disolverse directamente, sin prehidrólisis preliminar, como sim-

.../...

ples azúcares. Puede decirse que al alcanzarse, durante el periodo de subida de temperatura del proceso de cocción, los 140° C - -temperatura a la que empieza realmente la delignificación-, una fracción importante de la hemicelulosa ha pasado ya a disolución.

En contraste con los procesos de cocción químicos, a los que acabamos de referirnos, en los procesos semiquímicos se preservan en grado sumo las semicelulosas, debido a las condiciones suaves de tratamiento químico. Naturalmente, el contenido de lignina de estas pastas es notablemente más elevado que en las pastas químicas.

Para entender el modo en que un papel adquiere su resistencia mecánica, hay que explicar el proceso de refino. El refino supone un tratamiento mecánico que se efectúa sobre la pasta, mediante el cual ésta adquiere unas determinadas características, entre ellas, resistencia mecánica.

Este tratamiento produce unos efectos, sobre la pasta, los llamados "efectos primarios", en cuyo detalle no se entrará pero se va a resumir de la forma más concisa posible.

En las primeras etapas del refino, se rompen y se separan parcialmente de las fibras, las capas externas de las fibras de celulosa, que son precisamente las más ricas en ligninas. Se origina entonces lo que se conoce como "hinchamiento" de la fibra. Como consecuencia de ello, las hemicelulosas, que son frecuentemente hidrófilicas y, en menor grado, la fracción amorfa de la celulosa, fijan cantidades considerables de agua y pasan a un estado de solución coloidal parcial.

El agua que penetra dentro de las capas más internas de la fibra, rompe las uniones existentes entre grupos oxidrilos de moléculas contiguas, formándose ahora uniones covalentes mediante puentes de hidrógeno, entre los grupos oxidrilos y las moléculas fuertemente polares del agua. Ello origina un distanciamiento de las moléculas, anteriormente próximas, de los hidratos de carbono que existen en el interior de la fibra (hinchamiento).

.../...

Posteriormente, a medida que se elimina este agua, durante la fabricación del papel, las fibras van ocupando posiciones más cercanas unas de otras y, tan pronto se empieza a eliminar el agua contenida en los capilares, la fuerza de tensión superficial empujan las fibras y fibrillas a un contacto más íntimo. Una vez que la distancia entre moléculas vecinas es suficientemente pequeña, existe la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno y, si las moléculas forman parte de las fibras diferentes, se establecen enlaces entre estas fibras, lo que, en definitiva, supone un aumento en la resistencia del papel.

A la vista de lo anterior, puede explicarse lo que sucede cuando se dispone de pastas químicas y semiquímicas. En principio, las pastas químicas de una determinada especie, son más resistentes que las semiquímicas de la misma especie, ya que aquellas, más delignificadas, permiten el establecimiento de enlaces entre fibras contiguas con más facilidad, que en el caso de pastas semiquímicas, cuyo elevado contenido de lignina impide efectivamente la entrada de agua. Esto, por lo que se refiere a pastas crudas.

Durante el blanqueo de una pasta química, dado que su contenido en ligninas es relativamente bajo, se efectúa al mismo tiempo un ataque sobre la celulosa y las hemicelulosas, que son degradadas, hasta cierto punto. Por ello, la resistencia mecánica de una pasta química blanqueada es inferior a la de la misma pasta cruda.

En el caso de las pastas semiquímicas, sin embargo, el blanqueo actúa frecuentemente sobre la lignina, presente en gran cantidad y, en menor proporción, por que está protegida exteriormente por las capas externas ricas en lignina, las hemicelulosas y la propia celulosa. Se tiene por tanto, que una pasta semiquímica blanqueada es extraordinariamente rica en hemicelulosas; lo que hace que una vez refinada, presente una resistencia mecánica superior a la de la misma pasta sin blanquear. En la curva de la figura nº 32, se han representado algunas de las características mecánicas de pastas crudas y blanqueadas de toza y encina, siendo evidente la mejoría obtenida con el blanqueo, de acuerdo con lo -

.../...

que acabamos de exponer.

3.342. Resumen de los resultados obtenidos

Se ha estudiado, en este capítulo, la aplicación del proceso semiquímico al sulfito neutro, a las maderas de las especies de Quercus (toza, quejigo, encina y alcornoque) de posible aprovechamiento por la industria papelera nacional.

Prescindiendo de otros problemas ajenos a este trabajo, tales como el descortezado y troceado de la madera, problemas por otra parte que no son insolubles, se ha puesto de manifiesto la perfecta adecuación de esta materia prima para la fabricación de pastas papeleras.

El aprovechamiento de estas maderas, desde el punto de vista celulósico, presenta dos vertientes bien diferenciadas. Por un lado, es posible la fabricación de pastas para blanquear con destino a la industria de los papeles de impresión y escritura principalmente, para lo cual son precisos tratamientos más enérgicos que permitan obtener pastas con rendimientos más bien bajos (del orden de 60-65%). Estas pastas se blanquean con facilidad y rinden papeles con una gran resistencia mecánica.

Por otro lado, cabe la posibilidad de obtener pastas con mayores rendimientos (a partir de 65%), que presentan gran interés en la fabricación de los llamados papeles semiquímicos, es decir, pastas para la elaboración de papeles para ondular con destino a la fabricación de cartón ondulado. Los resultados obtenidos con estos papeles, así lo indican claramente.

Queda finalmente, por indicar que, de las especies estudiadas, el toza es el que presenta características más atractivas para la industria papelera, aunque el quejigo y la encina no desmerecen excesivamente a su lado. El alcornoque parece ser el menos interesante, en este aspecto, pero también es, entre las especies consideradas, la que aún hoy tiene otro tipo de aprovechamiento fuera de la industria papelera.

Cuadro nº 16.- ESPECIES DEL GENERO QUERCUS. PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO. Condiciones operativas y resultados (1)

ESPECIE	ENCINA	ENCINA	ALCORNOCQUE	ENCINA	ALCORNOCQUE	ENCINA	ALCORNOCQUE	ENCINA	ALCORNOCQUE	ENCINA	ALCORNOCQUE	ENCINA	ALCORNOCQUE	TOZA	QUEJIGO		
MUESTRA Nº	31	32	42	33	43	34	35	44	36	45	37	49	53				
MADERA EMPLEADA, kg (2)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0				
LEJIA BLANCA: Na ₂ SO ₃ , g/l Na ₂ SO ₃ , % (3) NaHCO ₃ , g/l NaHCO ₃ , % (3) Relación Na ₂ SO ₃ /NaHCO ₃ (4) pH	142,8 50,0 63,2 22,1 3:1 8,2	7,6 8,5 7,8 8,3	8,5	114,2 40,0 50,6 17,7 3:1	100,0 55,0 44,4 15,5 3:1	86,0 30,0 38,0 13,3 3:1	71,5 25,0 31,5 11,0 3:1	8,4 8,6	8,8	8,6	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
TIEMPO DE TRATAMIENTO, hr:min(5)	6:30	8:00	6:30	6:30	6:30	6:30	6:30	6:30	6:30	6:30	5:30	5:30	5:30				
LEJIA NEGRA: Na ₂ SO ₃ , g/l pH	100,0 9,3	90,3 9,3	101,0 9,2	72,5 9,5	69,0 9,4	58,9 9,7	46,3 9,9	52,6 9,5	35,8 10,3	43,2 9,3	35,5 8,9	37,8 8,5	29,2 9,2				
Na ₂ SO ₃ CONSUMIDO, /kg (6)	148,0	152,0	147,0	146,0	125,0	144,0	138,0	116,1	127,3	98,5	131,2	112,0	148,1				
PASTA CRUDA: Pendientes atil, % (3) Lignina, % (3) Indice Kappa	63,0 6,1 86,2	61,9 5,9 85,0	59,5 8,3 88,0	63,2 6,1 88,5	61,0 8,4 95,0	63,5 6,4 91,7	64,0 7,7 92,3	62,4 12,8 97,5	65,2 9,2 95,3	64,8 14,7 104,0	65,5 7,3 92,0	59,2 14,2 132,0	59,2 11,1 95,0				

- (1) Temperatura máxima: 170º C; Hidromódulo: 3,5/1
- (2) Referidos al seco absoluto
- (3) Referido a madera al seco absoluto
- (4) Expresados ambos como Na₂CO₃
- (5) Incluyendo 2h 30min de subida hasta temp. máx.
- (6) Consumo en g de Na₂SO₃ por kg de madera al seco absoluto.

Cuadro nº 17.- ESPECIES DEL GENERO QUERCUS, PASTAS SEMIQUIMICAS AL SULFITO NEUTRO, Condiciones operativas y resultados (1)

ESPECIE	ENCINA	ALCORNOCQUE	ENCINA	TOZA	QUEJIGO	ENCINA	ALCORNOCQUE	TOZA	QUEJIGO	ENCINA	ALCORNOCQUE	TOZA	QUEJIGO
MUESTRA Nº	38	46	39	50	54	40	47	51	55	41	48	52	56
MADERA EMPLEADA, kg (2)	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
LEJIA BLANCA:													
Na ₂ SO ₃ , g/l	57,0			57,0			43,0				28,5		
Na ₂ SO ₃ , % (3)	20,0			20,0			15,0				10,0		
NaHCO ₃ , g/l	25,3			15,2			11,4				7,4		
NaHCO ₃ , % (3)	8,9			5,3			4,0				2,6		
Relación Na ₂ SO ₃ /NaHCO ₃ (4)	3:1			5:1			5:1				5:1		
pH	7,8	8,6	8,6	8,4	8,5	8,5	8,4	8,5	8,5	8,5	8,5	8,6	8,7
TIEMPO DE TRATAMIENTO, hr:min(5)	6:30	6:30	5:30	5:30	5:30	5:30	5:30	5:30	5:30	5:30	5:30	5:30	5:30
LEJIA NEGRA:													
Na ₂ SO ₃ , g/l	72,5	30,1	22,3	33,0	17,8	10,9	15,0	22,4	9,2	4,7	5,2	6,3	6,5
pH	9,5	9,1	9,1	8,7	8,9	8,7	8,8	7,9	7,1	8,7	8,7	5,2	4,8
Na ₂ SO ₃ CONSUMIDO, g/kg (6)	146,0	94,5	127,0	91,1	137,2	109,0	98,1	74,1	119,0	69,2	87,5	50,1	74,3
PASTA CRUDA:													
Rendimiento dtil, % (3)	63,2	65,2	66,0	61,8	61,0	71,5	65,4	63,2	63,5	74,5	67,2	66,1	70,5
Lignina, % (3)	6,1	17,1	8,5	14,6	11,4	11,4	16,9	15,2	12,3	17,1	19,1	18,5	17,2
Indice Kappa	88,5	103,0	92,5	110	103,0	96,0	105,0	148,0	113,0	112,1	111,0	168,0	142,0

(1) Temperatura máxima: 170e C; Hidromódulo: 3,5/1

(2) Referidos al seco absoluto

(3) Referido a madera al seco absoluto

(4) Expresados ambos como Na₂CO₃

(5) Incluyendo 2h 30min de subida hasta temp. máx.

(6) Consumo en g de Na₂SO₃ por kg de madera al seco absoluto.

Cuadro no 18.- TOZA. PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFITO NEUTRO. Características físico-mecánicas y ópticas

Muestra N°.	Tiempo de refino. min	Grado de refino e SR	Gramaje g/m ²	Espesor mm	Volumen específico cm ³ /g	Longitud de rotura m	Alargamiento %	Factor de estallido	Factor de desgarr.	Dobles pliegues	Opacidad %
49	0	17,0	71,7	0,197	2,78	1,776	0,9	5,00	19,80	2	99,0
	20	34,5	74,6	0,151	1,96	3,450	1,2	13,10	41,90	7	100,0
	30	54,0	72,3	0,132	1,85	4,135	1,3	21,90	48,85	20	99,0
	35	67,0	73,2	0,128	1,89	4,380	1,5	25,05	50,85	28	98,5
	40	76,5	71,3	0,118	1,67	4,450	1,6	27,20	48,10	46	98,0
50	0	12,0	72,9	0,172	2,38	1,887	0,6	-	22,00	3	100,0
	25	37,5	73,2	0,131	1,82	2,688	1,6	9,10	52,10	6	100,0
	30	52,5	72,9	0,126	1,72	3,670	1,7	16,90	59,90	21	100,0
	35	65,5	72,9	0,118	1,61	4,230	1,6	23,05	53,10	27	100,0
	40	73,0	72,9	0,111	1,51	4,680	2,6	28,20	50,05	45	100,0
51	0	17,5	70,7	0,150	2,11	1,788	1,0	-	23,30	4	100,0
	20	38,0	71,7	0,123	1,73	3,125	1,6	12,10	55,10	13	100,0
	25	51,5	70,4	0,114	1,61	4,130	1,5	26,05	61,00	24	100,0
	30	64,0	70,4	0,109	1,56	4,580	1,7	28,90	61,10	43	100,0
	35	69,5	71,3	0,103	1,45	4,820	1,7	31,10	57,20	102	100,0
52	0	20,5	71,7	0,142	2,00	1,497	1,3	-	22,00	-	100,0
	15	40,5	72,3	0,125	1,73	3,112	1,6	11,00	50,10	-	100,0
	20	53,0	71,7	0,117	1,64	4,750	1,9	15,00	59,00	-	100,0
	25	59,0	71,7	0,113	1,59	4,830	1,8	19,20	57,10	-	100,0
	30	68,5	71,7	0,108	1,52	4,900	1,7	21,10	55,05	-	100,0

Cuadro nº 19.- QUEJIGO. PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFITO NEUTRO. Características físico-mecánicas y ópticas

Muestra Nº.	Tiempo de refino. min	Grado de refino % SR	Gramaje g/m ²	Espesor mm	Volumen es pecífico cm ³ /g	Longitud de rotura m	Alarga miento %	Factor de estallido -	Factor de desgarro. -	Dobles pliegues	Opacidad %
53	0	13,5	73,6	0,169	2,30	880	1,0	-	22,25	1	90,0
	25	35,5	72,3	0,120	1,66	3.385	3,2	17,15	56,35	11	93,0
	30	45,5	73,6	0,114	1,54	3.779	3,5	23,00	57,15	25	91,0
	35	62,5	72,3	0,106	1,46	4.022	4,2	27,05	59,05	43	89,5
	40	76,0	72,0	0,098	1,36	4.492	4,4	30,25	55,00	51	83,5
54	0	13,5	69,7	0,148	2,13	1.339	1,2	-	22,10	1	93,0
	25	38,0	70,7	0,113	1,60	3.754	2,5	9,16	53,10	15	92,5
	30	50,5	69,7	0,105	1,52	4.114	2,8	24,07	61,15	29	90,5
	35	60,5	70,4	0,101	1,44	4.471	3,0	26,00	53,25	46	89,5
	40	75,5	70,4	0,093	1,32	4.718	3,5	29,10	53,05	82	85,5
55	0	14,0	70,0	0,157	2,24	1.067	0,8	-	20,00	1	95,5
	25	38,0	70,7	0,117	1,66	3.033	3,3	19,05	56,00	11	97,0
	30	51,0	70,7	0,112	1,59	4.028	3,9	23,10	60,10	21	96,0
	35	65,0	70,0	0,102	1,46	4.478	3,6	27,15	57,05	31	95,5
	40	80,5	70,3	0,096	1,36	4.554	3,6	29,00	52,10	42	89,5
56	0	16,5	68,1	0,147	2,16	1.332	1,2	-	16,15	1	100,0
	25	35,5	70,0	0,130	1,85	2.887	2,7	14,15	38,10	7	100,0
	30	47,5	70,3	0,123	1,74	3.026	3,1	15,10	49,10	7	100,0
	35	54,5	70,0	0,118	1,69	3.144	3,0	18,10	46,00	13	100,0
	40	67,0	72,0	0,110	1,53	3.501	2,9	19,20	48,00	10	100,0

Cuadro nº 21.- ENCINA. PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFITO NEUTRO. Características físico-mecánicas y ópticas

