

231

54 (200)

Estudio de las Variantes al Proceso al Sulfato  
Empleando Madera de Pinus oocarpa

TESIS

HUMBERTO VENEGAS ESNAURRIZAR

MEXICO, D. F.  
1957



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

Estudio de las Variables al Proceso de Síntesis  
Empiricas Muestra de Síntesis Conceptual

TESIS

QUE PRESENTA PARA SU EXAMEN PROFESIONAL  
DE QUIMICO

HUMBERTO VENEGAS ENAURIZAL

ANTE LA

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES Y TECNOLOGIAS

SECCION DE CIENCIAS QUIMICAS

MEXICO D.F.

1977

## RECONOCIMIENTO.

Deseo manifestar al Departamento de Investigaciones Industriales del Banco de México, S. A., mi sincero reconocimiento por el apoyo otorgado a través de su Sección de Educación y Becas.

Asimismo a la Dirección y Técnicos del Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, por la orientación y facilidades que me brindaron durante el desarrollo de este trabajo.

## SUMARIO

I. - INTRODUCCION.

II. - PARTE EXPERIMENTAL.

1a. Parte. - Preparación de la materia prima.

a). - Descortezamiento.

b). - Astillado.

c). - Tamizado.

2a. Parte. - Análisis químico de la madera.

a). - Preparación de la muestra.

b). - Análisis químico.

c). - Resultados.

3a. Parte. - Descripción del equipo.

a). - Autoclaves.

b). - Baño.

c). - Tiempo de elevación de temperatura  
en el baño.

4a. Parte. - Método operatorio de digestión.

a). - Preparación de los licores de sosa  
de sulfuro.

- b). - Pruebas preliminares.
- c). - Método operatorio.
- d). - Métodos para el análisis químico de las pulpas.
- e). - Determinación de Número de Permanganato, por el método de W.R. Farrell.
- f). - Digestiones:
  - 1) Serie I, con 14% de Alkali Activo.
  - 2) Serie II, con 16% de Alkali Activo.
  - 3) Serie III, con 18% de Alkali Activo.
- g). - Resultados. Tablas de valores. Gráficas. Discusión de los resultados.

### III. - CONCLUSIONES.

IV. - APENDICE I. Elaboración de los cálculos para las series de digestiones.

V. - APENDICE II. El Diagrama de Ross.

VI. - APENDICE III. Estructura física y composición de la madera.

- a). - Morfología del tronco.
- b). - Traqueidas.



## CAPITULO I.

### INTRODUCCION.

Recientemente, el Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, instaló un baño de aceite para ocho autoclaves de 500 ml. de capacidad cada una, con el fin de utilizar estas autoclaves en el cocido de madera u otros materiales celulósicos.

El desarrollo del presente trabajo, tuvo como finalidades:

1. - Hacer un estudio preliminar sobre la madera de un pino mexicano, el Pinus oocarpa, para determinar la influencia de la concentración de reactivos y tiempos de digestión en el rendimiento, número de permanganato y contenidos de pentosanas y lignina en las pulpas obtenidas.
2. - Estudiar la operación del equipo.
3. - Obtener una idea acerca de la reproductibilidad de los cocidos de materiales celulósicos en dichas autoclaves.



4. - Determinar la relación existente entre: los números de permanganato obtenidos por el método oficial de la Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) y por el método modificado de W. P. Farrel (para pulpas de número de permanganato alto).

Asimismo, tratar de encontrar la relación entre ellos y el contenido de lignina en las pulpas obtenidas.

## CAPITULO II.

### PARTE EXPERIMENTAL.

#### 1a. Parte. - Preparación de la Materia Prima.

La materia prima fue un tronco de Pinus - oocarpa de 2.50 m. de longitud y 27 cm. de diámetro, - con 18 anillos de crecimiento. Dicho tronco, fue cortado el 14 de julio de 1955 en las cercanías de Uruapan, - Mich., y correspondía a la parte superior del segundo - tercio del árbol, cuyo volumen fue de 1.5 m<sup>3</sup>.

a) Descortezamiento. - Un mes más tarde fué descortezado a mano en el IMIT por medio de formas hasta dejarlo completamente limpio, para facilitar su secado y evitar el ataque de microorganismos a la corteza y posteriormente a la madera.

b) Astillado. - El tronco descortezado, fué reducido a trozos más pequeños de más o menos 40 cm. de longitud, con una sierra de mano, éstos a su vez, fueron reducidos a rajadas o leños con una hacha siendo posteriormente astillados en los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial, en una astilladora semi-industrial de cuatro cuchillas.

c) Tamización. - Las astillas fueron clasificadas en una criba de tres mallas en el Laboratorio de Ingeniería Auxiliar del IMIT, aquellas que fueron retenidas entre las mallas de 1 y 5/8 de pulgada fueron encostadas y guardadas en un cuarto cerrado pero bien venti-

lado, hasta que su humedad se redujera y estabilizara más o menos a 10%.

2a. Parte. - Análisis químico de la madera.

a) Preparación de la muestra. - Para proceder a su análisis químico la muestra se preparó de acuerdo con el método standard de la TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry), T-11 m-45 que trata del muestreo y preparación de la madera. La muestra tomada fué de 250 g. aproximadamente molindose en un molino de cuchillas Wiley usando la malla 15. Terminada la molienda, se cribaron en un Rot-Tap, empleando mallas ASIM, recolectándose la fracción que pasaba la malla número 40 pero que era retenida por la 60. La fracción recolectada fué la tercera parte aproximadamente de la muestra original la cual se guardó en un frasco tapado.

b) Análisis Químico. - A la madera, se le efectuaron los siguientes análisis de acuerdo con los métodos standard de la TAPPI:

- 1) Solubilidad de la madera en solución de sosa cáustica, al 1% T-4 m-54.
- 2) Solubilidad de la madera en alcohol-benceno T-6 m-54.
- 3) Lignina en madera T-13 m-54.
- 4) Cenizas en madera T-15 m-54.
- 5) Pentosanas en madera T-19 m-50.

c) Resultados. - Los resultados del análisis

químico de la madera de Pinus oocarpa, fueron los siguientes:

- 1) Solubilidad en la madera en solución de sosa cáustica al 1% 11.51% madera seca.
- 2) Solubilidad de la madera en alcohol-benceno: 1.51% madera seca.
- 3) Lignina 28.66% " "
- 4) Cenizas 0.31% " "
- 5) Pentosanas 10.40% " "

3a. Parte. - Descripción del Equipo.

a) Autoclaves. - Están construidas de tubo negro de fierro de 6.35 cm. ( $2\frac{1}{2}$  pulgadas) de diámetro exterior y 5 cm. de diámetro interior, por 18 cm. de longitud. Tienen un extremo cerrado por una contra tapa del mismo material, unida con soldadura eléctrica; en esta contratapa, está pegado un tornillo sin punta de 1.27 cm. (media pulgada) de diámetro, para atornillarse al soporte en el baño. - Por el otro extremo, las autoclaves tienen una cuerda standard donde se atornilla un tapón capa, al que están soldados 2 ganchos en los cuales se apoya una llave T para retirar las autoclaves del baño.

b) Baño. - El baño consta esencialmente de una caja de lámina negra de 6.3 mm. (1/4 pulgada), soldada con electrodos y con las siguientes medidas: 50 x 75 x 50 cm. longitudinalmente y por la parte media, corre una -

flecha de acero de 5.6 cm. de diámetro (2 1/4 pulgadas), ésta descansa sobre chumaceras de bronce, haciendo con tacto con la caja, se colocaron estoperos, para evitar -- pérdidas del medio de calentamiento.

Sobre la flecha, están colocados los sopor-- tes donde se fijan las autoclaves, cada uno está constituído por una pieza en forma de U de acero inoxidable doblada en tres secciones con ángulos rectos entre sí; en la pri mera sección, hay una cavidad circular con un diámetro -- interior mayor al de las autoclaves, en la parte media se sujeta el soporte a la flecha, y en la tercera sección, hay una cuerda hembra donde se atornillan.

