

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS

OBTENCION DE CELULOSA
DEL BAMBU MEXICANO POR
DIGESTION FRACCIONADA

TESIS
QUE PARA EL EXAMEN
PROFESIONAL DE QUÍMICO.
PRESENTA:

EDUARDO MEOUCHI M.

MEXICO, D. F.

1 9 4 9

2235



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

*A mis Padres: Don Pedro Meouchi y Dña. Najla M. de Meouchi,
con profunda carina y respeto.*

A mis Tios: Don José A. Meouchi y Dña. Jamile M. de Meouchi.

A mi Tio: Don Fouad Meouchi.

A toda mi Familia.

AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Sr. J. H. Daniell, Superintendente Técnico de la Cia. Huleira Enxadi, S. A., por todas las facilidades que me brindó para el desarrollo de este trabajo; al Prof. Maximino Martínez, del Instituto de Biología U. N. A. M. por su desinteresada ayuda en el estudio botánico de la planta; a mis maestros y compañeros.

INDICE

INTRODUCCION.

DATOS HISTORICOS.

CAPITULO I: CARACTERISTICAS GENERALES DE LA PLANTA.

a) BOTANICA.

b) DESCRIPCION MICROSCOPICA DE LA PLANTA.

c) LOS PRINCIPALES COMPONENTES QUIMICOS DE LA CELULA DE LA PLANTA.

CAPITULO II: ANALISIS.

CAPITULO III: ANALISIS POR AUTOCLAVE.

CAPITULO IV: BOSQUEJO DEL PROCESO.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

La devastación inmoderada de los bosques no tan solo en México, sino en la mayor parte del mundo (7), y el aumento tan creciente cada día de la celulosa como materia prima en infinidad de industrias como la del papel, cartón, artísela, nitrocelulosa, etc. hace que los esfuerzos del técnico se encaminen a lograr obtener dicha materia prima de otros productos naturales.

En México, todas las industrias que emplean celulosa se abastecen en gran parte del extranjero y hemos podido apreciar cómo en casos de emergencia se origina una grave escasez. Por otro lado, el tener que importar dicha celulosa en grandes cantidades da lugar a que el renglón de importación aumente con notable merma de nuestra reserva en divisas extranjeras que se refleja en la Balanza económica de nuestro país.

Evidentemente que la solución del problema sería procurar incrementar la producción de la pasta de celulosa. Sin embargo, como anteriormente mencionamos, la devastación a que han sido sometidos nuestros ya agotados bosques,—que desgraciadamente no se explotan, en una gran mayoría, en forma realmente aprovechable,—me hicieron ver la posibilidad del estudio de plantas gramíneas; especialmente del bambú, para obtención de celulosa con la pureza suficiente que se requiere en las fábricas de papel.

Desde luego el empleo del bambú como fuente de materia prima para fabricar papel y en general cualquier vegetal no constituye ninguna novedad. En todo caso, será una nueva aplicación de principios fundamentales y ampliamente conocidos, que resulta económico aprovechar.

El bambú al que no debe considerarse como una madera pues su estudio tanto botánico como químico lo incluye en el

grupo de los zacates; está ampliamente desarrollado en nuestra República y puede ser objeto de un cultivo extenso.

Es una planta semileñosa de crecimiento muy rápido parecida a la caña pero de mayor altura. Presenta múltiples ventajas sobre la madera de los árboles ya que hasta cierto punto se le considera en los lugares donde se produce como plaga, pues existe una muy baja proporción entre la extensión territorial que ocupa su cultivo y los usos que se le han aplicado hasta la fecha. Ofrece además la ventaja de su crecimiento y su bajo precio ya que no tiene los múltiples usos de la madera, pues siendo el papel un producto relativamente barato el papelerero no puede pagar los precios elevados de sus competidores. La pulpa de bambú puede ser el papel del futuro.

DATOS HISTORICOS

La utilización del bambú para la manufactura de pasta de papel es conocida en Asia desde tiempos remotos, PIATTI (7) y colaboradores encontraron datos precisos y completos sobre esta aplicación en el tomo 23 del PEN T'SAO K'ANG MU (1590-96), e igualmente en el TIEN KUNG K'AL H'U siendo el autor SUNG - YING - HSING (1637). Según estos métodos rústicos el bambú era tratado durante algunas semanas o meses con agua o lechada de cal para ablandarlo, posteriormente hervido la presión atmosférica con lechada de cal y después lavado perfectamente con un extracto acuoso de las cenizas (K_2CO_3); es decir una solución de álcali.

Los métodos en si no han cambiado y aún se observa hoy día en la manufactura de papel en el lejano Oriente.

A los ingleses se les concede el honor de haber sido los primeros en manufacturar de manera técnica e industrial pasta a partir del bambú lo cual hicieron principalmente en la India y en Burma. Ya desde 1875 TH. Routledge de Sunderland, publicó un artículo llamado "Bamboo as Paper-making Material" y cuatro años más tarde otro "Bamboo and its Treatment". En 1880 Liotard trató la posibilidad de la manufactura técnica de pulpa de bambú en su artículo "Materials in India suitable for Paper-making". En 1905 determinó el Gobierno Inglés estudiar detenidamente la posibilidad del empleo del bambú para la manufactura de papel siendo el encargado de estos trabajos el especialista en papel entonces muy conocido R. W. Sindall de Londres. Los resultados de este estudio se encuentran en dos artículos publicados por Sindall. En 1908 el Gobierno Británico de Burma envió nueve toneladas de bambú a Londres para hacer con ellas experimentos prácticos encontrándose que además de papel corriente se podía obtener papel blanco de buena calidad.

CAPITULO I.