Muestra Nº.	Tiempo de refino. min	Grado de refino º SR	Gramaje g/m ²	Espesor mm	Volumen es pecífico cm ³ /g	Longitud de rotura m	Alarég miento %	Factor de estallido	Factor de desgarro.	Dobles pliegues	Opacidad %
32	0	27,0	71,0	0,158	2,22	1.878	0,8	2,30	11,00	1	96,0
	10	33,0	70,7	0,150	2,12	2.179	1,1	6,10	17,10	2	96,0
	20	47,5	70,7	0,133	1,88	3.000	1,3	10,25	35,05	4	96,0
	35	67,0	71,7	0,116	1,63	4.967	2,0	18,10	40,10	10	96,0
	40	74,0	70,4	0,106	1,50	5.386	2,9	23,00	34,20	16	94,5
37	0	12,5	70,0	0,171	2,40	252	0,5	4,05	15,10	1	92,7
	30	36,0	70,4	0,125	1,78	3.410	1,9	13,10	38,00	6	94,0
	35	47,5	70,7	0,118	1,67	3.850	2,0	17,30	47,20	11	94,0
	40	59,0	70,4	0,109	1,55	4.100	3,0	20,25	49,95	15	94,0
	45	73,5	69,7	0,089	1,43	4.450	2,8	25,10	49,00	33	92,5
39	0	12,0	70,0	0,170	2,44	676	0,7	3,25	15,10	1	93,5
	30	30,5	71,7	0,128	1,82	2.790	1,9	12,05	41,20	6	95,0
	35	42,5	71,7	0,118	1,64	3.041	3,0	16,10	48,10	10	95,0
	40	52,0	71,7	0,109	1,52	3.782	3,3	22,00	48,15	13	94,5
	45	67,0	72,3	0,103	1,43	4.252	3,6	27,10	51,00	30	93,0
40	0	13,5	69,7	0,175	2,50	663	0,8	2,25	16,00	0	95,5
	30	37,0	69,7	0,128	1,86	2.469	1,7	10,00	46,90	4	97,0
	40	53,0	70,0	0,115	1,64	3.554	2,3	15,90	53,00	11	98,0
	45	65,5	70,0	0,110	1,56	4.040	2,6	19,95	57,10	16	97,0
	50	71,5	70,7	0,106	1,49	4.151	3,5	24,00	48,10	25	96,0
41	0	17,5	69,7	0,160	2,33	1.052	1,2	2,20	14,10	0	98,0
	30	35,5	70,4	0,127	1,82	2.369	1,7	9,00	27,30	2	100,0
	35	41,0	69,7	0,122	1,75	2.679	1,8	10,20	30,00	3	100,0
	45	57,5	68,7	0,112	1,64	3.203	2,1	13,00	33,25	5	100,0
	50	67,0	68,4	0,105	1,54	3.388	2,3	15,10	38,00	6	100,0

Cuadro nº 22.- ALCOHORQUE. PASTAS SEMIQUÍMICAS AL SULFITO NEUTRO. Características físico-mecánicas y ópticas

Muestra Nº.	Tiempo de refino. min	Grado de refino º SR	Gramaje g/m ²	Espesor mm	Volumen es pecífico cm ³ /g	Longitud de rotura m	Alarga miento %	Factor de estallido -	Factor de desgarro. -	Dobles pliegues	Opacidad %
42	6	29,0	67,5	0,145	2,15	1.808	1,0	1,48	18,94	1	97,6
	20	47,0	71,0	0,122	1,72	3.353	1,5	11,54	36,04	5	97,5
	30	61,0	71,0	0,115	1,62	3.955	1,7	15,63	30,78	7	97,3
46	0	44,0	71,3	0,137	1,92	2.853	1,3	9,25	26,17	2	98,1
	5	49,0	71,3	0,132	1,85	3.115	1,5	10,93	29,43	4	98,3
	15	59,5	71,7	0,121	1,68	4.102	2,3	15,89	31,98	6	97,8
	25	71,0	72,0	0,114	1,58	4.418	2,1	21,11	37,02	8	97,8
	0	23,0	70,7	0,180	2,55	1.132	0,8	-	15,07	1	98,0
45	10	32,0	70,4	0,156	2,21	1.838	0,9	2,41	29,53	1	98,1
	20	46,0	70,4	0,143	2,02	2.548	1,1	7,67	27,25	2	98,3
	30	65,0	69,4	0,125	1,80	3.248	1,2	10,23	23,81	3	98,1
44	0	48,5	69,1	0,137	1,98	2.480	1,0	5,64	19,29	1	98,5
	10	58,0	69,4	0,130	1,87	2.629	1,1	8,06	38,41	2	98,8
	20	65,5	70,4	0,122	1,73	2.927	1,4	10,22	28,77	3	99,0
43	-	-	70,0	0,177	2,53	933	0,9	-	13,70	0	98,0
	-	-	71,7	0,166	2,32	1.469	1,1	-	16,35	1	98,6
	-	-	72,0	0,151	2,10	2.019	1,3	3,19	17,76	1	98,8
	-	-	71,0	0,133	1,87	2.987	1,5	7,60	22,52	3	98,3
	-	-	71,7	0,122	1,70	3.200	1,7	12,55	19,33	4	98,5
47	0	15,5	71,0	0,183	2,56	626	1,1	-	16,00	0	98,0
	20	37,0	69,7	0,148	2,13	1.531	1,4	3,00	26,10	1	99,0
	25	50,5	71,0	0,140	1,96	2.250	1,5	5,20	29,10	1	100,0
	30	59,5	71,3	0,135	1,89	2.650	1,7	7,10	30,00	2	100,0
	35	68,5	71,0	0,130	1,82	3.050	2,0	10,10	28,20	3	100,0
48	0	17,5	71,0	0,183	2,56	723	0,7	-	16,00	0	99,0
	15	32,0	72,9	0,164	2,27	1.527	1,3	2	24,00	1	100,0
	25	51,5	71,7	0,151	2,13	2.000	1,4	6	30,10	1	100,0
	30	62,0	71,7	0,143	2,00	2.269	1,5	8	29,00	1	100,0
	35	70,5	71,3	0,136	1,93	2.591	1,5	9	26,00	2	99,0

Cuadro nº 23.- BLANQUEO DE PASTAS SEMIQUÍMICAS DE ENCINA Y TOZA

	ENCINA (37)		TOZA (49)	
	CEHH	CEHP	CEHH	CEHP
CLORACIÓN				
Cloro utilizado, % sobre pasta seca	14,00	14,00	14,00	14,00
HIPOCLORITO (1ª fase)				
Hipoclorito, expresado como cloro, % sobre pasta seca	1,50	1,50	1,50	1,50
HIPOCLORITO (2ª fase)				
Hipoclorito, expresado como cloro, % sobre pasta seca	1,00	-	1,00	-
PEROXIDO				
Peróxido, % sobre pasta seca	-	1,0	-	1,0
Cloro total utilizado, % sobre pasta seca	16,50	15,50	16,50	15,50
Cloro consumido, % sobre pasta seca	15,50	15,00(1)	15,80	15,20(1)
Pasta cruda:				
Rendimiento, % sobre madera	65,5	65,5	59,2	59,2
Grado de blancura, %	39,5	39,5	39,0	39,0
Pasta blanqueada:				
Rendimiento, % sobre pasta cruda	81,5	84,7	80,9	84,2
Rendimiento, % sobre madera	53,2	55,3	48,0	50,1
Viscosidad, Cp	30,3	37,0	31,2	38,1
Grado de polimerización	1011	1103	1120	1232
Grado de blancura, %	88,5	89,2	87,2	88,0

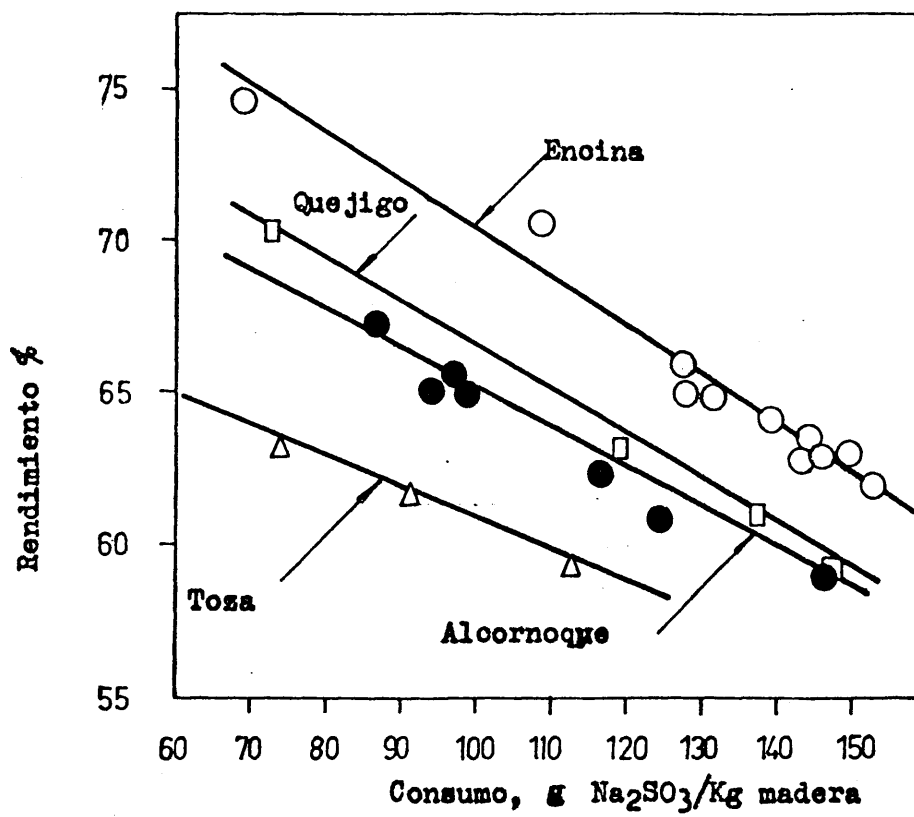
(1) más 1% de peróxido.

Cuadro nº 24.- PASTAS SEMIQUÍMICAS, BLANQUEADAS, DE ENCINA Y TOZA, Características físico-mecánicas y Ópticas.

ESPECIE	ENCINA						TOZA					
	37		37		37		49		49		49	
	CEHH	CEHP	CEHH	CEHP	CEHH	CEHP	CEHH	CEHP	CEHH	CEHP	CEHH	CEHP
Muestra nº, secuencia	37	37	37	37	37	37	49	49	49	49	49	49
Refino Lampen, revol.	0	15.000	25.000	0	15.000	25.000	0	15.000	25.000	0	15.000	25.000
Grado de refinado, ° SR	27,0	37,0	53,0	21,5	35,0	51,5	17,0	33,5	51,5	18,5	24,5	53,0
Gramaje, g/m ²	73,8	72,1	72,7	73,0	70,7	71,6	72,5	70,6	71,9	73,1	72,4	71,5
Espesor, mm	0,148	0,105	0,096	0,140	0,099	0,087	0,138	0,109	0,090	0,140	0,102	0,089
Volumen específico, cm ³ /g	2,00	1,45	1,34	1,93	1,40	1,22	1,91	1,55	1,25	1,92	1,41	1,24
Longitud de rotura, m	2.260	4.843	6.055	2.211	4.830	5.850	2.100	5.480	6.135	2.050	5.300	6.030
Alargamiento, %	2,0	4,8	5,2	1,7	4,3	4,8	1,9	3,2	4,5	2,1	4,0	4,8
Factor de estallido	8	24	43	11	32	42	6	23	39	5	19	37
Factor de desgarró	36	69	73	27	57	65	40	65	77	33	61	75
Plegado, dobles pliegues	5	30	90	2	21	67	2	25	95	2	20	82
Grado de blancura, %	88,5	88,0	87,4	89,2	88,5	87,9	87,2	86,9	86,3	88,0	87,6	87,3
Opacidad, %	88	82	78	87	86	84	90	86	81	88	84	81

Fig. 29.- PASTAS SEMIQUIMICAS DE QUERCUS.

Variación del rendimiento en -
función del consumo de Na_2SO_3 .-



Comparación entre pastas obtenidas en idénticas condiciones operatorias.