En la parte inferior de la caja, están coloca dos dos quemadores de gas del tipo industrial horizontal, -- cada uno consta de cuatro unidades con 25 boquillas. La -- caja está rodeada de ladrillo refractario que tiene una ven tanilla para prender los quemadores, y el tiro o chimenea. Para reducir las pérdidas de calor por radiación tiene una tapadera que en su interior contiene una colchoneta de lana de vidrio, que sirve también para evitar el excesivo calen-- tamiento de la tapa.

En la parte inferior interna de la caja, están colocadas tres resistencias eléctricas, una de las cuales -- está conectada a un regulador automático de temperatura.

El medio de calentamiento es trietilen glicol, cuyo punto de ebullición se encuentra entre 280 y 290 °C.

El sistema de transmisión, está constituido -- por un motor reductor acoplado a la flecha por dos catari-- nas y una cadena. La flecha gira a 2.5 r.p.m.

Cada resistencia tiene un switch, el motor-recuctor su interruptor y un switch general para el sistema eléctrico.

c) Tiempo de elevación de la temperatura en el baño. - Dado que la temperatura a la que se habrían de efectuar todas las determinaciones o experiencias sería de 165°C, se procedió a determinar el tiempo al cual se alcanzaba dicha temperatura.

Se colocó un termómetro en el seno del baño de manera que el bulbo estuviera casi en contacto con el bulbo sensible del regulador automático de temperatura. - Se prendieron los quemadores y conectaron las resistencias. Con el fin de agitar el medio de calentamiento se hicieron girar los soportes de las autoclaves y se efectuaron determinaciones de temperatura cada cinco minutos.

Tiempo Min.	Temperatura.
5	26 °C
10	36
15	48
20	59
25	71
30	83
35	94
40	105
45	118
50	130
55	141 aparecen gases - molestos.
60	152
65	162 se apagaron los -
70	168 (quemadores.)

En este punto, se desconectaron dos resistencias quedando conectada una al regulador automático de temperatura para compensar las pérdidas de calor. Asimismo se notó un aumento considerable en el volumen del medio de calentamiento.

Con el objeto de ajustar correctamente el regulador automático de temperatura, se hacía oscilar ésta entre 164 y 166°C ya fuera desconectando las resistencias y destapando el baño para enfriarlo rápidamente o bien, tapándolo y conectando las tres resistencias para alcanzar rápidamente el valor de 166°C. Así se logró que el aparato se desconectara al alcanzarse la temperatura de 166°C y se conectara al descender a 164°C.

Una vez ajustado el regulador automático de temperatura, se efectuaron determinaciones de ésta, cuando se alcanzaron las máxima y mínima temperaturas de trabajo en diferentes zonas del baño, las mínimas registradas fueron de 163 y 162°C y se localizaron en el centro de la superficie libre del baño donde la agitación es menor.

De la anterior determinación se concluyó el tiempo de elevación era de una hora aproximadamente, pero como el tiempo deseado era de 45 minutos, se redujo el volumen del medio de calentamiento buscando el tiempo de elevación más corto que el obtenido. Asimismo se modificaron las posiciones de los soportes de las autoclaves buscando una agitación más uniforme. Y se efectuaron las siguientes determinaciones también con el fin de verificar si el regulador automático de temperatura fue ajustado correctamente.

Min.	Temp.	Min.	Temp.
2	49	40	149

Min.	Temp.	Min.	Temp.
2	49	60	166
5	58	65	166
10	68	70	166
15	84	75	166
20	98	80	165
25	110	85	164.5
30	124	90	164.5
35	137	95	165
40	149	100	165.5
45	162	105	166
50	166	110	166
55	166	114	166

A los 50 minutos al alcanzarse la temperatura de 166°C se apagaron los quemadores y se desconectaron dos resistencias dejando conectada la regulada automáticamente, que también al llegar a este punto se desconectó por sí misma. Asimismo se efectuaron determinaciones de temperatura en diferentes partes del baño, superficialmente y tan profundas como lo permitía la longitud del termómetro, siendo la mas baja registrada de 165°C.

A los 80 minutos, al bajar la temperatura a 165°C se conectó automáticamente la resistencia que compensa las pérdidas de calor después de haber permanecido desconectada por 30 minutos. Nuevamente se efectuaron determinaciones de temperatura en diferentes partes de la superficie libre del baño, siendo la mas baja anotada de 161°C localizándose en el centro del baño.

A los 114 minutos se desconectó automáticamente la resistencia después de haber permanecido conectada por 34 minutos. Nuevamente se efectuaron determi-



naciones de temperatura a diferentes profundidades del baño siendo la mas baja registrada de  $164.5^{\circ}\text{C}$ .

Aquí se dió por terminada la experiencia y es de hacerse notar que la determinación de temperatura no era fácil por la radicación del baño y por los gases -- desprendidos. Posteriormente se construyeron gráficas de temperaturas contra los tiempos, encontrándose en -- los dos casos, rectas con pendiente uniforme y que aproxi-- madamente a cada cinco minutos de calentamiento, co--- rrespondía a una elevación de temperatura de  $11^{\circ}\text{C}$ . Y -- que para obtener un tiempo de elevación de 45 minutos, -- es necesario precalentar el baño a  $50^{\circ}\text{C}$  dato que se toma-- ría como base en las experiencias posteriores.

#### 4a. Parte. - Método operatorio de digestión. -

a) Preparación de los licores. - Se procede -- de la siguiente manera: Licor de sosa. - Se disuelven 320 g. de NaOH comercial por cada litro de agua, se filtran por lana de vidrio en un embudo amplio. En la solución -- filtrada se determinan las concentraciones de NaOH y de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  expresándose los resultados en g. de  $\text{Na}_2\text{O}$  por -- Kg. de solución. Un licor así preparado tiene una concen-- tración aproximada de 200 g. de NaOH como  $\text{Na}_2\text{O}$  por Kg. de solución.

Licor de Sulfuro. - Se prepara disolviendo -- 230 g. de  $\text{Na}_2\text{S}$  comercial por cada litro de agua, se filtra y se valoran las concentraciones de  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  expresándose los resultados como g. de  $\text{Na}_2\text{O}$  por Kg. de solución encontrándose un valor aproximado de 100 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  como  $\text{Na}_2\text{O}$  por Kg. de solución.

b) Pruebas preliminares. - Antes de iniciar -

el estudio de la influencia que tienen el tiempo de cocido o digestión y la concentración de los licores; sobre los rendimientos número de permanganato y sobre algunos componentes químicos de las pulpas obtenidas se consideró necesario efectuar algunas pruebas preliminares para definir un método operatorio conveniente con el objeto de obtener resultados reproducibles.

c) Método Operatorio. - Las autoclaves se cargan con 70 g de astillas de madera secadas al aire, pesadas en balanza analítica. Simultáneamente se pesa una muestra aproximada de 50 g en un recipiente de aluminio con tapa y se determina su humedad.

Como las soluciones tienen una concentración mayor a la requerida se diluyen de acuerdo con los cálculos previamente efectuados; la cantidad de agua necesaria para obtener los valores deseados se vierte a cada una de las autoclaves añadiéndose a continuación los pesos de los licores concentrados, (en un apéndice se da un ejemplo de estos cálculos). Se tapan y se colocan en el baño de aceite que ha sido calentado previamente a 50°C.

Se encienden los quemadores de gas y se conectan las resistencias para elevar la temperatura hasta alcanzar el valor de 162°C. Alcanzada ésta, se apagan los quemadores y se desconectan dos resistencias dejando conectada únicamente la del regulador automático de temperatura para que regule la temperatura a 165°C  $\pm$  1. La operación, desde la carga de los licores hasta la iniciación del calentamiento, toma aproximadamente 30 minutos que es el tiempo en el cual la madera está en contacto con estos licores a temperatura ambiente, siendo ligera su acción sobre la madera, en estas condiciones.

Las autoclaves se retiran del baño, mediante el uso de la llave T descrita anteriormente siguiendo el esquema de tiempo establecido y se sumerge en el agua para su rápido enfriamiento.