CARACTERISTICAS
GENERALES DE LA PLANTA

A).—BOTANICA

El carrizo se produce silvestre en la República en los estados de Veracruz, Tabasco y Chiapas. El tarro empleado en este estudio fué colectado en la región de Poza Rica Ver., teniendo los tallos un diámetro exterior de 9.5 cms. y un diámetro interior de 7 cms. y las hojas 18 cms. de largo por 2 cms de ancho.

EL BAMBOS ACULEATA (RUPR) HITCH (3). Llamado vulgarmente "bambú mexicano", "tarro", "caña brava", etc. Se caracterizan por tener ramas floríferas y folíferas en la misma caña y que tienen el grueso de una pluma de ganso, muy espinosa con espinas arqueadas unilateralmente fasciculadas en número de 3 ó 4 divisiones y más gruesas la de en medio, con ramillas que primero forman ángulo recto y después frecuentemente ascienden en curva, espinosa solo en la base; paniculas floríferas de radio muy desiguales uno de ellos mucho más largo erguidos y apretados, ligeros, glabros; con entrenudos de 5 cm. Hojas lanceolado-lineares, más grandes a lo largo de las ramillas estériles de 12.5 cms. de largo, angostas, glabérrimas, algo redondeadas en la base y adelgazándose hacia el peciolo, que es corto las que están en la punta de las ramillas con inflorescencias, son sésiles más cortas subcordadas en la base, con vainas profundamente acanaladas y glabras terminadas en una membrana cupuliforme. Espiguillas cortas sostenidas por una larga braceta y casi ocultas de 15 a 20 cms. de largo, las asexuales más alejadas del radio mayor y angostas, las de las ramas inferiores cilíndrico-agudas, con 7 flores: las dos inferiores estériles con una sola pálea las dos o tres medias neutras o masculinas, y las apicales rudimentarias. La pálea inferior acanalada glabra, mucronada, la superior en las

flores neutras, pajiza peluda, en las flores masculinas transparentes 2-dentadas, 2.—carinada; con seis estambres cortísimos y tres escamitas triangulares que apenas se pueden apreciar con la lente.

GENERALIDADES DEL BAMBU JAPONES (2) APLICABLES AL BAMBU MEXICANO.

Los bambúes no son árboles aunque sus tallos o estípites en ocasiones son tan grandes como los troncos de los árboles. Tiene la propiedad de producir semillas que se parecen a granos de arroz o cebada, pero florecen por lo general a intervalos de muchos años y solamente muy pocas de esas flores dan semillas.

En la ausencia casi total de métodos de reproducción por semillas, los bambúes han desarrollado sus rizomas o tallos subterráneos y es en esta forma como se multiplican. A diferencia de los árboles ordinario los bambúes han desarrollado tallos subterráneos además de sus sistemas de raíces. Una masa de estos rizomas que crecen en diferentes direcciones de la base de los tallos, da lugar cada año a nuevos retoños.

Un solo rizoma de acuerdo con un autor japonés continúa creciendo por cuatro estaciones y luego se interrumpe, pero por la base de los retoños se producen nuevos rizomas que tienen un período similar de crecimiento. Si estos rizomas subterráneos se maltratan o se impide que se desarrollen libremente en el suelo, el retoño aéreo permanecerá pequeño; pero si se le coloca en tierra rica y con abundante humedad algunas plantas se desarrollarán gradualmente hasta cubrir un área considerable.

Los nuevos retoños de bambú se producen en diferentes estaciones del año. La mayoría de las especies japonesas desarrollan sus nuevos tallos en la primavera, comenzando en Abril o Mayo. El período de crecimiento es el más crítico en la vida de la planta porque los retoños durante su desarrollo son dañados fácilmente por el aire, las heladas, las sequías y se impide que al crecer estos tallos jóvenes pierdan la belleza de su follaje du-

rante el verano. Si se examina el rizoma del bambú se notarán a intervalos pequeños nudos, sobre los cuales se encuentran situados pequeños botones puntiagudos y de cada botón se originan un número de raíces fibrosas. Precisamente por la elongación y engrosamiento de estos botones se forman los nuevos retoños y si se lastiman, aunque el rizoma permanezca vivo por muchos años, no se producirán nuevos botones o retoños de estos nudos.

Cuando un botón del nudo de uno de los tallos subterráneos se ha inchado hasta ser más grande en diámetro que el rizoma que lo soporta y ha producido un buen número de raíces, comienza a alargarse y se abre paso a través del suelo. Para proteger las puntas débiles de los retoños se producen alternadamente a los lados del tallo vainas en los entrenudos que son característicos en cada especie.

A pesar de que el tallo se produce en pocas semanas, requiere de tres a cuatro años para tomar buena consistencia y ser útil para emplearse industrialmente. En cambio si se utilizan después de muchos años o hasta que tomen un color amarillento se pierde mucha de la elasticidad que posee la planta cuando joven.

B).—DESCRIPCION MICROSCOPICA DE LA PLANTA (5,9)

El bambú por permanecer al grupo de las gramíneas posee en general sus características y al observarse en el microscopio se nota la semejanza que tiene con las fibras de la paja. Las fibras son delgadas, redondeadas, lisas y punteagudas en sus extremidades; tienen una longitud que varía de 0.5mm. a 4.5mm. y su diámetro cilíndrico que oscila entre 0.007 y 0.022 mm. Análogamente a la paja presenta un gran número de células espirales o en forma de simples anillos. Las células tienen su lumen (canales) muy bien desarrollados. Otra peculiaridad de la célula del bambú es su parénquima que toma la forma de oval transparentemente o de ovals adjuntos y se derivan de la médula que limita los tallos.

C).—LOS PRINCIPALES COMPONENTES DE LA CELULA DE LA PLANTA.

En esta parte del capítulo sólo daremos un breve análisis de los componentes químicos, pues en caso de que se deseen ampliar los conocimientos existe bastante literatura en los textos.

CELULOSA: La celulosa es el constituyente básico de la vida vegetal (8) y forma la mayor parte de las membranas celulares de las plantas superiores.