- △ TOZA
- QUEJIGO
- ENCINA
- ALCORNOQUE

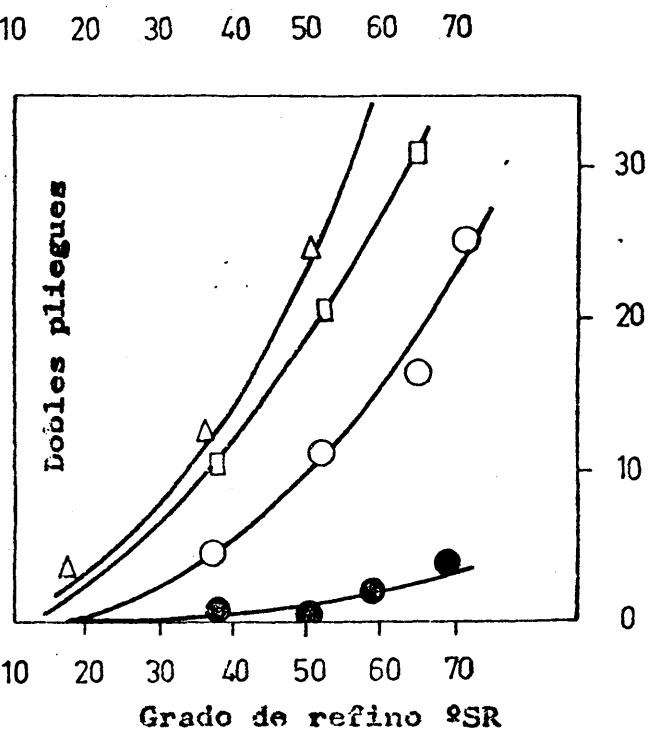
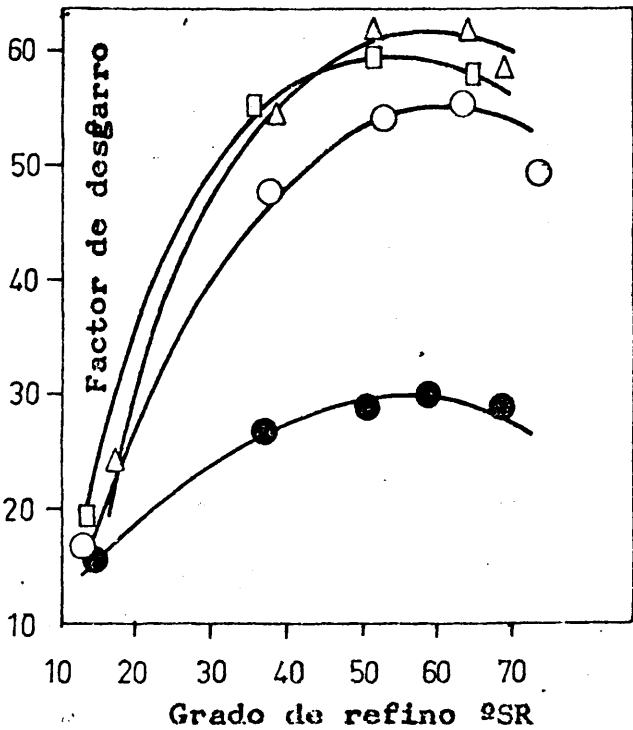
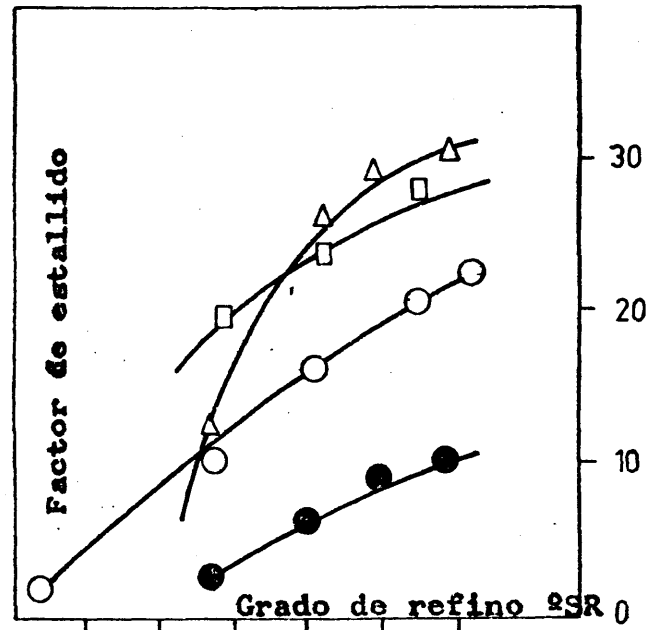
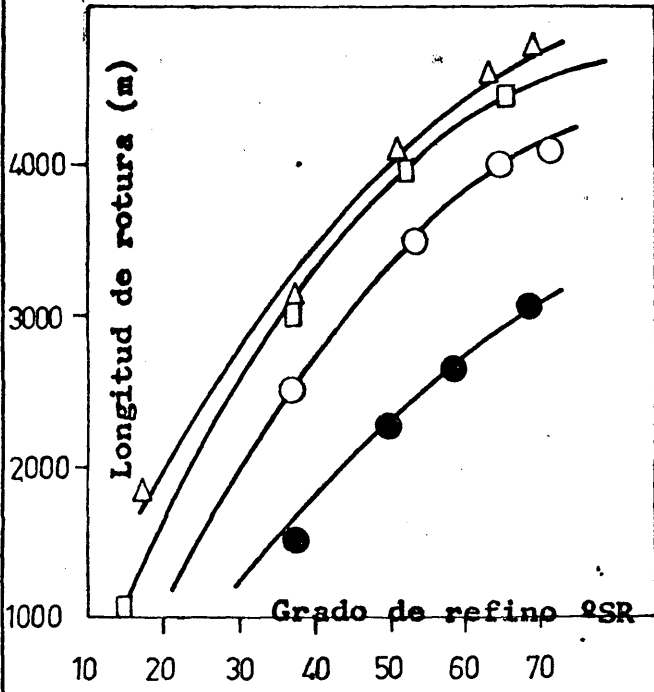
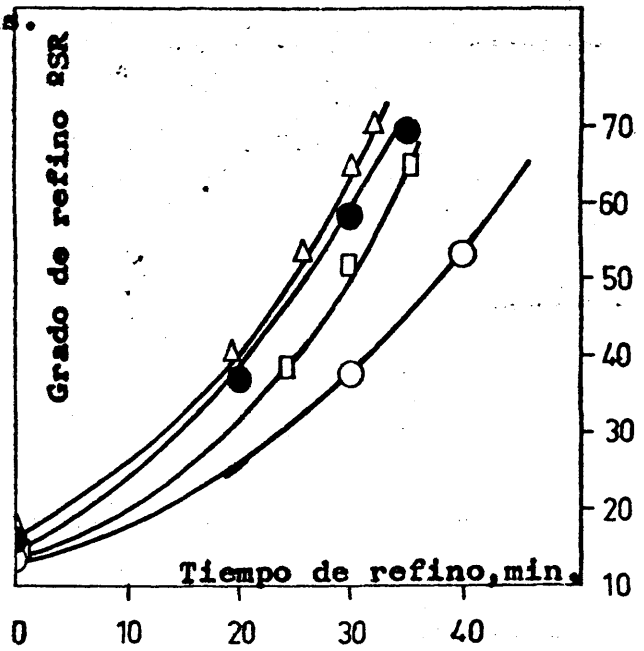
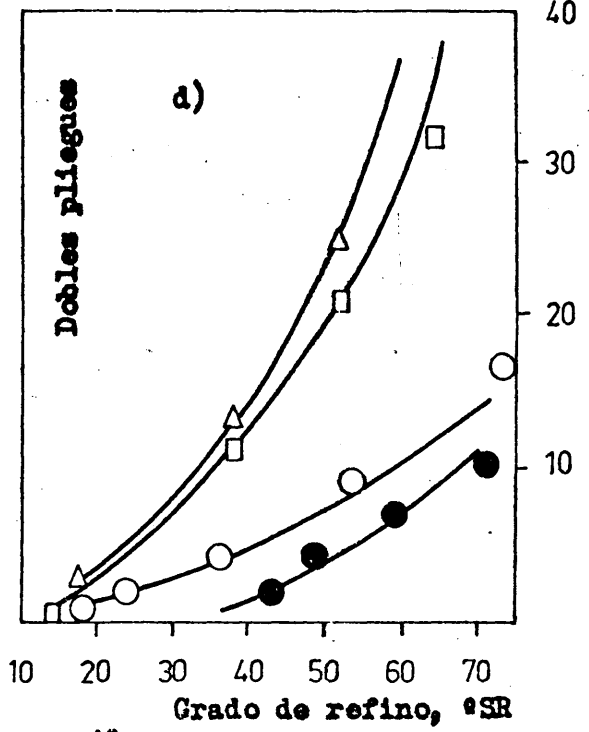
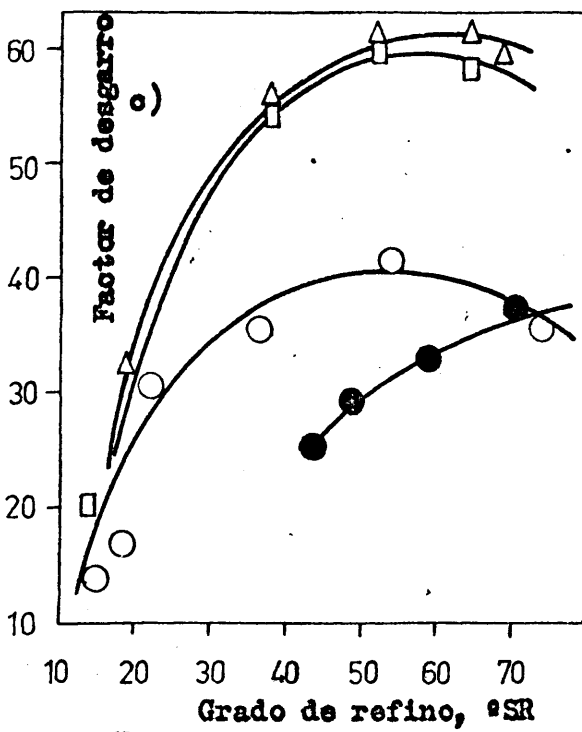
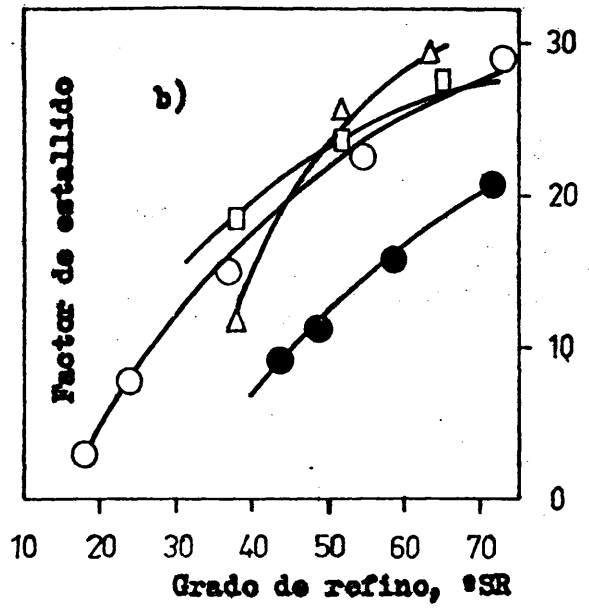
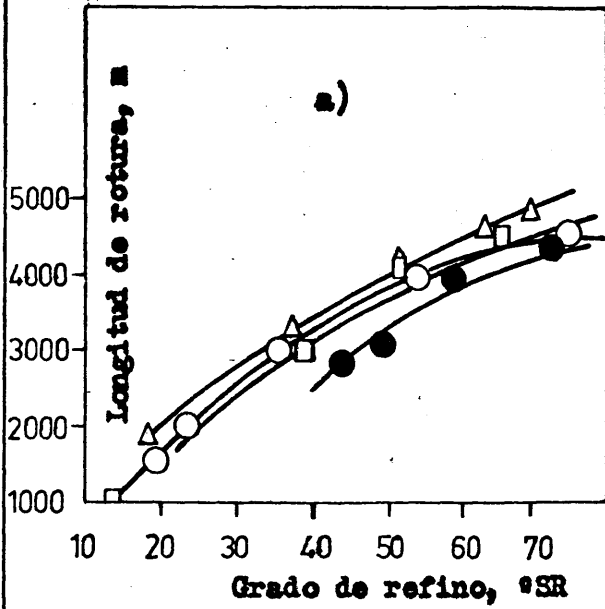


Fig. 31.- PASTAS SEMIQUIMICAS, DE QUERCUS.

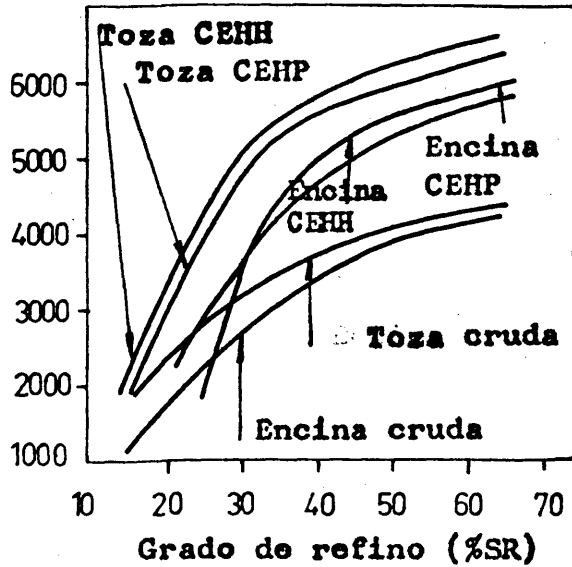
Comparación entre pastas del mismo rendimiento.



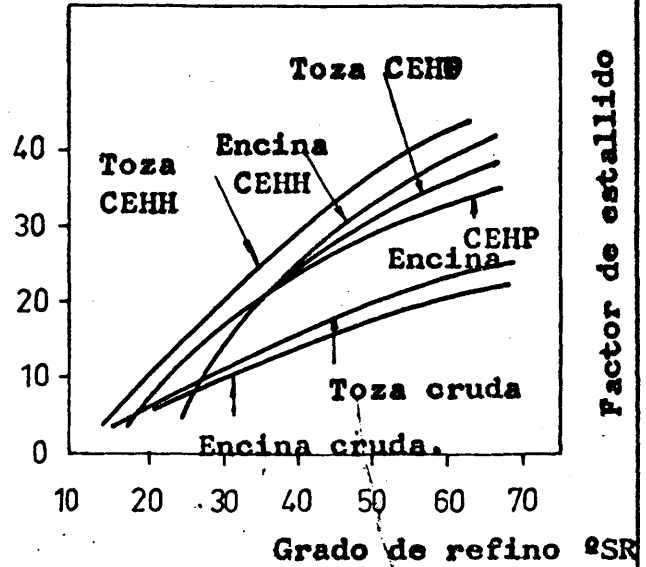
△ Toza
□ Quejigo

● Alecrnoque
○ Encina

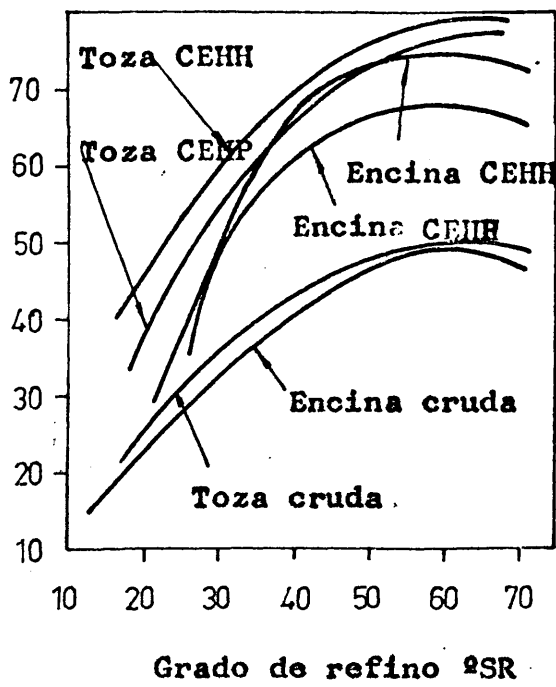
**Fig. 32.- COMPARACION ENTRE PASTAS CRUDAS Y BLANQUEADAS,
DE ENCINA Y DE TOZA.-**



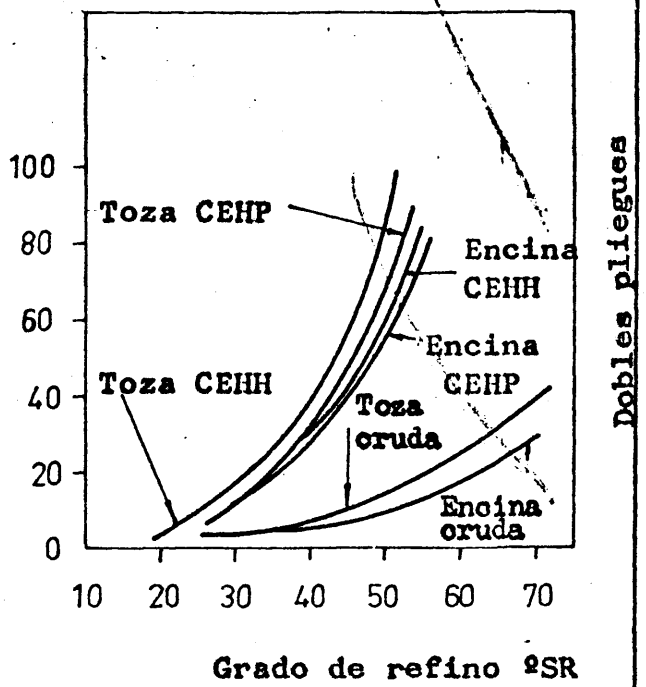
Longitud de rotura(m)



Factor de estallido



Factor de desgarr



Dobles pliegues

3.35. PASTAS QUÍMICAS AL SULFATO

Se han efectuado diversas cocciones al sulfato con las cuatro especies de Quercus, a fin de estudiar su posible utilización, como pastas blanqueadas para la fabricación de papeles de impresión y escritura.

En todas estas cocciones se ha mantenido constante la temperatura máxima que fue 170° C, y el tiempo de impregnación hasta alcanzar dicha temperatura, que fue de 2 horas, así como el tiempo de tratamiento a la temperatura máxima, que fue de tres horas.

Se varió la sulfidez entre 25 y 10% y el alcali activo entre 10 y 20%. Las cocciones se efectuaron en digestores rotatorios de calentamiento eléctrico y control automático de temperatura, de 15 litros de capacidad.

Las pastas fueron desfibradas en un desfibrador de paletas WEVERK, excepto las obtenidas a partir de un alcali activo de 10%, que necesitaron ser desfibradas en un refino de discos SPROUT-WALDRON, en dos pasadas.

En los cuadros nos. 25 y 26, se detallan las cocciones efectuadas, así como los resultados obtenidos en dichas cocciones. Como puede verse, se valoraron las lejías negras residuales, con objeto de conocer en cada caso los consumos de alcali, se determinaron los rendimientos (total y útil) en pasta cruda, así como los índices de permanganato de cada una de las pastas obtenidas.

En la figura nº 33, se ha representado la variación del rendimiento a medida que aumenta el alcali consumido, para cada una de las cuatro especies estudiadas. Dado que la temperatura y el tiempo de tratamiento se han mantenido constantes, el aumento del alcali consumido depende de la concentración inicial de la lejía de cocción.

En las curvas de la figura nº 34, se ha representado la variación del rendimiento con el alcali activo, manteniendo cons-

tante la sulfidez. Hay una clara diferenciación entre las cuatro especies, que será discutida más adelante, observándose la lógica disminución del rendimiento a medida que aumenta el alcali activo (es decir la concentración inicial de la lejía de cocción).

Si se mantiene constante el alcali activo, la variación del rendimiento con la sulfidez es mínima para cada especie y cada valor del alcali activo. Esto puede observarse mejor en el cuadro nº 28.

Aunque como puede verse, la variación en el rendimiento dentro de cada especie, es mínima, existe, sin embargo, una ligera tendencia -no bien definida- en el sentido de que, para un mismo nivel de alcali activo, el rendimiento tiende a disminuir, de forma muy pequeña, desde luego, a medida que disminuye la sulfidez.

A continuación se procedió a determinar las características físico-mecánicas y ópticas de las muestras seleccionadas con tal fin, ya que no se juzgó preciso determinar las de todas las muestras disponibles, puesto que el resto de éstas sólo se elaboraron con el fin de calcular los rendimientos, consumos de alcali y grados de delignificación (índices de permanganato).