Una vez que se han enfriado se abren y se procede al lavado de las pulpas en frascos de vidrio, con tapa de malla, colocando debajo de ésta, gabadina de algodón para evitar la pérdida de fibra, haciendo circular agua por los frascos durante toda la noche. Al siguiente día, las pulpas se colocan en un desintegrador WEBERK, se recibe la suspensión de pulpa desintegrada en una bolsa de gabadina de algodón y se prensa. Se separa de las bolsas, se coloca en charolas de aluminio seca a 45°C, se deja en un cuarto de temperatura y humedad constantes a que se adquiera equilibrio con la humedad ambiente (50% humedad relativa a 22°C). Una vez logrado esto se pesa en un recipiente de aluminio con tapa en una balanza analítica y se toman muestras para determinar su humedad y rendimientos. En estas condiciones se procede a hacer el análisis químico.

En caso de que las astillas cocidas no se desintegren totalmente se tratan en un molino de discos Sprout Waldron. Después de tratadas se abre éste para recoger las que pudieran haber quedado entre los discos y se procede con esta pulpa así desintegrada como en el caso anterior.

Para el análisis químico de las pulpas se emplearon los siguientes métodos de la TAPPI:

Número de Permanganato	T-214	m-50
Lignina en Pulpa	T-222	m-54
Pentosanas en Pulpa	T-223	m-48

Método modificado para determinar número de permanganato de W.R. Farrell, que se describe a -- continuación:

e) Método de W.R. Farrell para determinación del número de permanganato. - Los métodos directos para la determinación de lignina en las pulpas son demasiado laboriosos por lo que se usan métodos indirectos -- más rápidos, tales como el número de cloro y número de permanganato, este último requiere menos material y es más sencillo.

El número de permanganato, es una determinación que fué creada para indicar el posible consumo de cloro en el blanqueo de las pulpas completamente cocidas y ha resultado muy satisfactoria su determinación para pulpas de bajo rendimiento, pero para pulpas de altos rendimientos, tales como pulpas semiquímicas y las pulpas refinadas, se sabe que el método TAPPI standard es inadecuado, ya que éstas consumen totalmente la solución de  $KMnO_4$  por su alto contenido de lignina.

P.E. Trout y colaboradores, encontraron -- que el método TAPPI standard conduce a errores apreciables con pulpas de alto contenido de lignina por la incapacidad del ión  $MnO_4$  para penetrar en los haces fibrosos -- de éstas y más aún en las astillas.

Horton Girdler, opinó que el número de permanganato, está influenciado por el grado de subdivisión de la pulpa. Ante tal problema, varios investigadores le han hecho modificaciones con el fin de hacerlo adecuado -- para pulpas de alto rendimiento: Horton Girdler, lo modificó siendo el cambio más notable la molienda de la muestra en molino de cuchillas, hasta obtener un tamaño de --

partícula de 60 mallas ASTM. - P.L. Leemhuis hizo variar la cantidad de muestra, previamente molida en un molino de discos Sprout Waldron, manteniendo la solución de  $\text{KMnO}_4$  a 0.0033 N y la de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.133 N.

W.R. Farrell, R.A. Leask. y J. W. Mc.-Kinney, basados en trabajos anteriores, elaboraron un método que se publicó en la revista "Pulp and Paper Magazine of Canada" de junio de 1956 y que se aplicó a las pulpas obtenidas durante el desarrollo experimental de este trabajo, algunas de ellas de alto rendimiento. Este método tentativo, es igual al método TAPPI para pulpas de bajo número de permanganato y solo difiere de éste en la cantidad y preparación de la muestra, ya que las pulpas y astillas bien lavadas son pasadas por un molino de discos Sprout Waldron en una suspensión de 5% de consistencia dos veces; se diluye a 3% y se le dan otros 3 pasos por el molino.

Se filtra en un Buchner con papel filtro para formar una hoja, se deja secar parcialmente en el cuarto, con aire acondicionado, se desmenuza a mano y se deja secar en el cuarto, se determina su humedad y se calcula y pesa la cantidad de pulpa que contenga 0.250 g de pulpa seca. Esta se trata con una solución de  $\text{KMnO}_4$  0.0033 N que a su vez es 0.133 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se obtiene por la adición de 25 ml de solución 0.1 N de  $\text{KMnO}_4$  y 25 ml de solución 4. N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 700 ml de agua destilada que ya contenga a la pulpa previamente desintegrada en una licuadora y que se encuentre a una temperatura de  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , se deja reaccionar el permanganato con la pulpa durante cinco minutos, medidos con cronómetro, se detiene la reacción por la adición de 5 ml de solución de KI de 166 gramos por litro. El permanganato sin reaccionar oxida al KI poniendo en libertad una cantidad

equivalente de  $I_2$ , que valora con una solución 0.1 N de  $Na_2S_2O_3$ . La cantidad de ml. de permanganato consumidos, multiplicado por 4, nos dará el número de permanganato de la pulpa, ya que en el Método TAPPI la cantidad de muestra empleada es de 1 g.

f) Digestiones. - Siguiendo el método operativo descrito con anterioridad se efectuó una serie de digestiones para determinar la reproductibilidad de los resultados de una autoclave a otra autoclave.

En este caso, se usó 15% de álcali activo basado en el peso de la madera seca y con un tiempo de cocido para todas las autoclaves de 4 horas.

A las pulpas obtenidas únicamente se les determinó rendimiento y número de permanganato. Los resultados de esta serie se dan en la tabla # 1.

1) SERIE 1, con 14% de álcali-activo.

Se efectuaron dos series de digestiones -- usando 14% de álcali activo. El tiempo de cocido, fue diferente para cada autoclave. La primera fué retirada -- del baño tan pronto como éste alcanzaba la temperatura de  $100^{\circ}C$  o sea que sdo permaneció los primeros 18 minutos del período de elevación. La segunda fué retirada del baño tan pronto como éste alcanzaba la temperatura máxima de cocido ( $165^{\circ}C$ ) correspondiente al periodo completo de elevación (45 minutos). A partir de este -- momento, cada hora es retirada una autoclave, obteniéndose así 8 pulpas: dos correspondientes al periodo de elevación y 6 más correspondientes al periodo de temperatura máxima.

Al indicarse el tiempo de cocido o digestión de la pulpa, no se incluyen los 45 minutos del período de la elevación de temperatura.

A las pulpas de la primera serie de digestiones se les determinó: rendimiento, pentosanas y número de permanganato TAPPI y modificado por W. R. Farrell.

A las pulpas de la segunda serie químicamente se les determinó rendimiento y número de permanganato TAPPI, los resultados se dan en la tabla # 2.

2) SERIE II, con 16% de álcali activo.

Se efectuaron dos series de digestiones con 16% de álcali activo. En la primera serie de digestiones se siguió la técnica mencionada en las series I con 14% de álcali activo, determinándoles a las pulpas obtenidas: rendimiento, pentosanas, lignina y número de permanganato por los 2 métodos ya mencionados.

En la segunda serie de digestiones que consistió únicamente de 6 autoclaves, no se retiraron autoclaves durante el período de elevación. Una vez alcanzada la temperatura máxima de cocido se fueron retirando simultáneamente dos autoclaves, a las 2, 3 y 4 horas de digestión. Las pulpas obtenidas de esta serie se les determinó lignina y número de permanganato TAPPI. Los resultados se dan en la tabla # 3.

3) SERIE III, con 18% de álcali activo.

Se efectuó una serie de digestiones más usando 18% de álcali activo. El método seguido fue el mismo que en las series con 14%.

En las pulpas obtenidas de esta serie, se determinó: rendimiento, pentosanas y número de permanganato por ambos métodos, los resultados obtenidos se dan en la tabla # 3.

g) Resultados: Tablas de valores y gráficas:

TABLA No. 1

Tabla de resultados de la serie de digestiones con 15% de álcali activo.

Pulpa No.	Rendimiento.	Número de Permanganato.
1	46.1	20.0
2	46.3	19.7
3	46.1	19.9
4	46.4	20.1
5	46.8	20.1
6	46.4	20.0
7	46.1	20.0
8	46.1	20.3



TABLA N° 2.