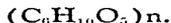
Existe una considerable variación en el contenido de la celulosa de los diferentes tejidos de las plantas. La substancia seca de las hojas jóvenes tienen menos de un 10% de celulosa y en las hojas más viejas puede llegar hasta un 20%. La paja contiene hasta un 35% de celulosa.

Los tejidos de los árboles y arbustos contienen aproximadamente un 60% de celulosa mientras que los filamentos de las semillas del algodón contienen más de 90% de celulosa. Este es el más alto contenido de celulosa que se conoce.

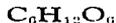
La celulosa pertenece a la familia de los carbohidratos y está compuesta de Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, existiendo éstos dos últimos en la misma proporción que en el agua; responde a la simple fórmula empírica:



y puesto que es una substancia coloidal y por tener un alto peso molecular, su fórmula será:

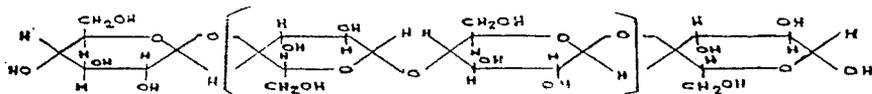


Se puede hidrolizar casi cuantitativamente a glucosa:



demostrando que la glucosa está constituida por muchas unidades de anhidro glucosa unidas por ligaduras beta-glicósidas hasta formar una molecula muy simétrica; puesto que las unidades tienen una estructura en zig-zag que posiblemente le dan a la celulosa la forma de fibra.

Actualmente la fórmula de la celulosa aceptada es como sigue:



La porción (4) de la fórmula escrita entre paréntesis corresponde a una unidad de celobiosa, entonces la celulosa puede considerarse como una poli (celobiosa celobiósido).

Los términos de alfa, beta y gama celulosa se refieren a las fracciones de celulosa que se obtienen por tratamiento con solución de NaOH al 17.5% a la temperatura ambiente. La alfa celulosa, es la fracción que permanece sin disolver, la beta celulosa, se disuelve pero puede precipitarse de nuevo acidificando la solución alcalina; y la gama celulosa no se precipita de nuevo. Estas diferencias se deben a variaciones en el tamaño de las cadenas moleculares como también a la inclusión de hemicelulosas como el xilano. El algodón es el que tiene el más alto contenido de alfa celulosa pues tiene un 98%

HEMICELULOSA.

Las hemicelulosas (12,8) son por definición aquellos constituyentes de las paredes celulares de la planta que pueden ser extraídas por álcalis diluidos, y pueden ser hidrolizados por ácidos diluidos y calientes para dar hexosas y pentosas.

Las hemicelulosas están divididas en dos grupos distintos:

a) los poliurónidos que no están íntimamente asociados con la celulosa y contienen cantidades considerables de ácidos urónicos. Los ácidos urónicos son aquellos hidroxiaácidos derivados de los azúcares por oxidación durante la cual los grupos alcohólicos primarios se convierten en carboxilos, pero el grupo aldehídrico permanece intacto B).—Los "Celulosanos" (derivados de una combinación de las palabras Celulosa y Hexosana o Pentosana), que se refieren a aquellos hemicelulosas íntimamente asociadas con la celulosa y que no poseen ácidos urónicos.

Las hemicelulosas están caracterizadas por la conversión de sus unidades de pentosa a furfural al hervir con ácidos diluidos.

HOLOCELULOSA. (8) Otra combinación de los componentes de la membrana celular que se puede obtener experimentalmente es la holocelulosa. Esta es la fracción que se obtiene de la madera por tratamiento alternado con cloro y 95% de alcohol que contenga monoetanolamina. Se puede considerar por consiguientes la holocelulosa como la suma total de las substancias que no pertenecen a las ligninas de la membrana celular.

LIGNINA. En contraposición (8) con las hemicelulosas los componentes de la lignina de las paredes celulares son más difíciles de extraer. Se logra separar utilizando reactivos muy drásticos o bien con reactivos capaces de combinarse con la lignina formando derivados. Debido a esta gran dificultad para aislar la lignina de las plantas sin modificación química origina que la naturaleza de las moléculas de lignina no está aún bien esclarecida. Aparentemente la lignina es polimerizada por unidades constructoras derivadas del fenil propano, puesto que en la descomposición de los productos obtenidos por alcoholisis e hidrogenación de la lignina, dan estructuras de fenil propano. Los dos grupos constituyen en la lignina que han sido definitivamente establecidos son los grupos metoxilo ($-\text{OCH}_3$) y el oxidrilo ($-\text{OH}$). El fruto metoxilo varía con el origen de la lignina y la edad de la planta.

La presencia del OH se pone en evidencia al poderse metilar y acetilar.

La posible unión (12) entre la lignina y los carbohidratos no está bien definida pues algunos autores suponen que existe una unión análoga a los ésteres entre un grupo ácido del complejo de lignina y un oxhidrilo del carbohidrato, mientras que otros suponen que existe una unión entre la lignina y los carbohidratos análoga a los ésteres y por último una hipótesis bastante aceptable es en la forma de acetal como se ha demostrado que se encuentra en la mazorca del maíz, mientras que el resto está unido más firmemente en una combinación análoga a los éteres.

CAPITULO II
ANALISIS

Después de haber hecho en el capítulo anterior un breve resumen de los componentes químicos de la célula de la planta, pasaremos a continuación al análisis para lo cual seguiremos una marcha analítica que en cierto modo podríamos llamar sistemática y que fué propuesta y aplicada por Raitt (9), en los análisis de diferentes bambúes en la India. Según este sistema los componentes de la planta son divididos en cuatro grupos; conteniendo cada uno de ellos, fundamentalmente, una substancia básica que posee una relación distinta y especial de solvencia y temperatura. Estos cuatro grupos cubren en conjunto de un 94% a 97% de la totalidad de la planta siendo el resto de 3 a 6% un número de substancias que varía de gomas a sílice de escasa importancia y que se extraen al mismo tiempo que los grupos con excepción de una pequeña cantidad de ceniza mineral que se queda junto con la celulosa.