Con este fin, se seleccionaron tres grupos de muestras:

- a) las obtenidas con alcali activo 20% y sulfidez 15%.
- b) las obtenidas con alcali activo 15% y sulfidez 25%.
- c) las obtenidas con alcali activo 10% y sulfidez 20%.

Es decir, se seleccionaron muestras de los tres niveles de álcali activo utilizados en las cocciones ya que, como antes se ha visto, esta es la variable, de las dos que intervienen en la concentración de la lejía de cocción (sulfidez y álcali activo), que influye de forma importante sobre los resultados obtenidos (rendimiento, consumo de álcali e índice de permanganato), mientras que la influencia de la sulfidez es prácticamente inapreciable.

Así pues las muestras seleccionadas fueron las siguientes:

.../...

Toza: Muestras nº 82, 78 y 81
Quejigo: Muestras nº 92, 88 y 91
Encina: Muestras nº 62, 58 y 61
Alcornoque: Muestras nº 72, 68 y 71

Estas muestras se refinaron en una pila VALLEY, tomándose se muestras a diferentes intervalos de tiempo, sobre las que se determinaron los correspondientes grados de refino, elaborándose a continuación hojas de ensayo en un formador de hojas RAPID-KOH-TEN. Una vez acondicionadas estas hojas, de acuerdo con la norma UNE 57.001, se determinaron las correspondientes características físico-mecánicas y ópticas. Los resultados obtenidos se detallan en los cuadros nos. 29 y 30.

A partir de estos resultados, se han trazado las curvas de las figuras nos. 35, 36 y 37. En esta serie de curvas se ha representado, en primer lugar, la aptitud al refino de las diferentes pastas (curvas tiempo de refino v.s. grado de refino) y, seguidamente, las características mecánicas (longitud de rotura, estallido, desgarró y dobles pliegues) en función del grado de refino.

Se efectuaron, a continuación, al igual que en el caso de pastas semiquímicas, diversos ensayos de blanqueo, realizados con pastas de toza y encina, con objeto de estudiar la posible utilización de estas pastas en la fabricación de papeles blancos para impresión y escritura.

Puesto que en este caso no se prevee otra aplicación para estas pastas (químicas al sulfato) que para papeles blancos, cosa que no ocurría en el de las pastas semiquímicas, en que posiblemente su aprovechamiento más idóneo deba ser orientado hacia la fabricación de papel para ondular, se ha estudiado con más detenimiento su blanqueo. Así, además de las secuencias CEHH y CEHP, se han introducido otras dos secuencias (CEHD y CEDD), que incluyen una o dos etapas con dióxido de cloro, la razón para esto reside en la mayor demanda de papeles de elevada blancura de impresión.

.../...

Así pues, sobre cada muestra seleccionada, que fueron - la nº 62 (encina) y la 82 (toza), se efectuaron los cuatro ensayos de blanqueo siguientes:

- CEHH : Cloro-extracción alcalina-hipoclorito-hipoclorito.
- CEHP : Cloro-extracción alcalina-hipoclorito-peróxido.
- CEHD : Cloro-extracción alcalina-hipoclorito-dióxido.
- CEED : Cloro-extracción alcalina-dióxido-dióxido.

Las condiciones generales de tratamiento en cada una de las fases consideradas, fueron las siguientes:

Cloración:

- Consistencia 3%
- pH 2,5
- Temperatura 20-25° C
- Tiempo de tratamiento 1 hora

Extracción alcalina:

- NaOH (referido a pasta seca) 2,5%
- Consistencia 8%
- Temperatura 60° C
- Tiempo de tratamiento 2 horas

Hipoclorito:

- Consistencia 8%
- pH 8-10
- Temperatura 40° C
- Tiempo de tratamiento 2 horas

Peróxido:

- Consistencia 12%
- pH 10-11
- Temperatura 70° C
- Tiempo de tratamiento 2 horas

Dióxido de cloro:

- Consistencia 8%

.../...

pH 5
Temperatura 70° C
Tiempo de tratamiento 2 horas.

Los resultados obtenidos en los ensayos de blanqueo se detallan en el cuadro nº 31. Las pastas se blanquearon con facilidad, siendo las cifras de cloro consumido muy similares a las de otras pastas de frondosas.

Las pastas blanqueadas, así obtenidas se trataron en un molina LAMPEN hasta un grado de refino de 45° SR, con objeto de compararlas entre sí, y con la pasta cruda, a un valor del grado de refino que sea similar al que se utiliza en la fabricación de los papeles de impresión. Los resultados obtenidos se detallan en el cuadro nº 32.

Como puede observarse, las pastas químicas blanqueadas presentan características inferiores a las crudas, de forma inversa a como sucedía con las pastas semiquímicas, según allí quedó explicado. Dentro de las pastas blanqueadas, las más resistentes tanto en el caso de la encina como en el del toza, fueron las tratadas con dos fases de dióxido de cloro, seguida por las que sufren una última fase con peróxido o con hipoclorito y, por último, la de dos fases con hipoclorito.

3.351. Análisis de los resultados obtenidos

Para las cocciones efectuadas, cuyo detalle se encuentra en los cuadros nos. 25 y 26, se escogieron valores de la sulfidez de 25, 20, 15 y 10%, mientras que el álcali activo se varió entre 10 y 20 (10, 15 y 20%).

Al contrario de lo que sucedía en el proceso semiquímico al sulfito neutro, las pastas procedentes de madera de toza y quejigo presentan rendimientos superiores a las de encina y alcornoque, para tratamientos idénticos. Esto parece dar a entender que, en estas dos últimas especies, la fracción hemicelulósica y, quizá en parte la celulósica, contienen un porcentaje elevado de compuestos fácilmente accesibles para la lejía alcalina de cocción.

.../...

Es decir, que están constituidas, en parte, por cadenas cortas que se hidrolizan con facilidad en el medio alcalino en que se efectúa la cocción.

Este hecho es importante, desde el punto de vista de encontrar para cada una de las especies estudiadas, su aplicación - más idónea en el campo de la fabricación de pastas papeleras. Si nos atenemos únicamente a la consideración de los rendimientos obtenidos parece, en principio, que la encina y alcornoque son más adecuadas para la fabricación de pastas semiquímicas, con el gran interés que ello supondría para la industria papelera, mientras - que, el toza y el quejigo podrían aprovecharse en la fabricación de pastas químicas al sulfato, sin que ello indique su adecuación en la fabricación de pastas semiquímicas.

Se ha puesto de manifiesto la pequeña o nula influencia de la sulfidez sobre el rendimiento, permaneciendo constantes las otras variables que intervienen en el proceso. A este respecto el cuadro nº 28, es bien ilustrativo. Fijándonos en las cocciones - efectuadas con álcali activo 15%, veremos que los valores más distintos para el rendimiento son:

Toza:	47,3 y 46,7%
Quejigo:	45,1 y 43,8%
Encina:	42,9 y 42,3%
Alcornoque:	40,1 y 38,3%

Sin embargo, este hecho no debe llevar la creencia de - que la sulfidez es una variable de nula o poca influencia en una cocción alcalina. El proceso alcalino al sulfato se distingue del proceso alcalino a la sosa, en que este último utiliza NaOH como único agente de cocción, mientras que en aquél, el líquido de cocción está constituido por una mezcla de NaOH y Na₂S. En el proceso al sulfato, se añade a la lejía de recuperación, Na₂SO₄, que es - posteriormente reducido a sulfuro sódico.

El Na₂S presente en la lejía de cocción, se hidroliza, dando hidrosulfuro sódico, según la reacción siguiente:



.../...

Así pues, la presencia de sulfuro aumenta el contenido de NaOH de la lejía y, lo que es más importante, produce hidrosulfuro, que tiene un efecto altamente beneficioso sobre la calidad de la pasta obtenida. Su efecto, la diferencia entre una cocción efectuada al sulfato o a la sosa, en que en aquella, el índice de delignificación aumenta con respecto a una cocción a la sosa, mientras que, al mismo tiempo se minimiza la influencia perjudicial de un exceso de NaOH sobre la celulosa y las hemicelulosas. Como consecuencia de ello, en una cocción al sulfato, se acorta el tiempo de cocción (o bien se reduce la temperatura máxima) y se aumenta el rendimiento en pasta y la resistencia de ésta.

En nuestro trabajo hemos efectuado todas las cocciones según el procedimiento al sulfato. Al comparar, como hemos hecho en el cuadro nº 28, cocciones efectuadas con el mismo álcali activo, pero variando la sulfidez, nos encontramos que el álcali total inicial, es decir, la alcalinidad del sistema debida, tanto al NaOH como al Na₂S presentes, es el mismo para todas las cocciones. Es decir, tenemos lo siguiente:

<u>Alcali activo %</u>	<u>Sulfidez %</u>	<u>Alcali tot. inicial g</u>
20	25	300
	15	
	10	
15	25	225
	20	
	15	
10	10	150
	25	
	20	
	15	

Por tanto no debe extrañar que, para una determinada especie, las cocciones efectuadas con un mismo álcali activo total inicial, presentan mínimas o nulas diferencias entre sí. Los rendimientos, naturalmente, variarán entre especies distintas.

Es decir, no se encuentran diferencias al variar la sulfidez, ya que en todos los casos se han efectuado cocciones al sulfato, Otra cosa sería si se hubieran efectuado cocciones a la sosa, es decir, sin la presencia de Na₂S en la lejía. En este ca-

.../...

so, sí se hubieran encontrado diferencias entre cocciones efectuadas con el mismo álcali total inicial. Diferencias estas, que no habrían limitado a los rendimientos, sino también a las características de las pastas obtenidas.

Por el contrario, si se mantiene constante la sulfidez y se varía el álcali activo, las diferencias encontradas son muy marcadas.

Es decir, la influencia del álcali activo es importante. Podríamos representar esto en un cuadro, al igual que hicimos en el caso de la sulfidez (cuadro nº 27). En él se ve claramente que, para cada especie, al disminuir el álcali activo, permaneciendo constante la sulfidez, aumenta, el rendimiento.

Esto es lógico, ya que al disminuir el álcali activo, - el álcali total inicial presente en la lejía de cocción es menor, con lo que, naturalmente, el rendimiento final aumenta. Tendríamos, en realidad, las siguientes condiciones:

<u>Sulfidez %</u>	<u>Alcali activo %</u>	<u>Alcali total inicial, g</u>
25	20	300
	15	225
	10	150
20	15	225
	10	150
15	20	300
	15	225
	10	150
10	20	300
	15	225

También en este caso, los rendimientos, para idénticas condiciones operatorias, dependerán de cada especie. Observando - las curvas de la figura nº 34, en las que se ha representado la - variación del rendimiento de cada especie con el álcali activo, - permaneciendo constante la sulfidez, se deduce que los rendimientos más elevados corresponden, como ya anteriormente habíamos indicado, al toza, seguido por el quejigo, la encina y el alcornoque, por este orden.

.../...

En los cuadros nos. 29 y 30 se han recogido las características físico-mecánicas y ópticas de las pastas seleccionadas - que, como antes se ha indicado, son tres de cada especie, respectivamente las de álcali activo 20, 15 y 10%.

Estos tres grupos de características se han representado gráficamente, para una mejor comparación entre las distintas especies, en las curvas de las figuras nos. 35, 36 y 37. En lo que respecta a las características mecánicas (longitud de rotura, estallido, desgarró y dobles pliegues), se aprecia una superioridad de las partes de toza, seguidas por los de quejigo, encina y alcornoque. En cuanto a facilidad de refino, el orden se invierte, de una forma más o menos clara, necesitando las pastas de alcornoque menores tiempos de refino que las demás. Las diferencias, no obstante, son pequeñas.

Hay que hacer notar que las pastas obtenidas con un álcali activo de 10% -que presentan los rendimientos más elevados- están, lógicamente, poco delignificadas (sus índices de permanganato son, en todos estos casos, superiores a 35) y no pueden desintegrarse como las pastas más delignificadas. Han de desintegrarse, como las pastas semiquímicas, en un refino de discos. Se trata, pues, de pastas que caen dentro del grupo de la de alto rendimiento (prácticamente semiquímicas), no pudiendo considerarse como pastas químicas. Puede deducirse, pues, que en las condiciones de temperatura y duración de tratamiento elegidos para nuestras experiencias, podría fijarse un límite, situado en el 15% de álcali activo, por debajo del cual las pastas obtenidas pertenecen al grupo de las de elevado rendimiento, que necesitan ser desintegradas en un refino de discos y que no son aptos para el blanqueo. Esta separación entre pastas químicas y pastas de elevado rendimiento, para las especies estudiadas, se hace patente también en las curvas de la figura no. 33. En efecto, para un consumo inferior a 75-80 g Na_2O por kg de madera, las pastas obtenidas pertenecen al segundo grupo.

En cuanto a las características mecánicas, como se deduce de los cuadros nos. 29 y 30 y de las figuras nos. 35, 36 y 37 son, en general, bastante buenas y son un índice de la posibili-

.../...

dad de empleo de estas especies. De la observación de estas figuras queda patente que las diferencias entre las cuatro especies no son importantes, situándose siempre el toza en posición ventajosa con respecto a los demás. En general, las pastas más delignificadas presentan características algo superiores a la posibilidad de establecimiento de un mayor número de enlaces por puentes de H en tre fibras contiguas.

El blanqueo de las pastas crudas obtenidas no presenta dificultades, siendo normales los consumos de cloro durante el proceso. Destaca, junto a un menor consumo de cloro, el grado de blancura más elevado que se alcanza cuando se introduce una o más secuencias con dióxido de cloro (cuadro nº 31). Debido a la mayor selectividad del dióxido por la lignina, las características más elevadas corresponden, tanto en el caso del toza como en el de la encina, a las pastas procedentes de blanqueo con dos secuencias de dióxido. Las pastas que tienen una secuencia de hipoclorito y otra de peróxido o de dióxido resultan muy similares, mientras que la pasta blanqueada con dos secuencias de hipoclorito presenta las características inferiores, debido a la acción degradante del hipoclorito (cuadro nº 32). No obstante, las diferencias entre las distintas pastas blanqueadas son pequeñas entre sí, aunque más importantes si se comparan con las características de la correspondiente pasta cruda. Al explicar el blanqueo de las pastas semiquímicas ya se trató suficientemente este tema, por lo que no creemos necesario volver sobre él.

3.352. Resumen de los resultados obtenidos

Se ha estudiado en este capítulo, la aplicación del proceso químico al sulfato, a las maderas de las especies de Quercus (toza, quejigo, encina y alcornoque) de posible aprovechamiento por la industria papelera nacional. En este aspecto, es evidente, a la vista de los resultados conseguidos, la perfecta adecuación de esta materia prima para la fabricación de pastas químicas al sulfato.

Pero, así como en el caso de pastas semiquímicas, podían considerarse dos vertientes, una en el sentido de fabricar pastas

.../...

de elevado rendimiento, para su empleo, al estado crudo, en la industria del cartón ondulado, y otra, en la de fabricación de pastas de bajo rendimiento, para su empleo como pastas blanqueadas - en la elaboración de papeles de impresión y escritura, en el caso de las pastas al sulfato, creemos que su mejor utilidad reside en la fabricación de pastas para blanquear. En efecto, no creemos - que compensen los rendimientos alcanzados al obtener pastas al sulfato de elevado rendimiento, comparados con los rendimientos, más elevados, de las pastas semiquímicas. Además, las características de estas últimas, son más elevadas y su utilidad para la fabricación de papeles para ondular es también mayor.

Las pastas al sulfato blanqueadas, sin embargo, podían resultar de gran utilidad en la industria de los papeles de impresión y escritura.

Al contrario de lo que sucedía en el proceso semiquímico, los mayores rendimientos correspondieron al toza y al quejigo, aunque las características mecánicas de estas dos especies fueron superiores a las de encina y alcornoque, igual que sucedía en el caso de pastas semiquímicas.

El blanqueo no ofrece mayores dificultades y se ha puesto de manifiesto, a lo largo de este trabajo, que pueden alcanzarse con facilidad grados de blancura elevados, en consonancia con las exigencias actuales de la industria papelera.