Tabla de resultados de la serie I de digestiones, con 14 % de álcali activo.

Tabla de resultados de la serie I de digestiones, con 14 % de álcali activo.

1a. SERIE.

Pulpa	Tiempo cocido	Rendimiento	Pentosanas % pulpa	PENTOSANAS % madera	N°. KMnO <sub>4</sub> TAPPI	N°. KMnO <sub>4</sub> WR Farrell
-	0:00	100.0	- -	10.4	- -	- -
1	0:18	92.2	6.44	5.94	21.5	66.2
2	0:45	75.4	6.15	4.64	27.8	61.4
3	1:00	58.8	6.76	3.97	34.2	71.4
4	2:00	54.00	6.47	3.49	33.1	75.8
5	3:00	52.0	6.60	3.43	31.8	50.4
6	4:00	50.1	6.43	3.22	30.6	44.6
7	5:00	49.3	6.49	3.20	27.9	41.6
8	6:00	48.3	6.24	3.01	26.4	37.4

2a. SERIE.

Pulpa	Tiempo cocido	Rendimiento	Pentosanas % pulpa	Pentosanas % madera	N°. KMnO <sub>4</sub> TAPPI	N°. KMnO <sub>4</sub> WR Farrell
1	0:18	91.1			21.5	
2	0:45	75.7			29.4	
3	1:00	56.2			32.8	
4	2:00	55.3			30.7	
5	3:00	52.00			30.1	
6	4:00	50.3			28.5	
7	5:00	49.7			28.4	
8	6:00	49.40			27.6	

TABLA N°. 3

Tabla de resultados de la serie II de Digestiones con 16 % de álcali activo.

la. SERIE.

Pulpa	Tiempo horas	Rendimiento	Pentosasas % pulpa	Pentosasas % madera	Lignina % pulpa	Lignina % madera	N°. KMnO <sub>4</sub> TAPPI	N°. KMnO <sub>4</sub> WR Farrell
-	0	100.0	-	10.41	-	28.66	-	-
1	0:18	92.3	6.41	5.92	28.27	26.09	21.7	35.6
2	0:45	72.4	6.45	4.67	27.35	19.81	30.6	51.6
3	1:00	56.3	6.48	3.65	14.47	8.14	30.1	45.8
4	2:00	49.9	6.53	3.25	9.49	4.63	28.4	38.4
5	3:00	48.1	6.61	3.18	6.53	3.14	22.9	27.1
6	4:00	46.0	6.75	3.11	5.59	2.57	21.0	24.0
7	5:00	45.0	6.30	2.84	4.19	1.89	17.8	18.8
8	6:00	44.7	6.28	2.81	4.12	1.84	17.87	19.0

TABLA N°. 3

Tabla de resultados de la serie II de Digestiones con 16 % de álcali activo.

## 1a. SERIE.

Pulpa	Tiempo horas	Rendimiento	Pentosanas % pulpa	Pentosanas % madera	Lignina % pulpa	Lignina % madera	N°. KMnO <sub>4</sub> TAPPI	N°. KMnO <sub>4</sub> WR Farrell
-	0	100.0	-	10.41	-	28.66	-	-
1	0:18	92.3	6.41	5.92	28.27	26.09	21.7	35.6
2	0:45	72.4	6.45	4.67	27.35	19.81	30.6	51.6
3	1:00	56.3	6.48	3.65	14.47	8.14	30.1	45.8
4	2:00	49.9	6.53	3.25	9.49	4.63	28.4	38.4
5	3:00	48.1	6.61	3.18	6.53	3.14	22.9	27.1
6	4:00	46.0	6.75	3.11	5.59	2.57	21.0	24.0
7	5:00	45.0	6.30	2.84	4.19	1.89	17.8	18.8
8	6:00	44.7	6.28	2.81	4.12	1.84	17.87	19.0

TABLA N°. 3

Tabla de resultados de la serie II de Digestiones con 16 % de álcali activo.

2a. SERIE.

Pulpa	Tiempo horas	Rendimiento	Pentosanas % pulpa	Pentosanas % madera	Lignina % pulpa	Lignina % madera	N°. $KMnO_4$ TAPPI	N°. $KMnO_4$ WR-Farrell
1	2:00	-	-	-	11.01	-	28.0	-
2	2:00	-	-	-	10.85	-	27.7	-
3	3:00	-	-	-	7.74	-	23.3	-
4	3:00	-	-	-	7.01	-	22.2	-
5	4:00	-	-	-	5.22	-	21.5	-
6	4:00	-	-	-	5.13	-	21.5	-

TABLA N°. 4

Tabla de resultados de la serie III de Digestiones con 18 % de álcali activo.

Pulpa	Tiempo horas	Rendimiento	Pentosanias % pulpa	Pentosanias % madera	Lignina % pulpa	Lignina % madera	N°. $\text{KMnO}_4$ TAPPI	N°. $\text{KMnO}_4$ WR Farrell
-	0	100.0	-	10.41	-	28.66	-	-
1	0:18	93.7	6.19	5.79	28.11	26.32	20.1	36.0
2	0:45	72.1	6.47	4.66	26.97	19.45	27.35	50.6
3	1:00	55.0	6.51	3.58	13.61	7.49	28.9	44.6
4	2:00	49.1	6.28	3.08	7.58	3.72	24.6	28.8
5	3:00	47.5	6.33	3.01	5.64	2.68	21.7	24.4
6	4:00	45.8	6.39	2.92	4.22	1.93	16.9	18.8
7	5:00	45.4	5.98	2.74	3.82	1.74	16.3	18.0
8	6:00	43.9	6.20	2.72	3.00	1.32	14.3	15.8

TABLA N.º 4

Tabla de resultados de la serie III de Digestiones con 18 % de álcali activo.

Pulpa	Tiempo horas	Rendimiento	Pentosas % pulpa	Pentosas % madera	Lignina % pulpa	Lignina % madera	N.º. $KMnO_4$ TAPPI	N.º. $KMnO_4$ WR Farrell
-	0	100.0	-	10.41	-	28.66	-	-
1	0:18	93.7	6.19	5.79	28.11	26.32	20.1	36.0
2	0:45	72.1	6.47	4.66	26.97	19.45	27.35	50.6
3	1:00	55.0	6.51	3.58	13.61	7.49	28.9	44.6
4	2:00	49.1	6.28	3.08	7.58	3.72	24.6	28.8
5	3:00	47.5	6.33	3.01	5.64	2.68	21.7	24.4
6	4:00	45.8	6.39	2.92	4.22	1.93	16.9	18.8
7	5:00	45.4	5.98	2.74	3.82	1.74	16.3	18.0
8	6:00	43.9	6.20	2.72	3.00	1.32	14.3	15.8