Los grupos se dividen como sigue:

GRUPO I.—*Almidones*: y sus productos de transformación secundarios incluyendo los azúcares, con pequeñas cantidades de taninos y gomas solubles en agua, sales alcalinas y materia colorante. *Todas las substancias neutras y solubles en agua a 100° C.*

GRUPO II.—*Pectinas*: con pequeñas cantidades de grasa, cera, resinas, gomas y sales alcalinas insolubles en agua. *Todos los cuerpos ácidos y solubles en NaOH al 1% a 100° C.*

GRUPO III.—*Ligninas, cuerpos ácidos solubles en NaOH al 4% a temperaturas superiores a 130° C., pero en el análisis*

se separarán de la celulosa por el método de cloración de Cross y Bevan, que las reduce a una condición en la cual son solubles en sulfito de sodio al 2%.

GRUPO IV.—*Celulosas*: el residuo insoluble de lo anterior en sus tres formas: *alfa, beta y goma*.

HUMEDAD.—Antes de continuar adelante con la técnica analítica aclaremos los relativo a la humedad del material. Para referir el resultado al producto normalmente seco al aire, multipliqué dicho resultado por 1.08 que es el cociente que resulta de dividir: $\frac{100}{92}$ ya que 100 gr. de mi material original correspondían a 92 gramos de material seco y 8 gramos de agua.

Notas preliminares:

a) En todos los análisis se empleó agua destilada, menos en la práctica de autoclave donde se desea imitar las condiciones de una fábrica de papel.

b) En la preparación del material para el análisis, se lograron virutas utilizando un cepillo.

c) Para evitar el efecto acumulativo de pérdida por oxidación al secar se usaron muestras diferentes para cada grupo y para la determinación de humedad. Se secó a no más de 100° C. no a 105° C. pues la fracción de error que pudiera obtenerse al secarse incompletamente, será menor que si ocurriera una oxidación.

TECNICA OPERATORIA:

Determinación de Humedad. Se secaron muestras de 2 a 3 gramos a 100° C. hasta peso constante. La pérdida de peso nos da la humedad directamente.

GRUPO I.—Se cubrió una muestra fresca con agua y se hirvió cuidadosamente hasta que el grupo estuvo agotado. Para asegurarse del completo agotamiento después de una hora se tomaron pequeños fragmentos de la masa y se lavaron cuidadosamente y se secaron entre pedazos de papel filtro y se hirvió en un tubo de ensayo por 10 minutos hasta que no se produjera ninguna coloración en el agua. La masa se filtró, se lavó y se secó en la estufa. La pérdida de peso menos la humedad nos dará el grupo I.

GRUPO II.—Se cubrió otra muestra fresca con NaOH al 1% y se hirvió agregando agua ocasionalmente para reponer la que se evaporó. Se probó su agotamiento como en el caso anterior utilizando NaOH fresca. La masa se filtró, se lavó y se secó en la estufa. La pérdida de peso menos la humedad, menos el grupo I, nos dará el grupo II.

GRUPO III.—La separación de este grupo del grupo IV, se efectuó por cloración que reduce a las ligninas a una condición en la cual son solubles en sulfito de sodio al 2%. La cloración se efectuó con agua de cloro recientemente preparada. Se procedió como sigue: a una muestra fresca se le eliminaron los grupos I y II hirviendo con NaOH al 1% lavando la masa resultante cuidadosamente y eliminando la mayor cantidad de agua posible, por medio de prensado. Se trituró posteriormente en un mortero para reducir todas las astillas a una condición de fibras completamente divididas. A continuación se trató con el agua de cloro, tomando la muestra un color amarillento. Se agregó en seguida la solución de sulfito de sodio hirviéndose por 10 minutos y agregando a los 5 minutos de la ebullición NaOH al 1%. Con este tratamiento de sulfito se obtuvo un color rojizo que al hervir cambió a café rojizo. El tratamiento alternado de cloro y sulfito se continuó hasta que la muestra quedó de un color crema y las astillas fueron poco numerosas. La masa resultante se filtró, se lavó cuidadosamente y se secó en la estufa. El material seco resultante es el grupo IV. La diferencia entre todos los resultados y 100 se reporta como el grupo III.

PRUEBA DE MERCERIZACION.—La celulosa por el método anterior incluye la totalidad en sus tres formas y como no todas ellas resisten la digestión y el blanqueo fué conveniente efectuar una prueba analítica que nos dió con relativa aproximación el total de la celulosa que soportará la oxidación e hidrolización durante la digestión y el blanqueo en una fábrica de pulpa de celulosa. La prueba de mercerización que se efectuó es la de Cross y Bevan con modificaciones de técnicos americanos y de Raitt y colaboradores. En realidad no existe una separación precisa entre las tres formas de celulosa pues parte de la beta puede llegar a tener una resistencia análoga a la alfa ya que se ha podido notar que si separan las dos formas alfa y beta, los resultados no corresponden a la pulpa blanqueada y sin blanquear. Por consiguiente es preferible dividir las en resistentes y no resistentes, consistiendo la primera de las formas alfa y las betas resistentes y las segundas las betas no resistentes y la gama. Para la prueba se procedió como sigue: A muestras de 3 gramos de la celulosa seca obtenida por cloración, se trataron en una cápsula de porcelana con 30 c.c. de NaOH al 17.5% durante media hora y triturando la masa ocasionalmente, se filtró después en un pedazo de tela, lavándose con agua caliente y con 100 c.c. de ácido acético al 10% y por último de nuevo con agua hasta que el filtrado pasó neutro. La prueba dió 74% de celulosa resistentes. Entonces el 74% de la celulosa normalmente seca al aire, (54.81%) será 43.2% que como más adelante veremos coincide con bastante aproximación con el resultado obtenido de pulpa blanqueada.