Queda latente el problema del descortezado de estas especies, al que ya nos hemos referido con anterioridad, y que cae fuera de los propósitos de este trabajo. Así como en el caso de pastas crudas, la presencia de partículas de corteza, en pequeña proporción, no ocasionan ningún perjuicio al empleo de estas pastas, si lo puede ser en el de pastas blanqueadas. No obstante esto, los resultados obtenidos en la depuración centrífuga de pastas obtenidas sobre madera con corteza son altamente esperanzadores - al respecto.

Cuadro nº 25.- PASTAS AL SULFATO DE QUERCUS. Cocciones efectuadas en sulfidez 25 y 20%. Condiciones operatorias y resultados (1)

ESPECIE	TOZA	QUE-		EN-		ALCOR-		TOZA	QUE-		EN-		ALCOR-							
		JIGO	CINA	JIGO	CINA	JIGO	NOQUE		JIGO	NOQUE	JIGO	NOQUE	JIGO	NOQUE						
MUESTRA Nº	77	87	57	67	78	88	58	68	79	89	59	69	80	90	60	70	81	91	61	71
SULFIDEZ, % (2)		25		25		25		25		25		20		20		20		20		
ALCALI ACTIVO, % (3)		20		15		15		10		10		15		15		10		10		
LEJIA BLANCA:																				
Na ₂ S, % (4)		5,00		3,75		3,75		2,50		2,50		3,00		3,00		2,00		2,00		
Na ₂ O, % (4)		15,00		11,25		11,25		7,50		7,50		12,00		12,00		8,00		8,00		
ALCALI TOT. INICIAL		300		225		225		150		150		225		225		150		150		
ALCALI TOT. CONSUMI-	182,3	196,5	205,2	225,1	121,5	128,3	136,9	140,7	121,5	128,3	136,9	140,7	130,2	141,7	156,9	174,1	130,2	141,7	156,9	174,1
ALCALI TOT. CONSUMI-	121,3	131,5	137,0	152,0	80,5	85,7	91,3	93,4	80,5	85,7	91,3	93,4	86,5	94,5	104,6	116,0	86,5	94,5	104,6	116,0
PASTA CRUDA:																				
Rendimiento total,																				
% (5)	42,5	41,1	38,6	37,9	47,6	45,3	43,0	40,3	59,3	57,5	53,8	47,9	47,4	44,9	42,8	38,4	59,0	57,3	53,5	49,7
Rendimiento útil,																				
% (5)	42,5	41,0	38,5	37,8	47,3	45,1	42,9	40,1	59,1	57,2	53,3	47,8	47,3	44,7	42,5	38,3	58,7	57,0	53,0	49,5
Indice permang.	16,0	15,2	14,1	14,3	19,6	18,5	17,2	19,4	35	35	35	35	35	35	16,0	15,2	35	35	35	34

(1) Madera empleada: 1500 g, seco absoluto.

Hidromódulo: 3,5/1

Temperatura máxima: 170° C

Tiempo hasta temp. máx.: 2 horas

Tiempo a temp. máx.: 3 horas

(2) Sulfidez = 100 Na₂S/Na₂S + NaOH

(3) Alcali activo = Na₂S + NaOH, expresado en % de Na₂O sobre madera al seco absoluto

(4) Expresado en % de Na₂O sobre madera al seco absoluto.

(5) Sobre madera al seco absoluto.

(6) Gramos de Na₂O consumidos por kg de madera.

Cuadro nº 26.- PASTAS AL SULFATO, DE QUERCUS. Cocciones efectuadas con sulfidez 15 y 10%. Condiciones operatorias y resultados (1)

ESPECIE	TOZA	QUE- JIGO		EN- CINA		ALCOR- NOQUE		TOZA	QUE- JIGO		EN- CINA		ALCOR- NOQUE		TOZA	QUE- JIGO		EN- CINA		ALCOR- NOQUE	TOZA	QUE- JIGO		EN- CINA		ALCOR- NOQUE	TOZA	QUE- JIGO		EN- CINA		ALCOR- NOQUE	TOZA	QUE- JIGO		EN- CINA		ALCOR- NOQUE	TOZA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
		15	20	3,00	17,00	300	198,2		205,3	218,1	232,5	132,5	136,5	145,4		150,0	42,3	41,0	38,0			37,7	42,2	40,8	37,9			37,7	15	20	2,00			13,00	225	198,2	205,3			218,1	232,5	132,5	136,5	145,4	150,0	42,3	41,0	38,0	37,7	10	15	2,00	18,00	300	171,6	183,4	198,5	220,3	114,2	122,5	125,5	136,0	89,2	90,1	96,7	108,																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
MUESTRA Nº	82	92	62	72	83	93	63	73	84	94	64	74	85	95	65	75	86	96	66	76	87	97	67	77	88	98	68	78	89	99	69	79	90	70	80	91	71	81	92	72	82	93	73	83	94	74	84	95	75	85	96	76	86	97	77	87	98	78	88	99	79	89	90	80	90	91	81	91	92	82	92	93	83	93	94	84	94	95	85	95	96	86	96	97	87	97	98	88	98	99	89	99	100	90	100	101	91	101	102	92	102	103	93	103	104	94	104	105	95	105	106	96	106	107	97	107	108	98	108	109	99	109	110	100	110	111	101	111	112	102	112	113	103	113	114	104	114	115	105	115	116	106	116	117	107	117	118	108	118	119	109	119	120	110	120	121	111	121	122	112	122	123	113	123	124	114	124	125	115	125	126	116	126	127	117	127	128	118	128	129	119	129	130	120	130	131	121	131	132	122	132	133	123	133	134	124	134	135	125	135	136	126	136	137	127	137	138	128	138	139	129	139	140	130	140	141	131	141	142	132	142	143	133	143	144	134	144	145	135	145	146	136	146	147	137	147	148	138	148	149	139	149	150	140	150	151	141	151	152	142	152	153	143	153	154	144	154	155	145	155	156	146	156	157	147	157	158	148	158	159	149	159	160	150	160	161	151	161	162	152	162	163	153	163	164	154	164	165	155	165	166	156	166	167	157	167	168	158	168	169	159	169	170	160	170	171	161	171	172	162	172	173	163	173	174	164	174	175	165	175	176	166	176	177	167	177	178	168	178	179	169	179	180	170	180	181	171	181	182	172	182	183	173	183	184	174	184	185	175	185	186	176	186	187	177	187	188	178	188	189	179	189	190	180	190	191	181	191	192	182	192	193	183	193	194	184	194	195	185	195	196	186	196	197	187	197	198	188	198	199	189	199	200	190	200	201	191	201	202	192	202	203	193	203	204	194	204	205	195	205	206	196	206	207	197	207	208	198	208	209	199	209	210	200	210	211	201	211	212	202	212	213	203	213	214	204	214	215	205	215	216	206	216	217	207	217	218	208	218	219	209	219	220	210	220	221	211	221	222	212	222	223	213	223	224	214	224	225	215	225	226	216	226	227	217	227	228	218	228	229	219	229	230	220	230	231	221	231	232	222	232	233	223	233	234	224	234	235	225	235	236	226	236	237	227	237	238	228	238	239	229	239	240	230	240	241	231	241	242	232	242	243	233	243	244	234	244	245	235	245	246	236	246	247	237	247	248	238	248	249	239	249	250	240	250	251	241	251	252	242	252	253	243	253	254	244	254	255	245	255	256	246	256	257	247	257	258	248	258	259	249	259	260	250	260	261	251	261	262	252	262	263	253	263	264	254	264	265	255	265	266	256	266	267	257	267	268	258	268	269	259	269	270	260	270	271	261	271	272	262	272	273	263	273	274	264	274	275	265	275	276	266	276	277	267	277	278	268	278	279	269	279	280	270	280	281	271	281	282	272	282	283	273	283	284	274	284	285	275	285	286	276	286	287	277	287	288	278	288	289	279	289	290	280	290	291	281	291	292	282	292	293	283	293	294	284	294	295	285	295	296	286	296	297	287	297	298	288	298	299	289	299	300	290	300	301	291	301	302	292	302	303	293	303	304	294	304	305	295	305	306	296	306	307	297	307	308	298	308	309	299	309	310	300	310	311	301	311	312	302	312	313	303	313	314	304	314	315	305	315	316	306	316	317	307	317	318	308	318	319	309	319	320	310	320	321	311	321	322	312	322	323	313	323	324	314	324	325	315	325	326	316	326	327	317	327	328	318	328	329	319	329	330	320	330	331	321	331	332	322	332	333	323	333	334	324	334	335	325	335	336	326	336	337	327	337	338	328	338	339	329	339	340	330	340	341	331	341	342	332	342	343	333	343	344	334	344	345	335	345	346	336	346	347	337	347	348	338	348	349	339	349	350	340	350	351	341	351	352	342	352	353	343	353	354	344	354	355	345	355	356	346	356	357	347	357	358	348	358	359	349	359	360	350	360	361	351	361	362	352	362	363	353	363	364	354	364	365	355	365	366	356	366	367	357	367	368	358	368	369	359	369	370	360	370	371	361	371	372	362	372	373	363	373	374	364	374	375	365	375	376	366	376	377	367	377	378	368	378	379	369	379	380	370	380	381	371	381	382	372	382	383	373	383	384	374	384	385	375	385	386	376	386	387	377	387	388	378	388	389	379	389	390	380	390	391	381	391	392	382	392	393	383	393	394	384	394	395	385	395	396	386	396	397	387	397	398	388	398	399	389	399	400	390	400	401	391	401	402	392	402	403	393	403	404	394	404	405	395	405	406	396	406	407	397	407	408	398	408	409	399	409	410	400	410	411	401	411	412	402	412	413	403	413	414	404	414	415	405	415	416	406	416	417	407	417	418	408	418	419	409	419	420	410	420	421	411	421	422	412	422	423	413	423	424	414	424	425	415	425	426	416	426	427	417	427	428	418	428	429	419	429	430	420	430	431	421	431	432	422	432	433	423	433	434	424	434	435	425	435	436	426	436	437	427	437	438	428	438	439	429	439	440	430	440	441	431	441	442	432	442	443	433	443	444	434	444	445	435	445	446	436	446	447	437	447	448	438	448	449	439	449	450	440	450	451	441	451	452	442	452	453	443	453	454	444	454	455	445	455	456	446	456	457	447	457	458	448	458	459	449	459	460	450	460	461	451	461	462	452	462	463	453	463	464	454	464	465	455	465	466	456	466	467	457	467	468	458	468	469	459	469	470	460	470	471	461	471	472	462	472	473	463	473	474	464	474	475	465	475	476	466	476	477	467	477	478	468	478	479	469	479	480	470	480	481	471	481	482	472	482	483	473	483	484	474	484	485	475	485	486	476	486	487	477	487	488	478	488	489	479	489	490	480	490	491

Cuadro nº 27.- PASTAS AL SULFATO DE QUERCUS, VARIACION DEL RENDIMIENTO CON EL ALCALI ACTIVO

SULFIDEZ %	ALCALI ACTIVO %	RENDIMIENTO %			
		TOZA	QUEJIGO	ENCINA	ALCORNQUE
25	20	42,5	41,0	38,5	37,8
	15	47,3	45,1	42,9	40,1
	10	59,1	57,2	53,3	47,8
20	15	47,3	44,7	42,5	38,3
	10	58,7	57,0	53,0	49,5
15	20	42,2	40,8	37,9	37,7
	15	47,0	44,0	42,3	40,1
	10	58,7	57,1	52,5	47,1
10	20	42,0	40,8	39,8	37,7
	15	46,7	43,8	42,7	39,3

Cuadro nº 28.- PASTAS AL SULFATO, DE QUERCUS, VARIACION DEL RENDIMIENTO CON LA SULFIDEZ, PARA

ALCALI ACTIVO CONSTANTE

ALCALI ACTIVO %	SULFIDEZ %	RENDIMIENTO %			
		TOZA	QUEJIGO	ENCINA	ALCORNQUE
20	25	42,5	41,0	38,5	37,8
	15	42,2	40,8	37,9	37,7
	10	42,0	40,8	39,8	37,7
15	25	47,3	45,1	42,9	40,1
	20	47,3	44,7	42,5	38,3
	15	47,0	44,0	42,3	40,1
	10	46,7	43,8	42,7	39,3
10	25	59,1	57,2	53,3	47,8
	20	58,7	57,0	53,0	49,5
	15	58,7	57,1	52,5	47,1

Cuadro nº 31.- BLANQUEO DE PASTAS QUIMICAS AL SULFATO, DE ENCINA Y TOZA

	ENCINA (muestra nº 62)				TOZA (muestra nº 82)			
	CEHH	CEHP	CEHD	CEED	CEHH	CEHP	CEHD	CEED
CLORACION								
Cloro utilizado, % sobre pasta seca	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
HIPOCLORITO (1ª fase)								
Hipoclorito, expresado como Cl ₂ , % sobre pasta seca	2,00	2,00	2,00	—	2,00	2,00	2,00	—
HIPOCLORITO (2ª fase)								
Hipoclorito, expresado como Cl ₂ , % sobre pasta seca	1,00	—	—	—	1,00	—	—	—
PEROXIDO								
Peróxido, % sobre pasta seca	—	1,00	—	—	—	1,00	—	—
DIOXIDO (1ª fase)								
Cl ₂ O, expresado como Cl ₂ , % sobre pasta seca	—	—	—	0,40	—	—	—	0,40
DIOXIDO (2ª fase)								
Cl ₂ O, expresado como Cl ₂ , % sobre pasta seca	—	—	0,21	0,21	—	—	0,21	0,21
Cloro total utilizado, % sobre pasta seca	7,50	6,50(1)	6,71	5,11	7,50	6,50(1)	6,71	5,11
Cloro consumido, % sobre pasta seca	6,00	5,38	5,54	4,74	6,12	5,41	5,55	4,75
Pasta cruda:								
Rendimiento, % sobre madera	37,9	37,9	37,9	37,9	42,2	42,2	42,2	42,2
Grado de blancura, %	23,2	23,2	23,2	23,2	23,3	23,3	23,3	23,3
Pasta blanqueada:								
Rendimiento, % sobre pasta cruda	96,5	97,6	97,0	97,9	96,3	97,2	96,7	97,8
Rendimiento, % sobre madera	36,6	37,0	36,8	37,1	40,7	41,0	40,8	41,3
Grado de blancura, %	82,8	84,9	89,8	89,8	82,6	85,3	89,9	90,0

(1) Más 1,0% de peróxido.

Cuadro no 32.- PASTAS AL SULFATO, DE ENCINA Y TOZA. Comparación entre las características de pastas crudas y blanqueadas, a 452 SR.

	ENCINA (Muestra no 62)				TOZA (Muestra no 82)				
	PASTA CRUDA	PASTAS BLANQUEADAS			PASTA CRUDA	PASTAS BLANQUEADAS			
		CEHH	CEHP	CEHD		CEDD	CEHH	CEHP	CEHD
Espesor, mm	0,100	0,098	0,098	0,098	0,099	0,097	0,098	0,098	0,096
Gramaje, g/m ²	71,3	72,0	71,5	72,0	70,2	70,0	71,0	71,5	69,2
Volumen específico, cm ³ /g	1,40	1,36	1,37	1,36	1,41	1,39	1,38	1,37	1,38
Longitud de rotura, m	5.200	4.300	4.480	4.430	6.150	5.350	5.430	5.450	5.600
Factor de estallido	31,5	24,3	25,1	25,3	36,7	29,2	29,5	30,1	30,9
Factor de desgarro	68,6	45,2	46,2	47,1	75,2	50,4	50,9	51,2	52,3
Dobles pliegues	25	8	8	8	40	15	16	15	18
Opacidad	100,0	88,0	88,0	88,1	99,8	87,5	87,9	87,3	87,3

Fig. 33.- PASTAS AL SULFATO, DE QUERCUS. RENDIMIENTOS
EN FUNCION DEL CONSUMO DE ALCALI DURANTE LA COCCION.