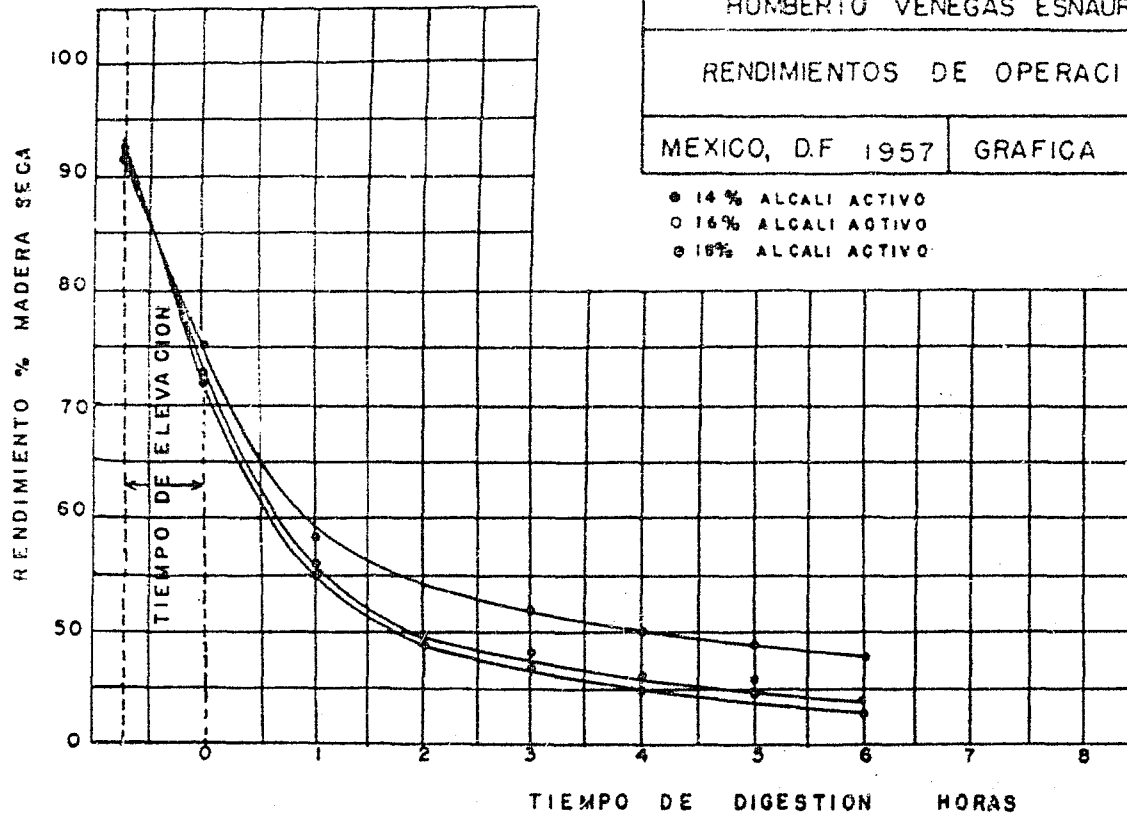
U. N. A. M.

TESIS PROFESIONAL  
HUMBERTO VENEGAS ESNAURRIZAR

RENDIMIENTOS DE OPERACION

MEXICO, D.F. 1957

GRAFICA No. 1





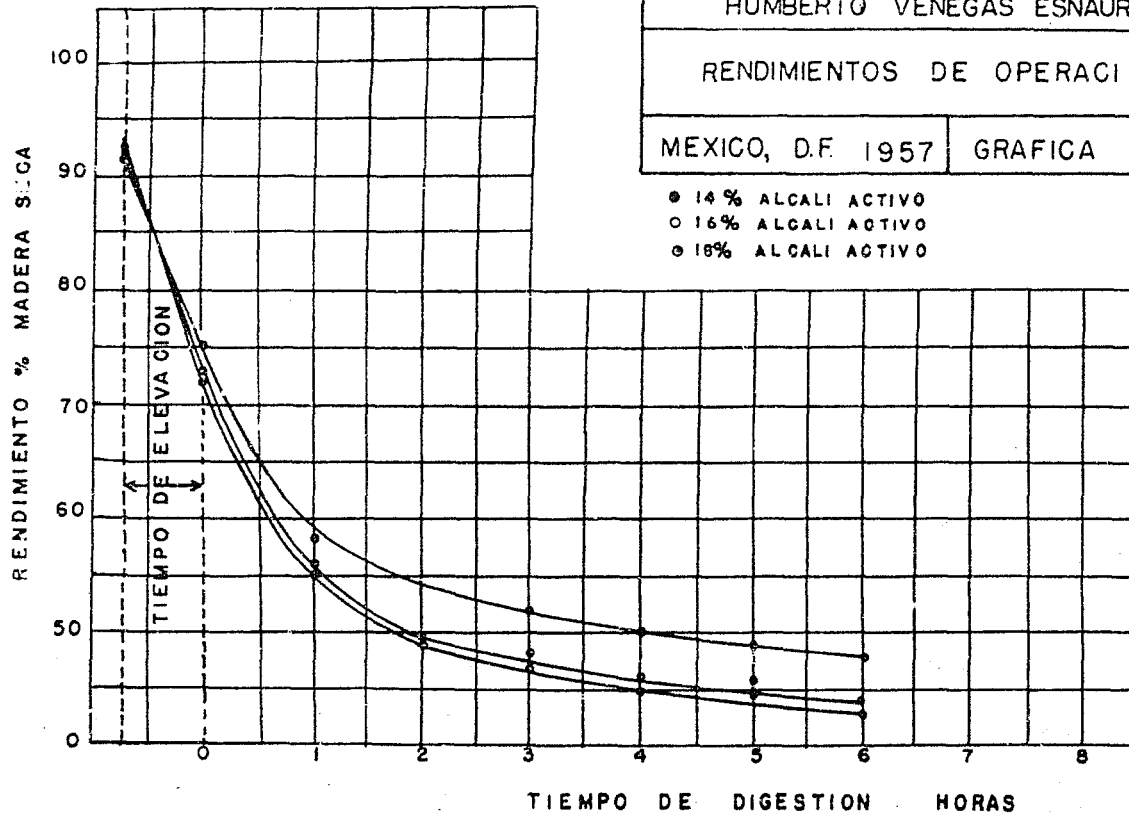
U. N. A. M.

TESIS PROFESIONAL  
HUMBERTO VENEGAS ESNAURRIZAR

RENDIMIENTOS DE OPERACION

MEXICO, D.F. 1957

GRAFICA No. 1



ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS  
U. N. A. M.

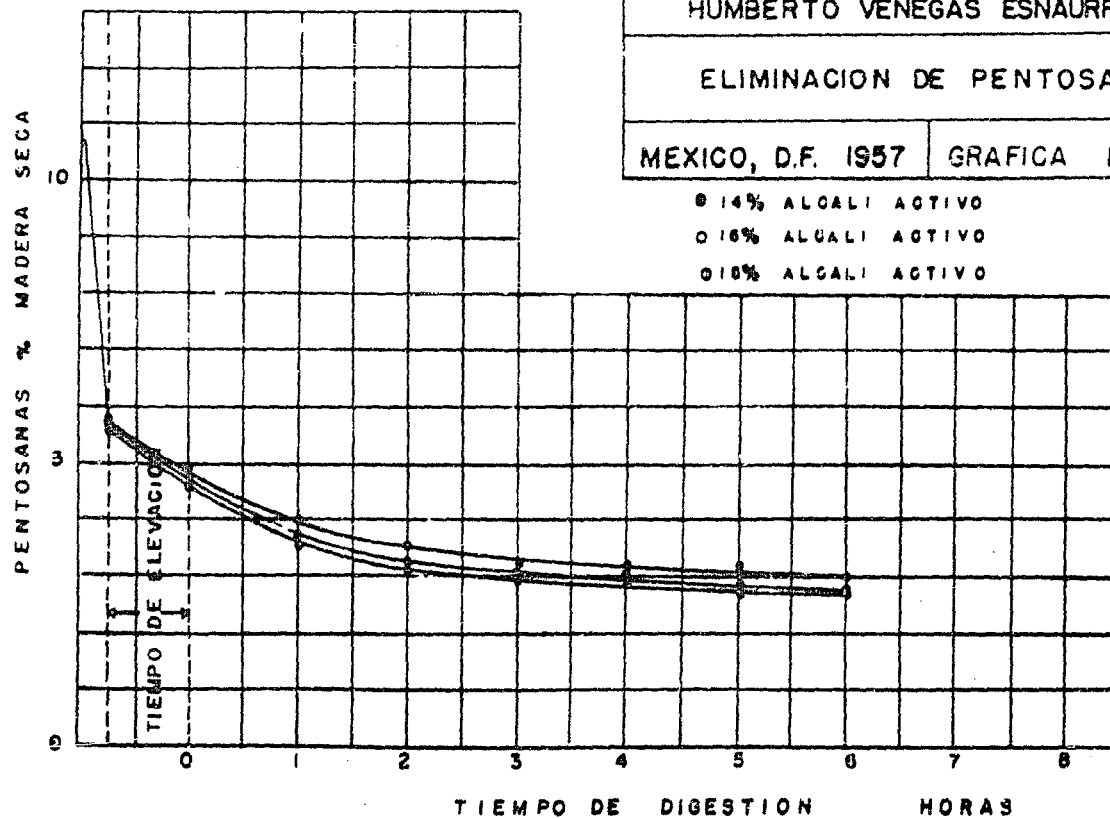
TESIS PROFESIONAL  
HUMBERTO VENEGAS ESNAURRIZAR