PROTEINAS, GRASA CRUDA, FIBRA CRUDA Y CENIZAS.—Para la determinación de proteína, grasa cruda, fibra cruda y ceniza se puede ver en detalle la técnica en el "Official and Tentative Methods of Analysis A.O.A.C." 6th ED. págs.: 27, 408, 559. En el cuanteo de los proteínas se empleó como catalizador Selenio.

Los resultados del análisis se darán en el capítulo siguiente junto con los obtenidos en las análisis por autoclave para resumir todos los valores en una tabla y poderlos comparar con los reportados por Raitt (9) con bambúes típicos de la India.

CAPITULO III

ANALISIS POR AUTOCLAVE

El análisis por auto clave (9) nos permitirá una extensión de los métodos analíticos ya que forma el lazo de unión entre el laboratorio y la fábrica. Para efectuar estos análisis se procedió de la siguiente manera:

Se colocaron 100 gramos de material preparados como en el análisis ordinario en forma de viruta en la autoclave para los cual se emplearon recipientes de fierro colado cerrados por un lado, teniendo en el otro extremo taponess de rosca de cachucha y para evitar que el material por digerir flotara, se utilizaron discos del mismo metal perforados. Se procuró que el material ocupe para el menos volumen posible, y se cubrió con NaOH lo suficiente para cubrir el material y el disco perforado. El contenido de NaOH de la cantidad empleada era conocido. Se elevó la temperatura a 115° C. durante dos horas hasta agotar los grupos I y II probando este agotamiento con NaOH fresca como en el análisis ordinario. Se filtró el contenido del recipiente por medio de una malla número 200, se lavó minuciosamente la masa resultante con agua de la llave caliente, y se presó a continuación para eliminar los más posible el agua. Todo el licor residual tanto de la NaOH como de los lavados se guardaron para titular posteriormente la NaOH no neutralizada. La diferencia entre las dos cantidades de NaOH o sea la original y la remanente es la demanda de digestión para los grupos I y II.

Ahora tenemos el material conteniendo solamente el grupo III y IV. Se volvió de nuevo a transferir el material al recipiente y se presó con el disco perforado pudiendo notarse que el volumen era aproximadamente solo dos terceras partes del material original.

Se agregó suficiente NaOH al 5% siendo su cantidad conocida.

Se cerró la autoclave y se elevó la temperatura rápidamente a 158° C. y se mantuvo a esta temperatura dos horas, empezándose a contar el tiempo cuando la temperatura alcanzó 100° C. Se filtró el contenido del recipientes por la misma malla No. 200 y se lavó con agua de la llave calientes y se secó en la estufa a 100° C., pero sin embargo el resultado se refirió al producto normalmente seco al aire y se reporta como pulpa no blanqueada. Se tituló todo el licor remanente y el agua de los lavados para conocer la NaOH residual. La diferencia entre la original y esta última es el equivalente de combinación de la lignina.

BLANQUEO DE LA PULPA.—La pulpa puede ahora someterse al blanqueo a pesar de tener en este estado un calor claro y que podría emplearse en la fabricación de papeles corrientes sin blanquear. Este calor se debe a ligeras trazas de lignina que con el blanqueo se puede eliminar con pequeñas cantidades de agente blanqueador obteniéndose un buen color. Se procedió como sigue: en un mortero de porcelana, se colocó la pulpa agregando suficiente agua para formar una masa espesa. Se calentó a 35° C. y se agregó solamente 3/4 partes del agente blanqueador calculado en un pequeño exceso; el contenido de éste expresado en términos de "Cloruro de Cal Standard" (35% de cloro libre; valor que debe ser verificado por titulación). Se agotó rápidamente y se lavó la masa resultante no muy cuidadosamente colocándose de nuevo en el mortero y se agregó la otra cuarta parte de la cantidad calculada, en frío y agitando frecuentemente. En esta ocasión si se lavó cuidadosamente y se tituló el cloro residual de los lavados obteniéndose por diferencia entre este último cloro residual el cloro original la cantidad empleada. La cantidad obtenida por diferencia multiplicada por 35 y dividido el producto entre 100 nos dará directamente la cantidad en gramos de "Cloruro de cal". Para mayores detalles de como valorar el agente blanqueador puede consultarse el Scott. "Standard Methods of Chemical Analysis" 5th. ED. (1939) Págs.: 278 y 279.

Se filtró la pulpa, se lavó, y se prensó secándose en la estufa y pesándose a continuación. Aquí también referimos el resultado al producto normalmente seco al aire que es como reportaremos esta pulpa blanqueada. Este resultado generalmente es un poco mayor que el que se obtendría en una digestión ordinaria donde se debilita más la fibra que puede originar más susceptiblemente una oxidación, además que el blanqueo es menos fuerte.

En las tablas que siguen I y II se dan los resultados obtenidos por Raitt (9) en la India y los obtenidos con el bambú mexicano respectivamente.