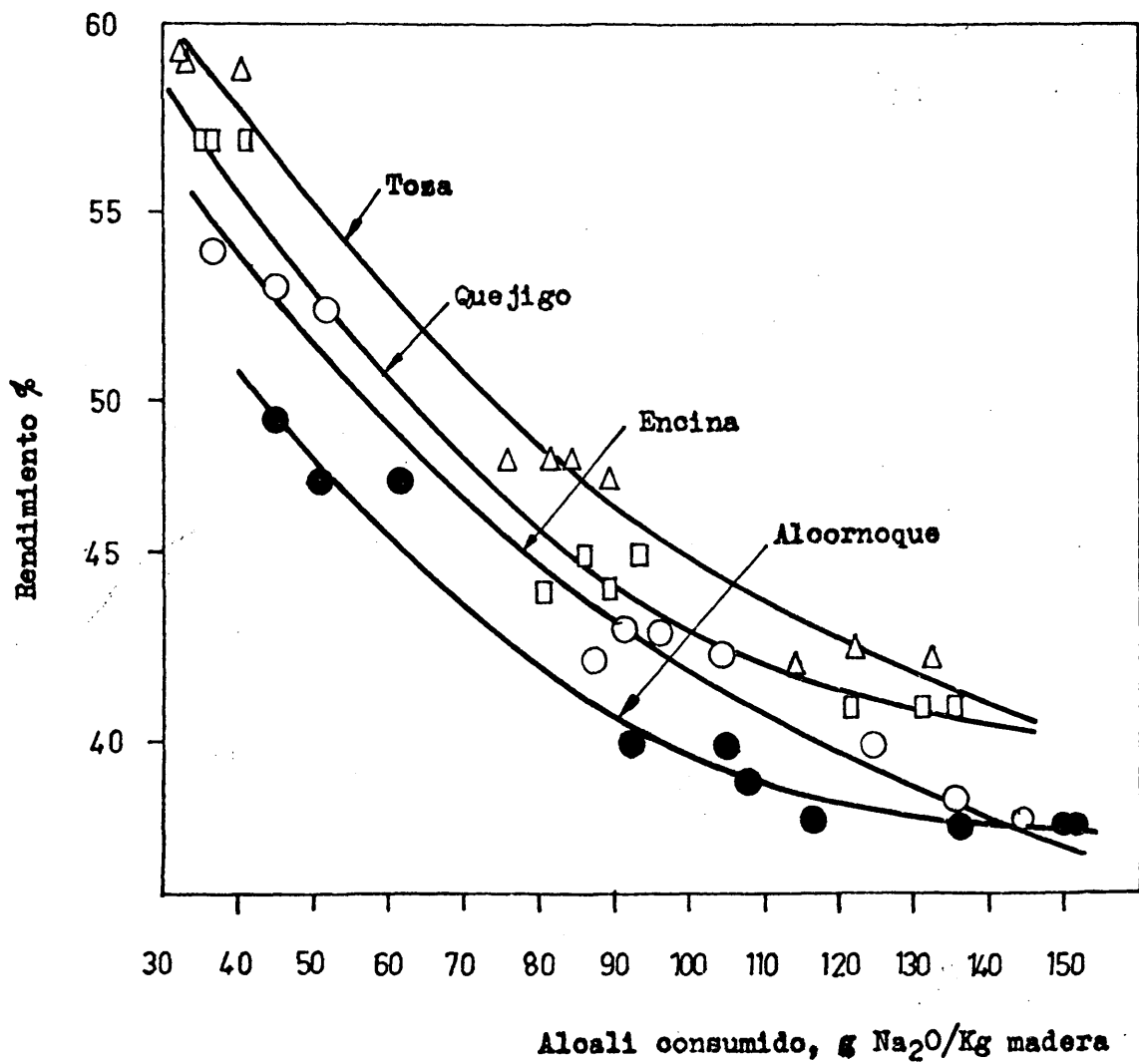
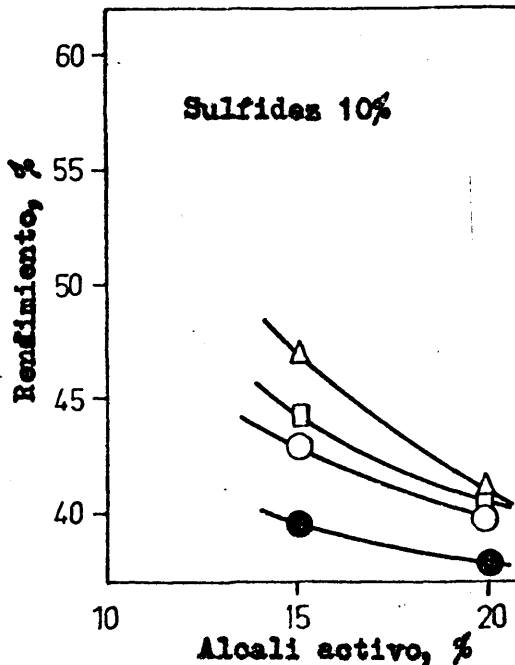
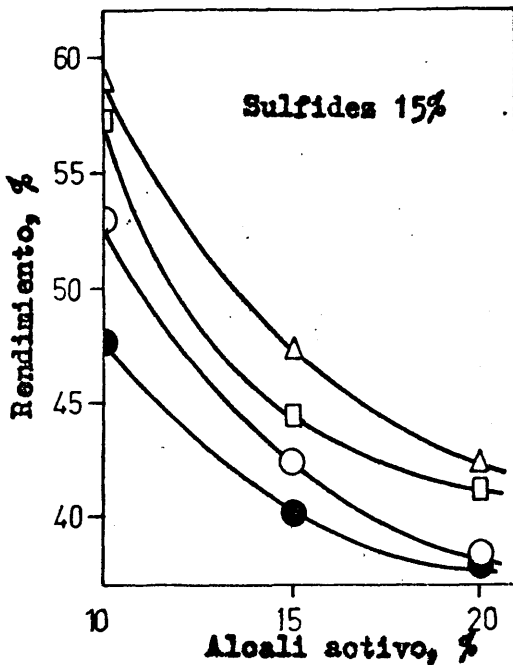
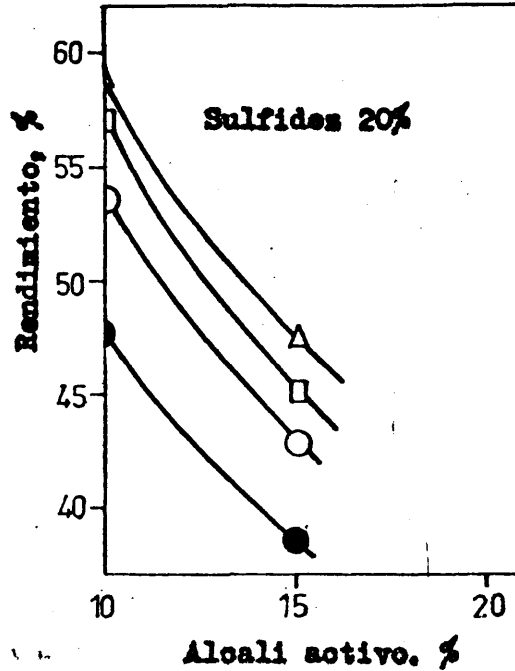
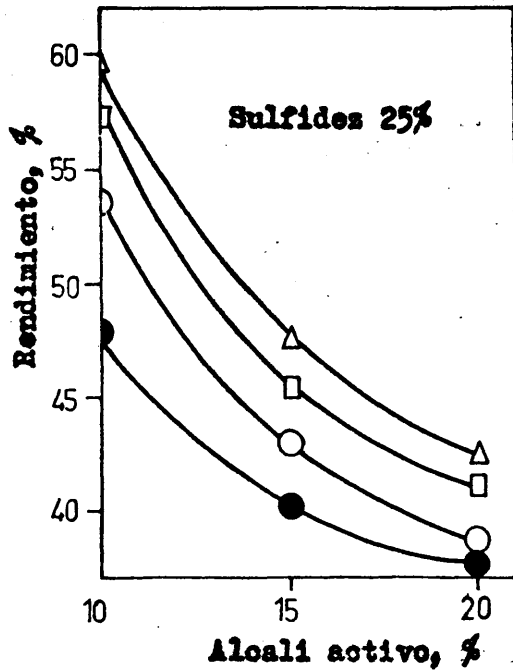


Fig. 34.- PASTAS AL SULFATO, DE QUERCUS.

Rendimientos en función del álcali activo,
para sulfides constante.



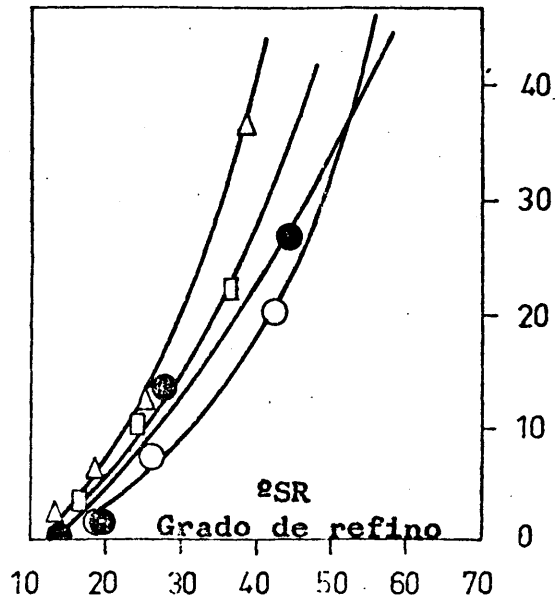
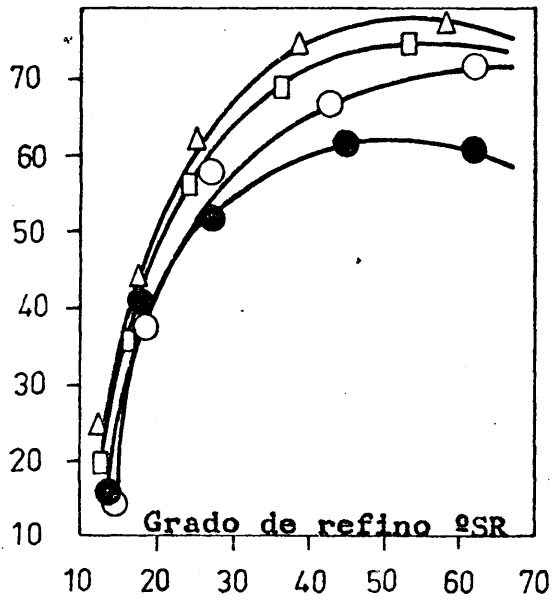
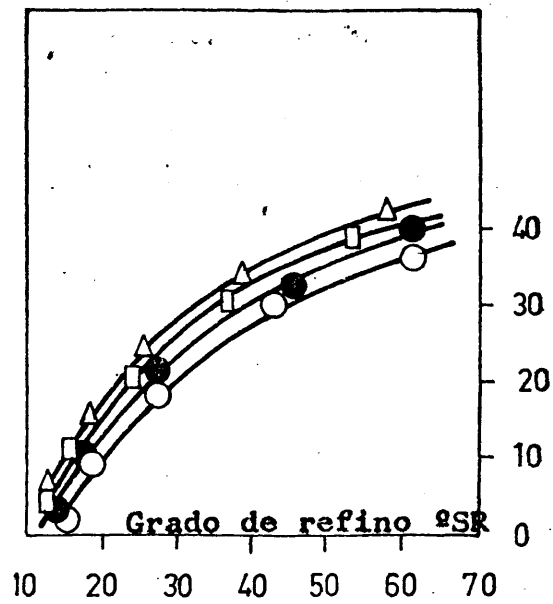
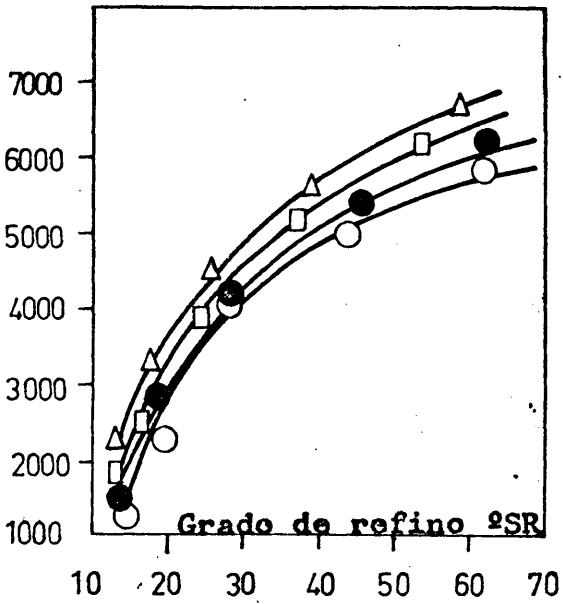
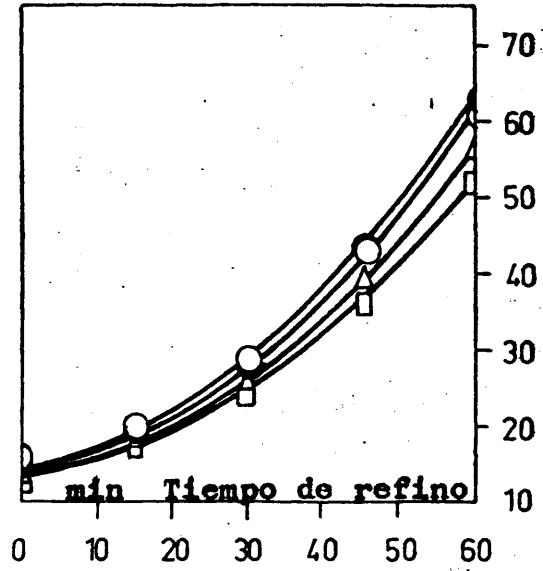
Δ Toza