ELIMINACION DE PENTOSANAS

MEXICO, D.F. 1957

GRAFICA No 2

- 14% ALCALI ACTIVO
- 16% ALCALI ACTIVO
- 18% ALCALI ACTIVO



ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

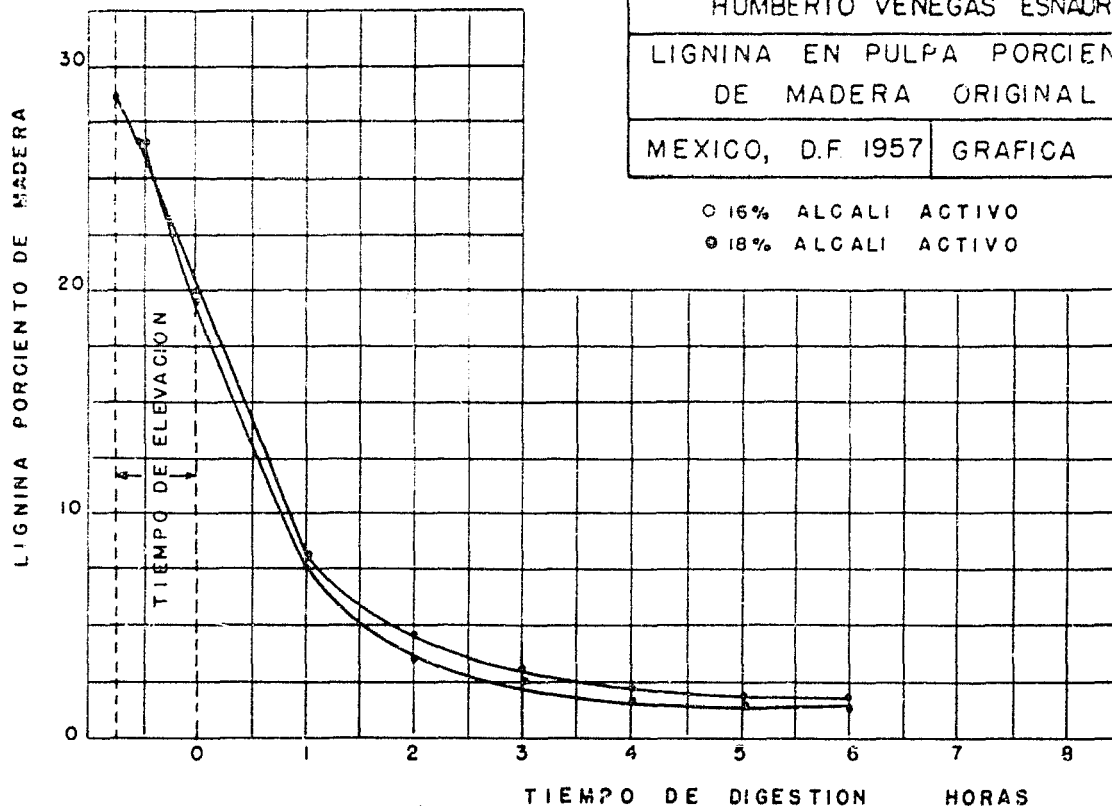
U N A M

TESIS PROFESIONAL  
HUMBERTO VENEGAS ESNAURRIZAR

LIGNINA EN PULPA PORCIENTO  
DE MADERA ORIGINAL

MEXICO, D.F. 1957

GRAFICA No. 3



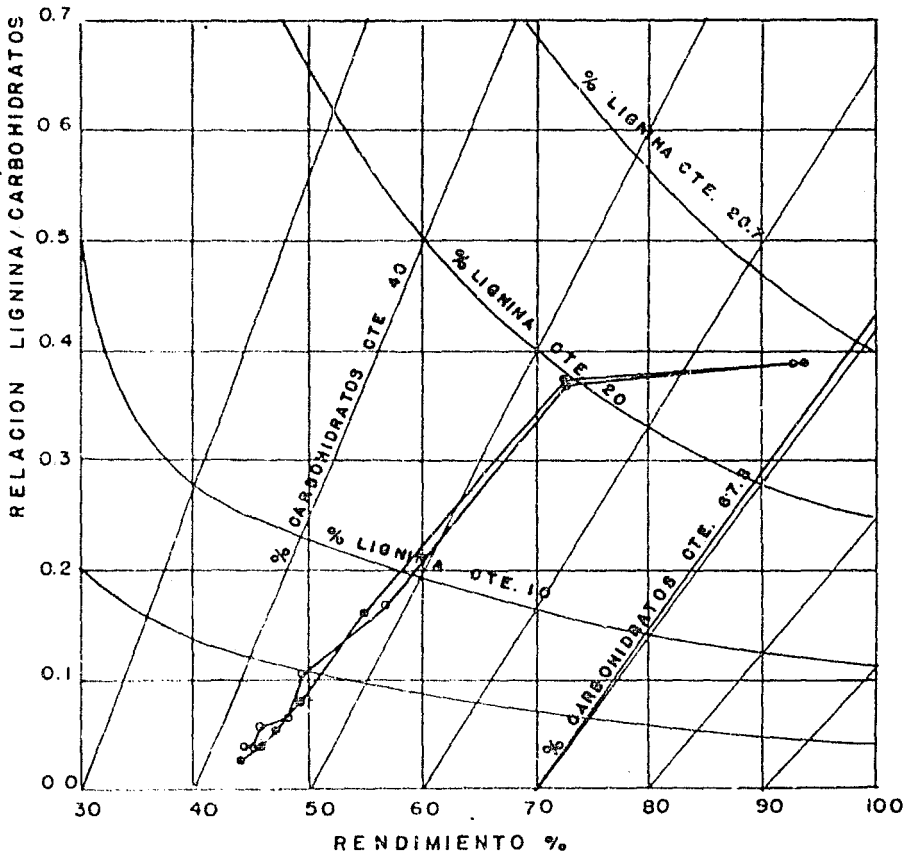
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS  
U. N. A. M.

TESIS PROFESIONAL  
HUMBERTO VENEGAS ESNAURRIZAR

DIAGRAMA DE ROSS

MEXICO, D.F. 1957

GRAFICA No. 4



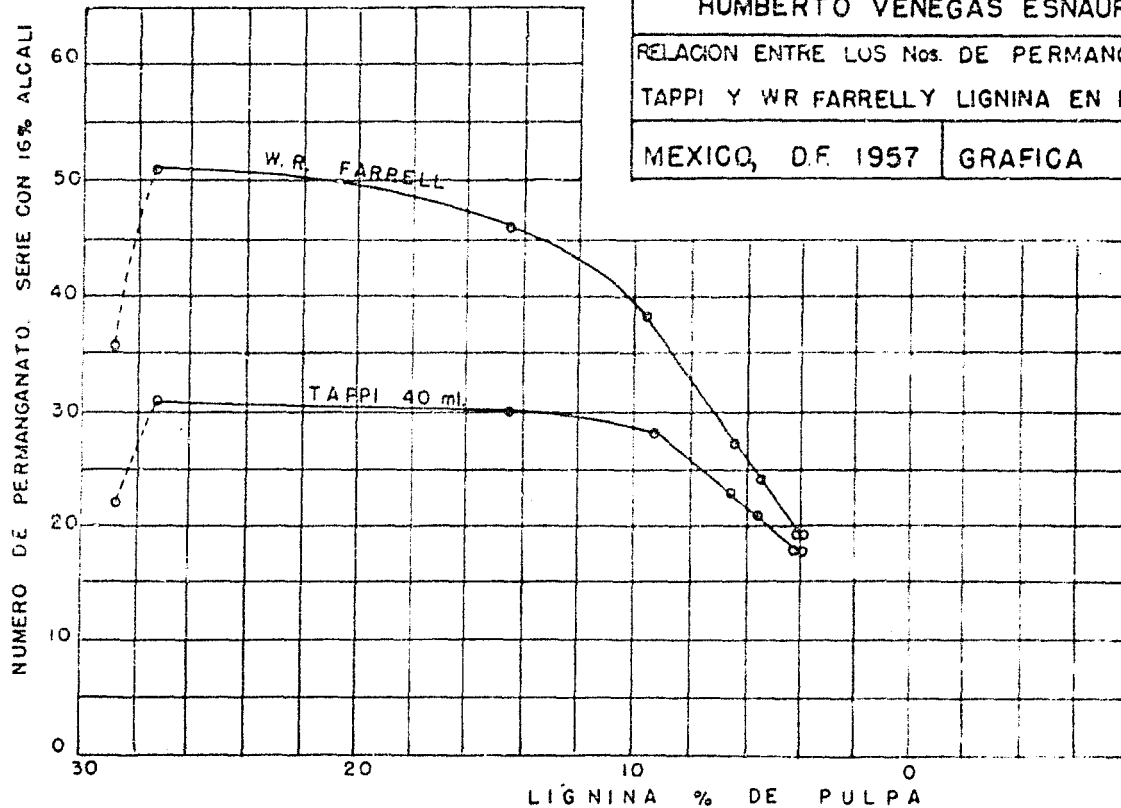
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS  
U. N. A. M.