TABLA No. 1

		BAMBUZA ARUNDINACEA	DENDROCALIUS STRICTUS	HELOCANNA BAMBUSOIDES	OCHLANDA BRANDISI	
MATERIAL ORIGINAL NORMALMENTE SECO AL AIRE.		I	II	III	IV	
ANALISIS	Grupo I.—Almidones	5.47	5.10	3.15	5.47	
	Grupo II.—Pectinas	20.13	16.44	17.41	20.53	
	Grupo III.—Liginas	15.23	15.28	15.54	14.00	
	Grupo IV.—Celulosas	40.17	53.18	53.90	40.10	
	Celulosas normalmente secas al aire	54.63	59.00	59.89	54.55	
	Cenizas	2.56	—	3.05	3.00	
Grasas y Coras	1.05	—	—	—		
AUTOCLAVE	GRUPOS I Y II	Temperatura °C y tiempo en horas	115 2	115 2	115 2	108 2
		NaOH neutralizada	10.20	9.50	8.30	10.50
	GRUPOS III Y IV	Temperatura °C y tiempo en horas	158 1 140 2	153 1 140 2	153 1 140 2	153 1 140 2
		NaOH neutralizada	6.80	6.55	7.70	4.65
	GRUPOS III Y IV	Pulpa no blanqueada	42.10	43.60	45.10	40.40
		Pulpa blanqueada	38.70	40.00	42.20	43.00
		"Cloruro de Cal" consumi- do por el material original	4.20	4.00	3.90	3.57
		NaOH neutralizada por Grupos I, II y III	17.00	16.05	16.00	15.15
DIGESTION E. LA FABRICA	GRUPOS I Y II	Temperatura °C, y tiempo en horas	115 2	115 2	115 2	108 2
		Densidad del licor	1.5	1.5	1.5	1.5
	GRUPO III	Temperatura °C, y tiempo en horas	158 1 140 2	153 1 140 2	153 1 140 2	153 1 140 2
		Densidad del licor	5	5	5	5
	Demanda de digestión en términos de NaOH		18.00	17.00	17.00	16.00
	Pulpa no blanqueada		42.00	44.41	45.60	47.92
	Pulpa blanqueada		37.80	40.88	42.90	43.30
	"Cloruro de Cal" consumido por el material original		3.99	3.67	3.60	3.24
	Temperatura promedio y tiempo total de digestión		134 2	133 2	133 2	129 2

TABLA No. 2

		BAMBOS AGULEATA (SUPR) HUTCH	
MATERIAL ORIGINAL NORMALMENTE SECO AL AIRE			
ANALISIS	Grupo I.—Almidones	3.46	
	Grupo II.—Pectinas	17.19	
	Grupo III.—Ligninas	16.62	
	Grupo IV.—Celulosas	54.80	
	Celulosas normalmente secas al aire	58.41	
	Cenizas	2.67	
	Grasa cruda	2.18	
	Fibra cruda	73.86	
Proteínas N x 6.25	2.36		
AUTOCLAVE	GRUPOS I Y II	Temperatura °C., y tiempo en horas	115 2
		NaOH neutralizada	8.88
	GRUPOS III Y IV	Temperatura °C., y tiempo en horas	158 2
		NaOH neutralizada	6.70
		Pulpa no blanqueada	46.36
		Pulpa blanqueada	42.00
		"Cloruro de Cal" consumido por el material original	5.60
NaOH neutralizada por Grupos I, II y III	15.58		

CAPITULO IV

PRACTICAS DE AUTOCLAVE

Puesto que el objeto principal de la digestión (1) es el aislamiento de la celulosa de tal manera que mientras esta última es dañada o degradada lo menos posible a hidrocelulosa, los constituyentes no celulósicos —ya están asociados o no con la celulosa— sean solubilizados lo más posible, trataremos de fijar los factores de digestión a su mínima intensidad de tal manera que obtengamos los máximos resultados efectivos.

El material por tratar ahora se refiere casi exclusivamente al complejo formado entre la lignina y la celulosa y buscaremos la forma de separar y eliminar esta lignina y para lo cual debemos considerar los siguientes factores:

- a).—Tiempo, es decir, el período en que el digestor se somete al vapor partiendo del punto de ebullición.
- b).—Densidad del licor de cocción.
- c).—Temperatura.
- d).—Hidrolización de la fibra.

De estos factores los únicos activos son (b) y (c) pues el tiempo es pasivo y se ajustará al período mínimo necesario para que los factores activos completen su acción.

El factor (d) es efecto y no causa pues entre más drásticos sean (b) y (c) mayor será la hidrolización de la beta celulosa.

AUTOCLAVE EMPLEADA:

El autoclave que se empleó para todas estas experiencias posee las siguientes especificaciones:

Espesor de la placa = 0.250"

Remaches de 5/8"

Radio Interior = 12.094"

Eficiencia del remachador = 76.3%

Paso máximo = 2.63"

Paso real = 2.43"

Coefficiente de trabajo de la placa = 55000 lbs./pulgada ².

En estas condiciones la presión máxima de trabajo será:

$$\text{Presión Máx.} = \frac{0.25 \times 0.763 \times 55000}{6.5 \times 12.094} = 133 \text{ lbs./pulgada } ^2.$$

la presión normal de trabajo es de 50 ó 60 libras por pulgada cuadrada. Como recipientes digestores se emplearon los mismos tubos de metal descritos anteriormente en otro capítulo.

Para la preparación del material por digerir, se cortó el bambú en pequeños trozos de 1.5 cm. y se trituraron en un mortero de fierro, los nudos se tuvo cuidado de pulverizarlos completamente.

TRATAMIENTO PRELIMINAR

Como se trata de separar solamente el grupo III del IV se dió un tratamiento preliminar al material ya preparado con objeto de eliminar los almidones y las pectinas para lo cual se ago-

taron en una digestión previa en la autoclave todas las muestras empleadas hasta su completa eliminación. Después del tratamiento se procedió directamente a la digestión de la lignina sin secados intermedios solo teniendo la precaución de lavar cuidadosamente la masa resultante.

a).—DETERMINACION DEL TIEMPO

Factores Fijos: Densidad y Temperatura.

Factor Variable: Tiempo.

Se tomó una de las muestras de las muestras ya sometidas al tratamiento preliminar, se colocó en uno de los tubos utilizando unos de los discos perforados para tener sumergido el material dentro de la NaOH que fué de 5% de densidad.

Se tapó con el tapón de cachucha y se colocó dentro del autoclave (Previamente purgada) cerrándose ésta última a continuación se subió la temperatura rápidamente a 145° C. y así se mantuvo constante por dos horas. El resultado obtenido fué material no digerido. Se repitió la experiencia en una porción fresca por 2 1/2 horas obteniéndose una masa no completamente digerida.