○ Encina

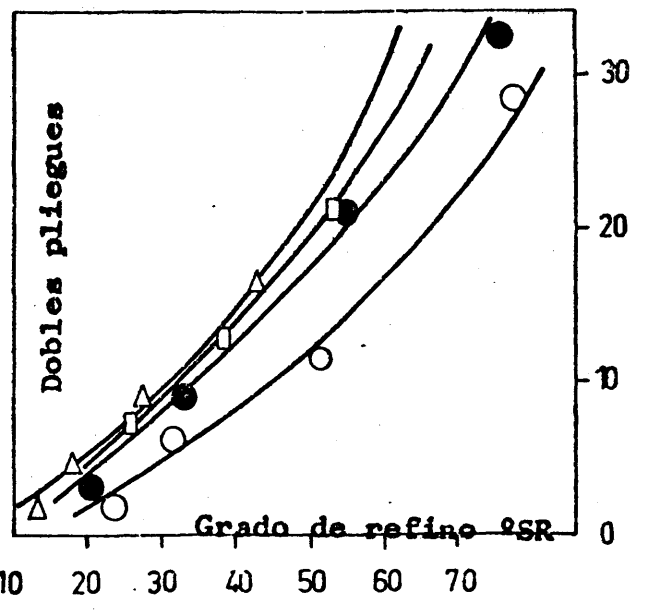
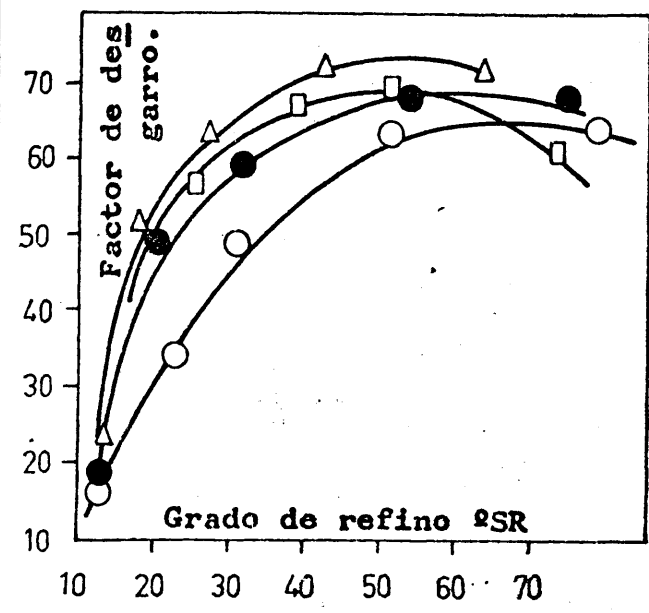
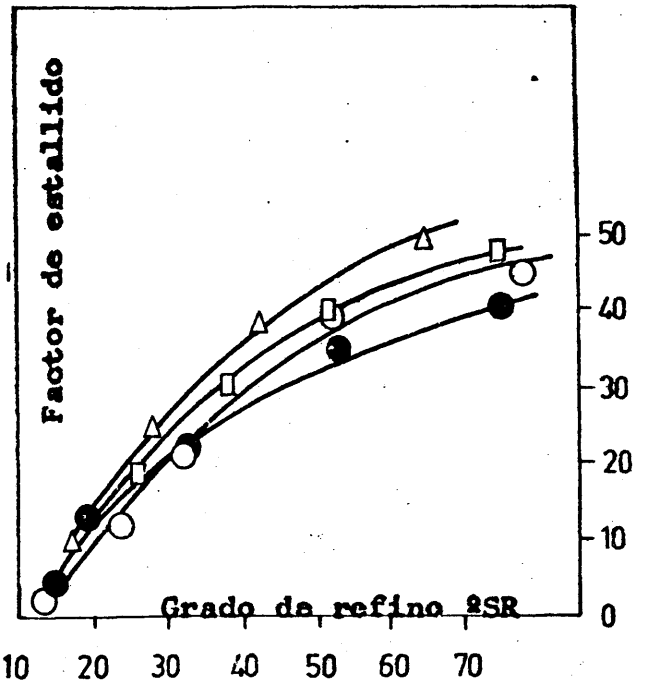
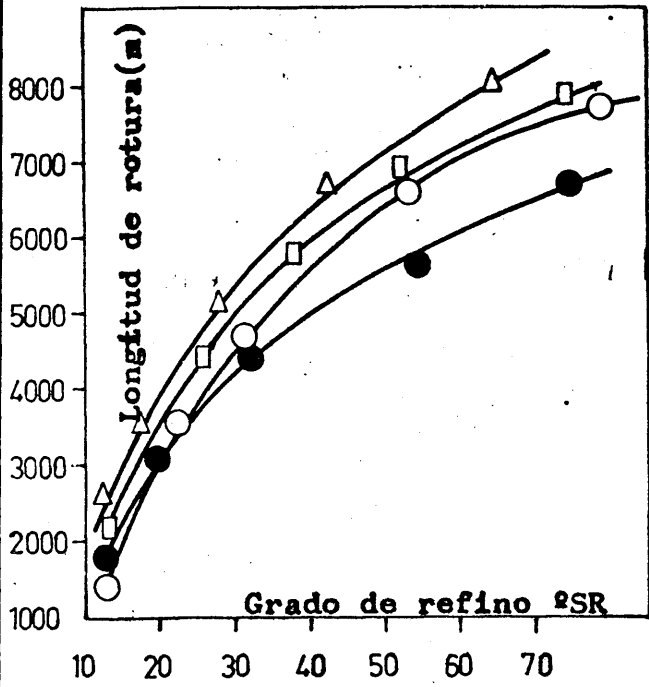
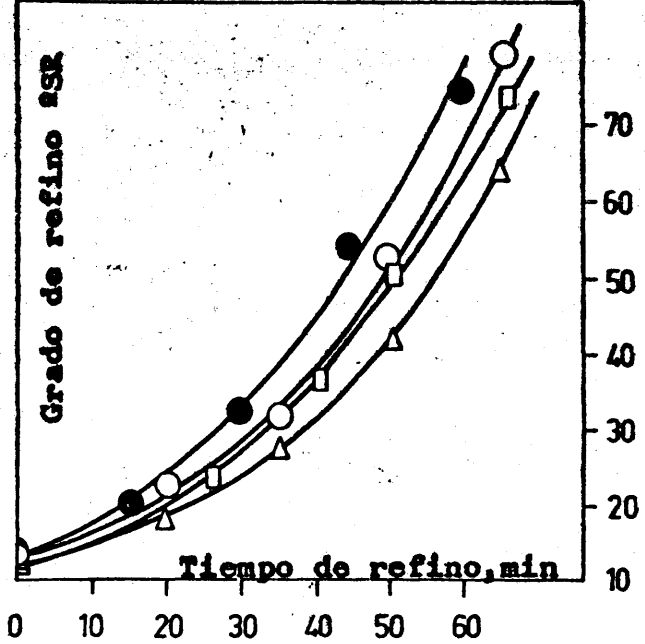
□ Quejigo

● Alcornoque

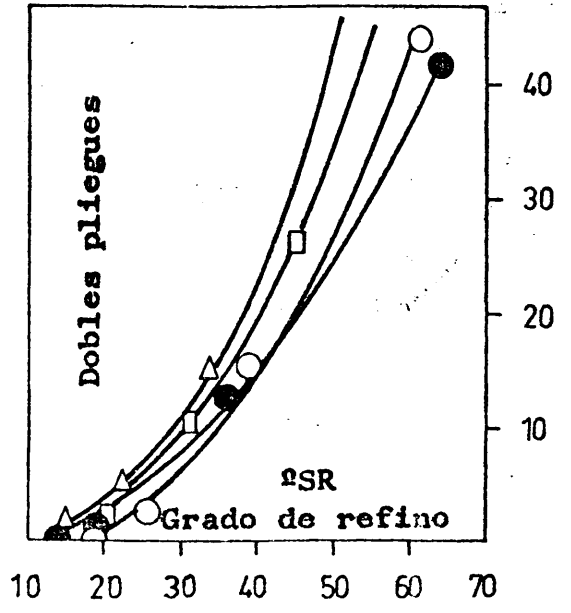
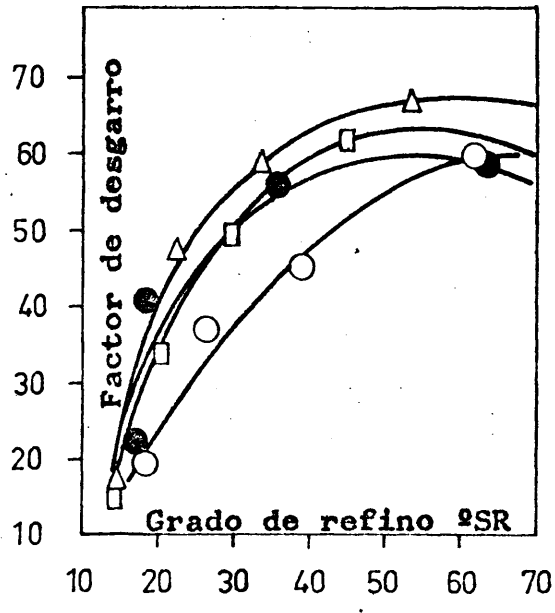
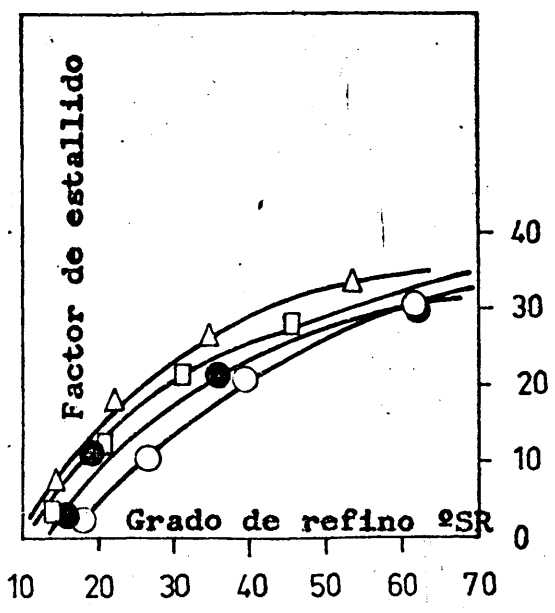
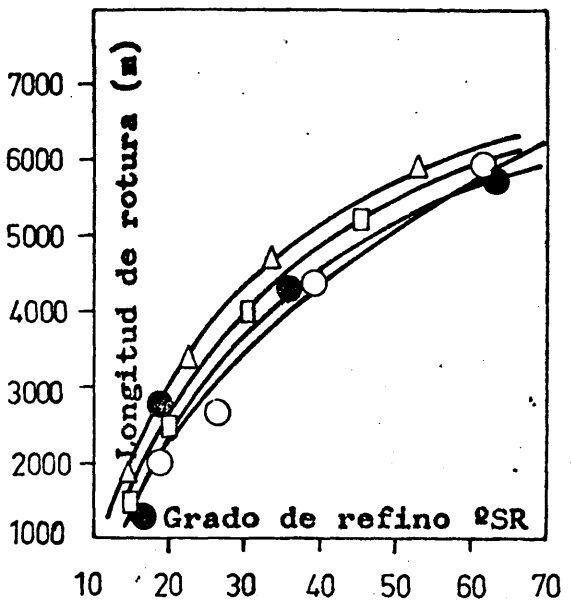
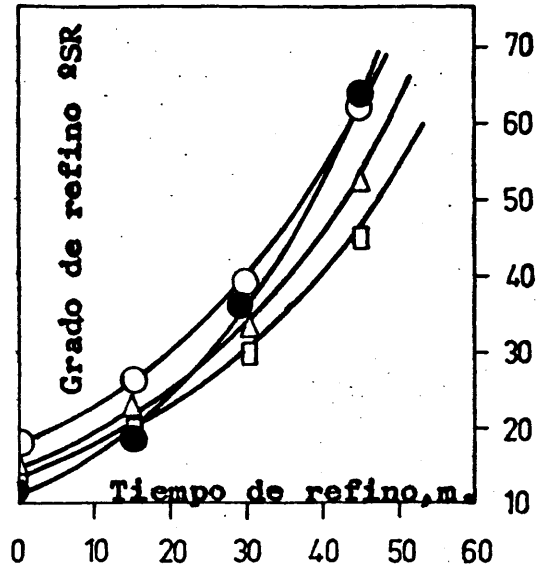
- △ TOZA
- QUEJIGO
- ENCINA
- ALCORNOQUE



- △ TOZA
- QUEJIGO
- ENCINA
- ALCORNOQUE



- △ TOZA
- QUEJIGO
- ENCINA
- ALCORNOQUE



4. CONCLUSIONES FINALES

Este trabajo ha sido realizado, fundamentalmente, con el fin de estudiar las posibilidades de aprovechamiento de la madera de las distintas especies de Quercus que pueblan nuestros montes, desde el punto de vista de la industria de fabricación de pastas papeleras.

El aprovechamiento de estas especies como materia prima celulósica es una necesidad, dado que la madera de estas especies ha perdido interés en otras aplicaciones tradicionales y que, por otra parte, España es un país deficitario en madera. Por ello, parece lógico intentar la utilización de las extensas zonas pobladas con Quercus, que ocupan, en nuestro País, una extensión de unos 3 millones de Has.

Los problemas iniciales que se presentaron a la hora de abordar este tema, se centraron en la elección del procedimiento más idóneo para su tratamiento, dadas las especiales características de la materia prima disponible. Se trata, en efecto, de una madera muy dura y densa, de difícil descortezado y de fibra corta. Con estos condicionantes como base, los procesos semiquímicos parecían, en principio, los más adecuados para su tratamiento ya que, además de ser los más apropiados para el tratamiento de especies de frondosas -cual es el caso de los Quercus-, permiten una impregnación más rápida de las maderas densas.

Por otro lado, el problema del descortezado se trató de obviar, lejiando la madera sin descortezar y poniendo, seguidamente, a punto un procedimiento para la separación mecánica de las partículas de la parte externa de la corteza, que quedan sin tratar durante la cocción.

Dado que los procedimientos semiquímicos eran desconocidos en España y que no se disponía de los medios necesarios para efectuar los ensayos previstos, la primera parte de este trabajo, consistente en la puesta a punto de estos procesos y en la separación de la corteza de la pasta resultante de lejiar la madera sin

.../...

descortezar, se efectuó en Estados Unidos, concretamente en la State University College of Forestry, Syracuse, New York, donde el autor permaneció durante dos años con becas Fullbright y del Empire State University Research Foundation, estudiando estos problemas específicos y efectuando las experiencias correspondientes.

La segunda parte de este trabajo se efectuó en Madrid, en los laboratorios de la Sección de Celulosas del Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias (hoy Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias). Esta parte se efectuó sobre cuatro especies de Quercus nacionales (toza, quejigo, encina y alcornoque) obteniéndose, tanto pastas semiquímicas, como químicas al sulfito.

Las principales conclusiones que pueden deducirse del presente trabajo son las siguientes:

4.1. Se ha demostrado, en primer lugar, la viabilidad de los dos procesos semiquímicos estudiados (al sulfito neutro y al bisulfito), para el tratamiento de la madera de Quercus, con vistas a la producción de pastas celulósicas. Sin embargo, parece más adecuado el del sulfito neutro.

4.2. La materia prima disponible, para la puesta a punto de los procesos semiquímicos, estuvo compuesta por muestras del tronco y de ramas, con y sin corteza, procedente de Quercus rubra (roble rojo americano). En las cocciones al sulfito neutro se obtuvieron, con cada una de estas muestras, pastas a dos niveles de rendimiento (aproximadamente 75 y 65%), a las que se llama pastas de elevado o bajo rendimiento. Mediante el proceso de bisulfito, sólo se prepararon pastas de bajo rendimiento.

4.3. No se encontraron diferencias significativas entre las pastas obtenidas a partir de madera del tronco o de ramas, del mismo rendimiento.

4.4. Las pastas procedentes de muestras con corteza presentaron características inferiores a las de las sin corteza. Sin embargo, si se procede a depurar centrífugamente las pastas con cor

.../...

teza, las características superan ligeramente en algunos casos, a las de las muestras con corteza. En este hecho influye la presencia de las fibras de la parte interna de la corteza, de mayor longitud que las de la madera. De una forma general, las características de cualquiera de las muestras, aumentaron al disminuir el rendimiento desde 75 a 65%.

4.5. Los rendimientos de las muestras con corteza fueron inferiores a las de las muestras exentas de ella, para igualdad de condiciones operatorias, siempre que estos rendimientos se expresaran en función del total de madera con corteza cargada en el digestor. Sin embargo, expresados con relación al peso de madera sin corteza cargado en el digestor, los rendimientos fueron más elevados en el caso de muestras sin descortezar.

4.6. Un dispositivo de depuración centrífuga, permite eliminar, en las pastas crudas procedentes de muestras de madera sin descortezar, la parte externa, sumamente perjudicial, de la corteza.

Los rendimientos de las pastas procedentes de muestras con corteza fueron un 7% inferiores, aproximadamente, a los de las muestras exentas de corteza, después de la depuración.

4.7. Se efectuó el blanqueo de las pastas de 65% de rendimiento, tanto las obtenidas por el procedimiento al sulfito neutro como las obtenidas por el procedimiento al bisulfito. En ambos casos el blanqueo procedió sin dificultades, de forma similar al de otros tipos de pastas semiquímicas de frondosas. El consumo de cloro fue, como en esta, elevado, si se compara con el requerido por las pastas químicas. El blanqueo de muestras con corteza, previamente depuradas, permitió obtener pastas, sólo un 5% inferiores, en lo que a rendimiento se refiere, a las pastas procedentes de muestras descortezadas.

4.8. Con los resultados anteriores, obtenidos en EE.UU con madera de Q. rubra, se ha aplicado el proceso semiquímico al sulfito neutro, a las especies nacionales incluidas en este trabajo (toza, quejigo, encina y alcornoque) que son, desde luego, las

.../...

que podrían ser utilizables por la industria española.

4.9. Los rendimientos más elevados, obtenidos en las cocciones al sulfito neutro, correspondieron a la madera de encina, seguida por la de alcornoque, quejigo y toza, por este orden. Además, para un determinado consumo de reactivo, los mayores rendimientos correspondieron también a la madera de encina. Esto, está en función, como se ha puesto de manifiesto, del contenido de materias solubles de las respectivas maderas, que es superior en la de toza.

4.10. Para pastas obtenidas en idénticas condiciones operatorias, las mejores características correspondieron, sin embargo, - al toza, seguido del quejigo, encina y alcornoque. Igualmente, la pasta obtenida a partir de madera de toza, presentó mejor aptitud al refino. Si se quieren obtener pastas de alcornoque y encina, - con características similares a las de toza y quejigo, es preciso forzar las condiciones operatorias, con el consiguiente aumento - en el coste del tratamiento.

4.11. Las características mecánicas de las diferentes pastas obtenidas son bastante aceptables y, desde luego, las diferencias en tre unas especies y otras, no son grandes.