TESIS PROFESIONAL  
HUMBERTO VENEGAS ESNAURRIZAR

RELACION ENTRE LOS Nos. DE PERMANGANATO  
TAPPI Y WR FARRELLY LIGNINA EN PULPAS

MEXICO, D.F. 1957

GRAFICA No.5



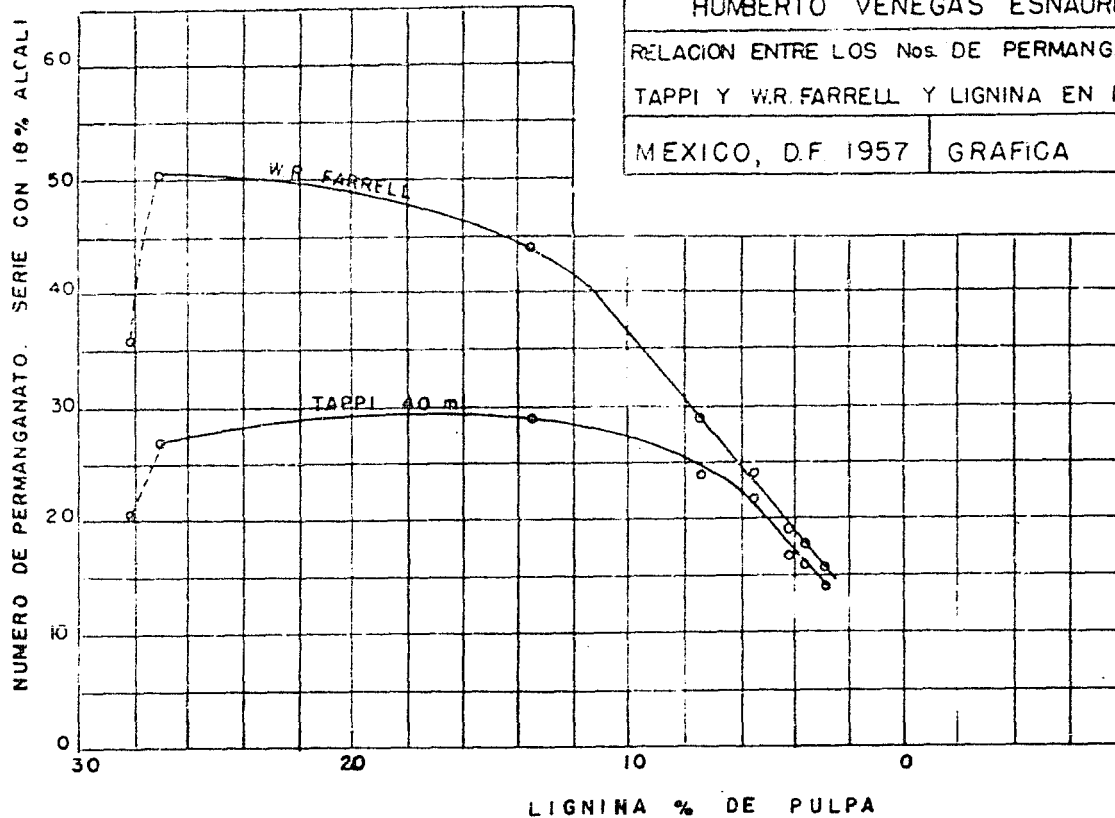
U. N. A. M.

TESIS PROFESIONAL  
HUMBERTO VENEGAS ESNAURRIZAR

RELACION ENTRE LOS Nos. DE PERMANGANATO  
TAPPI Y W.R. FARRELL Y LIGNINA EN PULPAS

MEXICO, D.F. 1957

GRAFICA No. 6



## DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

De los resultados obtenidos en la serie de digestiones con 15% de álcali activo que aparecen en la tabla No. 1, puede verse que el rendimiento de las autoclaves varia entre 46.1 y 46.8; sin embargo 7 de los valores oscilan entre 46.1 y 46.4.

En cuanto a los números de permanganato, estos varían entre 19.7 y 20.3.

Es interesante hacer notar que en la determinación del número de permanganato TAPPI, los duplicados deben tener una diferencia entre sí menor a 0.5 ml. En las determinaciones efectuadas va incluido además -- del muestreo la preparación de la muestra, por lo cual los resultados se consideran satisfactorios.

### DE LA SERIE I CON 14% DE ALCALI ACTIVO.

En los resultados obtenidos en esta serie: - (Tabla 2), se puede apreciar que los números de permanganato no se reprodujeron satisfactoriamente de una digestión a otra, lo cual está de acuerdo con lo expresado por F. W. HOLZER y K.G. BOOTH (8) que cuando el álcali no es suficiente para la digestión, se pierde el control sobre el cocido y los números de los permanganatos no corresponden a los tiempos de digestión.

También se advierte que para rendimientos superiores al 60%, el número del permanganato disminuye, debiendo ocurrir lo contrario por el mayor contenido de lignina en las pulpa

Entre las dos series de digestiones con 14% de álcali activo, hay algunas discrepancias con respecto a sus rendimientos, éstas son mayores para aquellas pulpas que por no estar bien cocidas hubo necesidad de molerlas en el molino Sprout Waldron, lo que probablemente ocasione algunas pérdidas de fibra. En estas dos series se notó que las pulpas con un tiempo de cocido menor a tres horas no se desfibraban satisfactoriamente en el Weberk.

De los resultados obtenidos en las series con 16% de álcali activo, a que se refiere la tabla No. 3, puede apreciarse que los números de permanganato obtenidos en una coinciden sensiblemente con los obtenidos en la otra para los mismos tiempos de digestión. Como en el caso anterior, los números de permanganato de las pulpas de más alto rendimiento son menores a los esperados.

Las determinaciones de contenido de lignina, presentan variaciones cercanas al 1%. En virtud de que el método standard de la TAPPI para esa determinación, no establece un límite de variación de resultados, éstos se consideran aceptables ya que la determinación de lignina, implica una hidrólisis de los carbohidratos constituyentes de la pulpa que fácilmente pudo en algunos de los casos, no ser completa.

También se observó que las pulpas con un tiempo de cocido menor de dos horas, no se desintegran satisfactoriamente en el Weberk.

En la determinación del número de permanganato en la serie de digestiones con 18% de álcali activo se presentaron de igual modo números de permanganato menores de los esperados para las pulpas de altos rendimientos.



Asimismo, las pulpas con un tiempo de cocido menor de dos horas no se desintegran satisfactoria---mente en el Weberk.

En la gráfica número 1 construida con los valores de los rendimientos de las pulpas de las series de digestiones con 14, 16 y 18 % de álcali activo contra sus ---tiempos de digestión, se puede notar que: los rendimientos para las dos primeras autoclaves en las tres series de digestiones, tienen valores casi iguales.