Se repitió de nuevo pero en esta ocasión se subió la temperatura a 153° C. durante una hora y bajándose rápidamente después a 145° C. por el período restante que no excedió tres horas.

El resultado fué una buena y completa digestión.

También se logró éxito en la prueba que se efectuó subiendo la temperatura a 158° C. por una hora después bajándola a 145° C. por otra hora siendo el total de digestión dos horas obteniéndose una completa digestión.

NOTAS:

Todas las pruebas a que se está sometiendo el bambú son las mismas empleadas por Raitt (9) con bambúes típicos de la India y tiene por objeto determinar la eficiencia y ventaja que se puede sacar de la basta experiencia de este autor, ahora extinto, considerado como uno de los más notables técnicos en la fabricación de papel con este tipo de materia Prima.

El criterio para juzgar una buena digestión es que el material no quede reducido a una masa amorfa de fibras desintegradas que indiquen un tratamiento excesivo con gran pérdida por hidrólisis.

El material debe reblandecerse por completo pero no debe perder su forma. Un fragmento debe separarse fácilmente entre los dedos y al observarse a la luz debe percibirse una franja de últimas fibras blancas a lo largo de la línea de fractura.

Entonces fijaremos el tiempo de digestión para el bambú:
TRES HORAS.

b).—DENSIDAD DEL LICOR DE COCCION:

Factores Fijos: Tiempo y Temperatura.

Factor Variable: Densidad.

Se tomaron muestras de 50 gr. sometidas al tratamiento preliminar y se les agregó:

9 gr. de NaOH y 216 c.c. de agua No. 1 = 4% de densidad.

9 gr. de NaOH y 171 c.c. de agua No. 2 = 5% de densidad.

9 gr. de NaOH y 141 c.c. de agua No. 3 = 6% de densidad.

respectivamente a cada muestra contenida ya en los tubos digestores. Se cerraron éstos últimos y se les colocó en el autoclave; se elevó la temperatura rápidamente a 153° C. y después de una hora se redujo a 145° C. por las dos horas restantes.

Los resultados en las tres muestras fueron buenos aunque se notó en la muestra No. 3 una pulpa hidrolizada debido a la alta concentración del reactivo. En las muestras No. 1 y No. 2 los resultados obtenidos fueron prácticamente iguales. Se intentó por último una prueba empleando una densidad de 3% (9 gr. de NaOH y 285 c.c. de agua) quedando una pulpa mal digerida. Por consiguientes se obtienen mejores resultados utilizando una densidad no menor de 4% y por otro lado que no exceda el 5%.

c).—DETERMINACION DE LA TEMPERATURA.

Factores Fijos: Densidad y Tiempo.

Factor Variable: Temperatura.

Se tomaron muestras de 50 gr. y se les agregó NaOH al 5% digiriéndose a varias temperaturas: comenzando con 140° C., luego con 145° C., 153° C. y 158° C. siendo el periodo de tres horas.

En la digestión a 140° C. quedó el material mal digerido. En la de 145° C. quedó un poco mejor aunque no completamente. A 153° C. se obtuvo la pulpa completamente digerida. A 158° C. también se tienen buenos resultados sobre todo en algunas especies de bambúes pues en otras variedades no es necesario tan alta temperatura. A 162° C. la hidrólisis de la fibra es ya considerable y si no se intentó hacer pruebas a esta temperatura fué porque la válvula de seguridad del autoclave no ofrecía buenas condiciones de trabajo, y preferí no exponerme a un lamentable accidente. En la prueba efectuada a 153° C. por una hora y después reduciéndola a 145° C. por el tiempo restante se lograron buenos resultados.

La conclusión final es que existe una región que se extiende de los 145° C. a los 158° C. donde la hidrolización es prácticamente invariable ya que a los 162° C. aumenta notablemente.

CAPITULO V

BOSQUEJO DEL PROCESO

El equipo necesario para la obtención de pulpa del bambú industrialmente por el método alcalino a la sosa, requerirá prácticamente un equipo análogo al empleado en la obtención de pulpa de madera ordinaria.

De acuerdo con las experiencias que ya mencionamos las modificaciones que habíamos de tomar en cuenta serán fundamentalmente en la digestión *que se hará en forma fraccionada y el blanqueo que se efectuará en etapas múltiples.* Los pasos (11) para la manufactura de la pulpa pueden ser separados en operaciones unitarias (Op.) y procesos unitarios (Pr.):

La madera se escoge de acuerdo con la especie, se cortan los tallos y se eliminan solamente las ramas, pues los nudos no se deben desperdiciar como antiguamente se procedía, representando una pérdida del 7 al 15%, pasando a continuación a una trituradora compuesta por discos rotatorios sostenidos por cuchillas largas y pesadas donde los tallos se reducen a pequeñas astillas (Op).

Las astillas son en seguida sometidas a un tamizado por mallas rotativas o vibrátiles para separar las impurezas, el aserrín y las astillas grandes y dejar solamente el producto deseado. Las astillas grandes son astilladas de nuevo para reducirlas al tamaño conveniente.

Después se almacenarán en grandes depósitos o casillas los que alimentan a los digestores por gravedad (Op).

Una vez depositadas las astillas en los digestores sean éstos fijos o rotatorios, fabricados de fierro o de preferencia acero revestido se someten a un tratamiento preliminar con agua y vapor a la temperatura de ebullición para eliminar los azúcares, al-

midones y gomas que de otra manera interferirían en el blanqueo.-De allí pasan a otro digestor, o bien en ese mismo son digeridos progresivamente con una solución débil de sosa cáustica al 10% (con relación al peso de la madera seca) por dos horas a 115° C. para eliminar las pectinas que son insolubles en agua: en seguida, con sosa cáustica al 18% por 1/2 hora a 158° C. (Op y Pr).-La temperatura se baja rápidamente a 145° C. y se deja sin variar por 2 1/2 horas. El tiempo de digestión en las dos cocciones no debe pasar de 5 horas para evitar el debilitamiento de la fibra.