4.12. Una característica interesante de estas pastas es su elevado rendimiento. Su blanqueo es perfectamente factible en las de menor rendimiento, por lo que, a la vista de los resultados obtenidos, quizá resulten más convenientes las de toza y quejigo para su empleo, una vez blanqueadas, en papeles blancos. Las de rendimiento más elevado, se ha puesto claramente de manifiesto que son aptas para la elaboración de papeles para ondular, con destino a la fabricación de cartón ondulado, compitiendo ventajosamente con los papeles paja, hoy empleados en España. En este aspecto, parecen la encina y el alcornoque, las más adecuadas para este fin, - no porque el toza y el quejigo no lo sean, sino porque, como antes se ha indicado, estas dos últimas especies, podrían encontrar un aprovechamiento más idóneo para pastas para blanquear.

4.13. Se ha puesto de manifiesto, asimismo, la aptitud de las especies estudiadas para la fabricación de pasta química (1 sulfu

.../...

to. En este caso, los rendimientos, lógicamente, fueron inferiores a los de las pastas semiquímicas, invirtiéndose el orden de preferencia, en lo que a rendimientos obtenidos se refiere, ya que los mayores correspondieron al toza y al quejigo, seguidos de la encina y el alcornoque. En este caso, para un determinado consumo de álcali, se obtuvieron con madera de toza los rendimientos más elevados.

4.14. Se obtuvieron pastas químicas variando el álcali activo a partir de 25%. Por debajo de un álcali activo de 15% se obtenían pastas de elevado rendimiento, que necesitaron ser desintegradas en un refino de discos.

4.15. Las características mecánicas fueron, en general, buenas, y las diferencias entre las distintas especies no fueron elevadas, aunque las de toza se situaron, en este aspecto, en una situación ventajosa con respecto a las demás.

4.16. Las pastas obtenidas se blanquearon sin dificultad, con bajos consumos de cloro. Dados los rendimientos iniciales, parece más atractivo el empleo, en este campo, de las maderas de toza y quejigo, sin que ello quiera decir que la de encina no pueda emplearse también. La de alcornoque, sin embargo, se aparta más de las anteriores, siendo su calidad notablemente inferior.

4.17. Resumiendo los resultados obtenidos, las cuatro especies estudiadas, pueden agruparse en dos categorías bien definidas:

a) La constituida por el toza y el quejigo, cuyo principal aprovechamiento sería el de pastas blanqueadas, tanto químicas como semiquímicas.

b) La constituida por la encina y el alcornoque, cuyo principal aprovechamiento parece ser el de pastas semiquímicas, de elevado rendimiento, con destino en la industria del cartón ondulado.

Naturalmente, la decisión final deberá estar impuesta por las posibilidades de la zona que se pretenda estudiar y de las necesidades del mercado. Resulta extremadamente interesante la posibilidad de aprovechar, tanto la madera del tronco, como de

.../...

las ramas, sin descortezar, en la fabricación de pastas crudas - con destino a la fabricación de papeles para ondular, mediante de puración centrífuga de las pastas obtenidas.

5. BIBLIOGRAFIA

1. AALTIO, E.A.; Paperi ja Puu 45, 4a, 233 (1936).
2. ANONIMO; Wochbl. Papierfabrik, 71, nº 13, 159 (1940).
3. ASENJO, J.L. y BARBADILLO, P.; "Problema futuro español de abastecimiento de madera para pasta papelera, ante las posibilidades de los nuevos procesos de pasteado". Actas del VI - Congreso Forestal Mundial, pág. 3467-71, Madrid (1966).
4. BARBADILLO, P.; Appita 21, nº 2, 27 (1967).
5. BRAUNS, F.E. y BRAUNS, D.A.; "The Chemistry of Lignin", Supplement volume, Academic Press, Inc., New York, 115 (1960).
6. BRAY, M.W. y EASTWOOD, P.R.; Paper Trade Journal 90, nº 25, 57 (1930).
7. BRAY, M.W. y EASTWOOD, P.R.; Paper Trade Journal 93, nº 17, 38 (1931).
8. BROWN, R.J.; Tappi 39, nº 6, 443 (1956).
9. BUSTAMANTE, L.; "El género Quercus, materia prima para pasta de celulosa", 6as Jornadas Técnicas Papeleras, Santiago de Compostela (1972) (en prensa).
- 9a). BUSTAMANTE, L. y SERFATY, J.L.; "Album de Fibras", Edit. IFIE, Madrid (1969).
10. CABELLA, S.; Tappi 46, nº 4, 196 A (1963).
11. CASEY, J.P.; "Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology", Vol. I y III, Intersc. Publ., Inc., New York (1961).
12. CERAGIOLI, G., KELLER, E.L. y CHIDESTER, G.H.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report nº 2053 (1956).
13. CERAGIOLI, G., KELLER, E.L. y CHIDESTER, G.H.; Tappi 40, nº 1, 8 (1957).
14. CHESLEY, K.G.; Pulp and Paper Mag. Can. 59, nº 10, 281 (1958).
15. CHIDESTER, G.H.; Paper Trade Journal 129, nº 21, 451 (1944).
16. CHIDESTER, G.H. y BILLINGTON, P.S.; Paper Trade Journal 104, nº 6, 39 (1937).
17. CHIDESTER, G.H. y McGOVERN, J.N.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report nº 1414 (1939).
18. CHIDESTER, G.H. y McGOVERN, J.N.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report nº 1415 (1939).
19. CHIDESTER, G.H. y SCHAFER, E.R.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report, nº 2012 (1954).
20. CHOLLET, J., DUFFY, M. y SEPALL, O.; Pulp Paper Mag. Can. 60 nº 4, T 123 (1959).

.../...

21. CLARK, J. d'A.; Paper Trade Journal 110, nº 9, 122 (1940).
22. CLERMONT, L.P. y SCHWARTZ, H.; Paper Trade Journal 126, nº 19, 57 (1948).
23. COLLINS, R.E.; Paper Trade Journal 141, nº 33, 36 (1957).
24. CROSS, F.C.; Patente Británica nº 4984 (1880).
25. CROSSLEY, T.L.; Pulp Paper Mag. Can. 53, nº 7, 126 (1952).
26. CURRAN, C.E., MONSSON, W.N. y CHIDESTER, G.H.; Paper Trade Journal 90, nº 14, 65 (1930).
27. DAVIES, G.W.; Appita 19, 95 (1966).
28. DENCE, C.W.; Información sin publicar, correspondiente al curso "Chemistry of lignin", State University College of Forestry at Syracuse University, New York.
29. DORLAND, R.M., LEASK, R.A. y McKINNEY, J.W.; Pulp Paper Mag. Can. 55, nº 3, 258 (1954).
30. ESTADISTICA FORESTAL DE ESPAÑA; Ministerio de Agricultura - (Año 1969).
31. EVANS, J.C.W.; Pulp Paper Mag. Can. 50, nº 9, 65 (1949).
32. EVANS, J.C.W.; Paper Trade Journal 143, nº 34, 36 (1959).
33. FAMEY, D.J., KINGSBURY, R.M., KELLER, E.L. y MARTIN, J.S.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report nº 287 - (1960).
34. FAO; Yearbook of forest products, Roma (1963).
35. FAO; Yearbook of forest products, Roma (1971).
36. FELLEGI, J., JACI, J., ZEMANEK, R. y KARHANEK, M.; Papir a Celulosa 16, nº 2, 25 (1961).
37. FINDLEY, M.E. y NOLAN, W.J.; Tappi 39, nº 11, 758 (1956).
38. FISHER, R.C. y MADDERN, I.M.; Appita 18, nº 3, 128 (1965).
39. FRIES, K.W.; Tech. Assoc. Papers 29, 243 (1946).
40. GAIN, J.C.C.; Pulp Paper Mag. Can. 51, nº 3, 211, 217 (1950).
41. HAFFNER, L., y KOBE, K.A.; Paper Trade Journal 111, nº 9, - 93 (1940).
42. HAMILTON, A.D.; Pulp Paper Mag. Can. 51, nº 3, 205 (1950).
43. HART, J.S., STRAPP, R.K. y ROSS, J.H.; Pulp Paper Mag. Can. 55, nº 10, 113 (1954).
44. HARTLER, N., STOCKMAN, L.S. y SUNDBERG, O.; Svensk Pappers-tidning 64, nº 2, 33 (1961).
45. HARTLER, N., STOCKMAN, L.S. y SUNDBERG, O.; Svensk Pappers-tidning 64, nº 2, 67 (1961).
46. HERITAGE, C.C., CURRAN, C.E., MONSSON, W.N. y CHIDESTER, G. H.; Paper Trade Journal 87, nº 17, 129 (1928).
47. HIGGINS, H.G., MICHELL, A.J. y WATSON, A.J.; Appita 20, nº 5, 126 (1967).

.../...

48. HIGGINS, H.G. y DE YONG, J.; "Consolidation of the paper web" Vol. I, 242, B.P.B.M.A., Londres (1966).
49. HOSSFELD, R.L.; Lake States Aspen Report nº 18, Lake States Experiment Station (1947).
50. HRUBESKY, C.H.; Pulp Paper Mag. Can. 49, nº 2, 61 (1948).
51. HUSBAND, R.M.; Tappi 36, nº 12, 529 (1953).
52. HUSBAND, R.M.; Tappi 38, nº 10, 577 (1955).
53. HUSBAND, R.M.; Tappi 40, nº 6, 452 (1957).
54. IMAOKA, A.; Patente USA 1.333.285 (1920).
55. JOHANSSON, S.; World's Paper Trade Review 142, nº 12, 567 - (1954).
56. KAJIMURA, R.; Patente japonesa nº 37.641 (1920).
57. KELLER, E.L.; Tappi 33, nº 11, 556 (1950).
58. KELLER, E.L., y FAHEY, D.J.; Forest Products Laboratory, - Madison, Wis., Report nº 2067 (1956).
59. KELLER, E.L., KINGSBURY, R.M. y FAHEY, D.J.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report nº 2088 (1957).
60. KELLER, E.L. y McGOVERN, J.N.; Tappi 38, nº 9, 568 (1955).
61. KELLNER, C.; Papier Ztg., nº 7, 233 (1885).
62. KLYE, R.C. y COLGRAVE, A.P.; Appita 18, nº 4, 152 (1965).
63. KOWALSKI, J.; Przegląd Papierniczy 15, nº 5, 133 (1959).
64. KUBELKA, V., ENDERST, V. y GAJDOS, J.; Zellstoff u. Papier 10, nº 8, 290 (1961).
65. KUBELKA, V., PRAZAK, J. y REMIASOVA, M.; Papir a Celulosa - 16, nº 1, 5 (1961).
66. KURTH, E.F.; Chem. Reviews 40, nº 1, 33 (1947).
67. KURTH, E.F.; Tappi 39, nº 7, 520 (1956).
68. LAUNDRIE, J.F.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report nº 2138 (1958).
69. LAVISTE, C.; Pulp Paper Mag. Can. 58, nº 9, 143 (1957).
70. LAWELL, B.; Pulp Paper Mag. Can. 61, nº 7, 4 (1960).
71. LENZ, B.J. y KURTH, E.F.; Tappi 46, nº 1, 28 (1963).
72. LEWIS, H.F.; Tappi 39, nº 6, 24 A (1956).
73. LIBBY, C.E.; "Pulp and Paper Science and Technology", Vol. I, 283, McGraw-Hill Book Co., New York (1962).
74. MaC LAURIN, D.J., BECKHAM, J.R. y WEBER, W.B.; Tappi 36, nº 12, 553 (1953).
75. MARTIN, J.S. y BROWN, K.J.; Tappi 35, nº 1, 7 (1952).
76. McGOVERN, J.N.; Tech. Assoc. Papers, Series 28, 407 (1945).
77. McGOVERN, J.N. y KELLER, E.L.; Pulp Paper Mag. Can. 49, nº 9, 93 (1948).

.../...

78. MICHELL, A.J., WATSON, A.J. y HIGGINS, H.G.; Appita 18, n° - 520 (1965).
79. MITSCHERLICH, M.; Patente Británica n° 2939 (1874).
80. MORI, Y. y OHTAGURO, H.; Patente Japonesa n° 179.270 (1949)
81. MURPHY, D.C.; Appita, 18, n° 2, 69 (1964).
82. NORDMAN, L.; "Fundamentals of papermaking fibers", Cambridge Symposium, 333 (1957).
83. OCDE; "The pulp and paper industry in the OCDE Member Countries". Paris (1970).
84. PHELPS, N.W.; "Neutral Sulphite Semichemical Process", General Report, Mayo 15 (1959).
85. PLATON, M.; Celuloza Hirtie 11, n° 3, 102 (1952).
86. PLATON, M., CONSTANTINESCU, O, y KONERTH, H.; Celuloza Hirtie 10, n° 7/8, 235 (1961).
87. PULP AND PAPER MANUFACTURE, Vol. I: "The pulping of wood", McGraw-Hill Book Co., New York (1969).
88. RAWLING, F.G. y STAIDL, J.A.; Paper Trade Journal 81, n° 8, 49 (1925).
89. RAWLING, F.G. y STAIDL, J.A.; Paper Industry 7, n° 6, 901 - (1925).
90. RAZZAQUE, M.A.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report n° 2253 (1962).
91. REID, R.B. y RODD, C.J.; Appita 18, n° 4, 140 (1965).
92. RICHTER, G.A.; Ind. Eng. Chem. 33, 532 (1941).
93. RIOUX, L.J. y BARSALOU, M.; Pulp Paper Mag. Can. 44, n° 2, 120 (1943).
94. ROBERT, A. y BASMAISON, J.C.; Papier, Carton et Cellulose - 11, n° 1, 127 (1962).
95. ROTH, L., SAEGGER, G., LYNCH, C.J. y WEINER, J.; "Bibliographic Series n° 191", The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wis. (1960).
96. RUE, J.D., WELLS, S.D., RAWLING, F.G. y STAIDL, J.A.; Paper Trade Journal 83, n° 13, 50 (1926).
97. RYDHOLM, S.A. y GEDDA, L.F.; Paper Technology 8, n° 3, 217 (1967).
98. SAMUELS, R.M. y GLENNIE, D.W.; Tappi 41, n° 5, 250 (1958).
99. SANSON, R.; Paper Industry 19, n° 1, 64 (1937).
100. SANYER, N. y KELLER, E.L.; Tappi 48, n° 2, 99 (1965).
101. SIMMONDS, F.A. y HYTTINEN, A.; Forest Products Laboratory, Madison, Wis., Report n° FPL-043 (1964).
102. SWARTZ, J.N.; Paper Trade Journal 140, n° 41, 44 (1960).
103. VETHE, A.M., LORAS, V. y LOSCHBRANDT, F.; Norsk Skogindustri 14, n° 11, 167 (1960).

.../...

104. VETHE, A.M., LORAS, V. y LOSCHBRANDT, F.; Norsk Skogindustri 16, nº 11, 458 (1962).
105. VAN DEN AKKER, J.A., LATHROP, S.L., YOLKER, M.N. y DEART, L. R.; Tappi 41, nº 8, 416 (1958).
106. WATSON, A.J.; Appita 19, 139 (1966).
107. WISE, L.E., MURPHY, M. y D'ADDIECO, A.; Paper Trade Journal 122, nº 2, 35 (1946).
108. WULTSCH, F.; Woch. für Papierfabrik 86, nº 23/24, 567 (1968).
109. WURZ, O.; Textile-Rundschau, 1, nº 6, 174 (1946).

NORMAS QUE SE CITAN.

- N-1.- Tappi T6m-59 : Alcohol-benzene solubility of Wood
 - N-2.- Tappi T13m-54 : Lignin in wood
 - N-3.- Tappi T19m-50 : Pentosans in wood
 - N-4.- Tappi T222m-54: Lignin in pulp wood
 - N-5.- Tappi T223m-58: Pentosans in pulp
 - N-6.- Tappi T200m-60: Laboratory processing of pulp (Beater method)
 - N-7.- UNE 57001 : Papel y cartón. Accondicionamiento de muestras.
 - N-8.- Tappi T227m-59: Freeness of pulp
 - N-9.- Tappi T205m-60: Forming handsheets for physoal tests of pulp
 - N-10- Tappi T218m-59: Forming handsheets for optical tests
 - N-11- Tappi T220m-60: Physical testing of pulp handsheets
 - N-12- Tappi T214m-48: Permanganate number of pulp
 - N-13- Tappi T219m-54: Bleach requirement of pulp
 - N-14- Tappi T217m-48: Brightness of pulp
-