Terminando el período de digestión, la misma presión fuerza a la carga a pasar a una serie de baterías difusoras de contracorrientes que son tanques diseñados para recuperar por medio de intercambiadores de calor el vapor que normalmente se desperdicia, obteniéndose además un mejor lavado (Op).

El licor residual se bombea a tanques de almacenamiento para la recuperación de las sales de sodio y que se puedan emplear de nuevo en el proceso. (Op).

La pulpa lavada pasa al depurador donde se eliminan los pequeños fragmentos de pulpa no digerida y finalmente a filtros y espesadores donde una gran porción de agua es removida.-Los espesadores consisten en estructuras cilíndricas cubiertas de alambre fino en forma de malla que giran al paso de la pulpa; a medida que emerge, el agua pasa a través de la malla dejando la pulpa en el exterior (Op).

El material se somete en seguida al blanqueo que se puede llevar a cabo en una sola etapa y que consiste en un tratamiento con "Cloruro de Cal" produciéndose una pulpa de color crema, o bien en etapas múltiples.

EL BLANQUEO EN ETAPAS MÚLTIPLES

El blanqueo en etapas múltiples es conveniente efectuarlo utilizando "Cloruro de Cal" en la primera etapa y después ex-

trayendo la pulpa blanqueada con soluciones de sosa cáustica diluida (0.1%) y caliente, dando un tratamiento al final con pequeñas cantidades de agua de cloro, hipoclorito o un ácido (preferentemente sulfuroso), pues según Bhargava (1), con este método se obtiene una pulpa que es lo suficientemente resistente a la decoloración, evitando que se ennegresca, fenómeno muy frecuentemente observado en las fábricas de papel de la India y se produce cuando se almacena dicho producto, lo que origina que deprecie tanto en valor como en calidad.

RECUPERACION DEL LICOR RESIDUAL

La recuperación de las sales de sodio del licor residual es un factor muy importante en el balance económico del proceso.

El licor negro que contiene casi el total del álcali como carbonato de Sodio y como hidróxido, es concentrado en evaporadores de efectos múltiples y de allí se alimenta ya sea a un horno fijo o bien a un secador rotatorio.-El producto que es ceniza negra no fundida contiene un 25% de carbón libre, es pasado a una serie de tanques lixiviadores equipados con fondo falso.

La ceniza es lixiviada con agua o un álcali débil; la solución resultante pasa a los tanques caustificantes y el residuo que es carbón deshechado.

En los tanques recaustificantes se agrega lechada de cal verificándose la siguiente reacción:



El carbonato de calcio que queda como lodo se guarda para recuperarse mientras que el licor blanco que se obtiene se emplea de nuevo en el proceso.

CONCLUSIONES

El sistema de obtención de la pulpa del bambú por digestión fraccionada y a la sosa ofrece múltiples ventajas sobre los métodos ordinarios de digestión pues además de reducir el costo, en la digestión aumenta los rendimientos de la materia prima, elimina los almidones y las pectinas que tan notablemente interfieren en el blanqueo.

Este método fraccionado se basa en la diferencia de solubilidad de los tres constituyentes solubles más importantes de la planta y los elimina con sus respectivos equivalentes de combinación y sus diversos puntos de solubilidad.

Unas buenas condiciones de digestión para obtener buenos resultados en nuestra variedad de bambú, consistirían en someter el material astillado a un tratamiento preliminar con NaOH al 1% por dos horas y a 115° C. y después aumentar la densidad de la NaOH a un 4 ó 5% y la temperatura a 153° C. durante una hora bajarla después rápidamente a 145° C. por un período restante de dos horas.

Un serio inconveniente que se encontró en la pulpa del bambú mexicano es el pequeño tamaño de la fibra que posiblemente lo descarta en todo lo que se refiere a usarlo como alma del papel, es decir para dar resistencia.

En caso dado se empleará como "Carga" mezclándolo con otras fibras largas; o bien restringir su uso a un tipo de papel que no requiera gran resistencia donde el tamaño pequeño de la fibra lo haga más apreciable en su apariencia como es el caso del papel fino.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bhargava, M. P., "Discoloration of Bamboo and Grass Pulp During Storage", Indian Forest Bull., No. . . . 128: 9 (1942) pub. (1947).
- (2) Fairchild, D. G., "Japanese Bamboos", Bureau of Plant Industry, 43, 14 (1903).
- (3) Fournier, Eug., "Mexicanarum Plantarum", Pars Prima, Criptogamia, Paris, (1872).
- (4) Hill & Kelley, "Organic Chemistry", The Maple Press Co., York, Pa (1945).
- (5) Maddox, H. A. "Paper", Sir Isacc Pitman & Sons, 6th Ed. London (1940).
- (6) "Official and Tentative Methods of Analysis A. O. A. C.", 6th Ed. (1945).
- (7) Piatti, W. L. "Zellstoff Aus Bambus Seine Fabrikation in indochina", Textil Rundschau 2: 292-8, 330-40, (1947).
- (8) Plungian, M. "Cellulose Chemistry", Chemical Publishing Co. Inc. Brooklyn, N. Y. (1943).
- (9) Raitt, W., "The Digestion of Grasses and Bamboo for Paper-making" The Technical Press Ltd. London (1931).
- (10) Scott, "Standard Methods of Chemical Analysis" 5th ED. (1939).
- (11) Shreve, N., "The Chemical Process Industries", 1st ED., Mc. Grow-Hill Company Inc. N. Y. (1945).
- (12) Wise, L. E. "Wood Chemistry", Reinhold Publishing Co. N. Y. (1946).