Al aumentar el tiempo de digestion los valo---res de los rendimientos de las series con 16 y 18 % no ---guardan gran diferencia entre si pero en la serie con 14 % se notan valores apreciablemente mayores a las anterio---res.

En las tres series se nota una gran disolu---ción del material ligno-celulósico en las primeras etapas de la digestión, pero a medida que pasa el tiempo disminu---ye ésta.

En el desarrollo del presente trabajo se notó que las pulpas con rendimientos menores al 50 % podían ---ser desfibradas en el weberk, no así aquellas cuyos rendi---mientos eran superiores al 50% ya que requieren ser trata---das en un molino de discos.

De las tablas de resultados así como de la ---gráfica No. 2 de pentosanas contra tiempo de digestión, ---se puede notar: que la mayor disolución de éstas ocurre ---en las primeras etapas de la digestión.

Así como que el valor del residuo de pentosa---nas basado en el peso de la pulpa es constante en las tres---series de digestiones.

Contra la opinión de la mayoría de los autores que opinan que en la digestión de la madera principia con una disolución de los carbohidratos, seguida con una remoción casi específica de lignina, en la gráfica de lignina contra tiempo de digestión aparece en las primeras etapas una fuerte eliminación de lignina en ambas series de digestiones.

El contenido de lignina en las pulpas de las dos series con el mismo tiempo de digestión no difiere apreciablemente.

Al construirse el diagrama de Ross, para las series de digestiones con 16 y 18% de álcali activo, se encontró que en las primeras etapas de la digestión la eliminación de carbohidratos y lignina es simultanea y apreciable efectuándose con la misma rapidéz. Al seguir su curso el proceso, disminuye la rapidéz de disolución de la lignina y carbohidratos. En las etapas finales la distribución de lignina y carbohidratos vuelve a ser creciente. Si estas digestiones se realizaran conforme a lo establecido por la mayoría de los autores, la relación lignina-carbohidratos en las dos primeras pulpas debería ser mayor a la relación de lignina-carbohidratos en la madera, cosa que no se encontró en el desarrollo del diagrama de Ross.

Recordando el mecanismo de la disolución de la lignina por el álcali (8) (apéndice IV), aparece la posibilidad de que en las dos primeras pulpas correspondientes al periodo de elevación de temperatura, parte de la lignina estuviera en forma de sodio-lignina que pudiera ser soluble en el medio ácido que prevalece en la determinación de ésta y que en consecuencia falseara los resultados.

En las mismas tablas de resultados así co-

mo en las gráficas de lignina contra número de permanganato se nota en todos los casos, que los valores para los números de permanganato obtenidos por el método modificado W. R. Farrell son mayores que los obtenidos por el método standard de la TAPPI. La diferencia entre ellos es mayor y muy notable cuando menor es el tiempo de cocido, al aumentar éste, la diferencia se va reduciendo -- hasta llegar a ser casi iguales en las pulpas completamente cocidas y con bajos contenidos de lignina.

En pulpas poco cocidas cuya composición varía poco de la composición de la madera original, el número de permanganato obtenido es menor al esperado. Este mismo fenómeno fue entrado por P.E. Trout y colaboradores (18), usando el método TAPPI. No se tiene noticia de que el anterior fenómeno haya sido encontrado por W.R. Farrell ya que en su artículo aparecen experiencias efectuadas con pulpas de un número de permanganato menor de 30. Pero tal fenómeno se presentó en el desarrollo del presente trabajo al emplearse ambos métodos para la determinación del número del permanganato.

Se hace notar que en ningún caso se efectuaron pruebas físicas a las pulpas obtenidas ni determinación de viscosidad, para obtener una idea de la degradación de la fibra al aumentar el álcali activo y el tiempo de digestión por lo que no se hace mención de condiciones ideales de digestión.

### CAPITULO III.

#### CONCLUSIONES.

1o. - Es de recomendarse la instalación de un quemador más a fin de reducir el tiempo necesario para elevar la temperatura del baño.

2o. - Los resultados obtenidos mostraron -- que la reproductibilidad de los cocidos es muy cercana a la de las pruebas analíticas usadas.

3o. - Dentro de los límites en que se variaron la concentración de los licores y el tiempo de cocido, el porcentaje de pentosanas en la pulpa permaneció sensiblemente constante.

4o. - Dentro de las condiciones estudiadas -- no hay variación notable en la cantidad de lignina eliminada al aumentar el álcali activo de 16 a 18%. En estas -- mismas condiciones prácticamente no hay eliminación de lignina después de 4 horas de digestión.

5o. - El método para determinar el número de permanganato de W.R. Farrell, guarda mayor relación con el contenido de lignina de la pulpa que el método recomendado por la TAPPI. Estos dos números de permanganato son semejantes en valor absoluto solamente -- cuando las pulpas tienen un bajo contenido de lignina.

CAPITULO IV.

A P E N D I C E I.

ELABORACION DE LOS CALCULOS PARA LAS  
SERIES DE DIGESTIONES.

Ejemplo: Serie de digestiones con 15% de álcali-activo. Primeramente se determinó la humedad de la madera y se encontró que en los 70 g con que se cargaron las autoclaves contenían 63.63 g de materia seca.

Las condiciones previamente establecidas eran:

Alcali activo = 15% de madera seca.  
Sulfidez = 30% de álcali-activo.

Todos los reactivos como  $\text{Na}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{S}$  necesario  $15 \times \frac{30}{100} = 4.5\%$  de madera seca.

$\text{NaOH}$  necesario  $15\% - 4.5\% = 10.5\%$  de madera seca.

$\text{Na}_2\text{S}$  4.5%  $\text{NaOH}$  10.5% = álcali activo 15%.

$\frac{\text{Na}_2\text{S} 4.5\% \times 100}{\text{álcali activo } 15\%} = \text{sulfidez } 30\%$ .

Cálculo de los reactivos en gramos.

63.63 g. materia seca  $\times \frac{10.5}{100} = 6.86$  g. de  $\text{NaOH}$ .

$$63.63 \text{ g. materia seca} \times \frac{4.5}{100} = 2.86 \text{ g. de Na}_2\text{S}$$

Las soluciones concentradas de NaOH y ---  
Na<sub>2</sub>S tambien expresadas como Na<sub>2</sub>O fueron de:

200.3 g. de NaOH por Kg. de solución.

99.16 g. de Na<sub>2</sub>S por Kg. de solución.

$$\frac{6.68 \text{ g} \times 1000 \text{ g.}}{200.3 \text{ g.}} = 33.35 \text{ g. de sol. de NaOH.}$$

$$\frac{2.68 \text{ g} \times 1000 \text{ g.}}{99.16 \text{ g.}} = 28.84 \text{ g. de sol. de Na}_2\text{S.}$$

Como la relación de licor a madera es de --  
5:1, el agua total será de 5 x 63.63 g 318.15 g. de agua.

Pero como ya tenemos agua en las soluciones  
de sosa y sulfuro y en la misma materia prima.

33.35 g. de sol. sosa 6.68 g. sosa = 26.67 g. de agua.

28.84 g. de sol. sulfuro - 2.86 g. sulfuro = 25.98 g. -  
de agua.

70 g. madera  $\times \frac{9.1}{100} = 6.37$  g. agua en la ma-  
dera así el agua adicional será 218.15 - (25.98 + 26.67 +  
6.37) 259.13 g. de agua.

Asi tenemos que a cada autoclave se añadió -  
2.86 g. de sulfuro de sodio de 6.68 g. de sosa y 318.15 g.  
de agua incluyendo el agua en la materia prima.

## CAPITULO V.

### A P E N D I C E II.

#### EL DIAGRAMA DE ROSS.

El diagrama de Ross, es un método para obtener información gráfica sobre procesos extractivos, como el cocimiento de materiales lignocelulósicos. Aplicado a esta operación, es un diagrama rectangular, construido con la relación lignina-carbohidratos residuales en la pulpa contra la lignina más la fracción de carbohidratos más otros constituyentes de la pulpa (que su suma no es otra cosa que el rendimiento de pulpa). Sobre este diagrama rectangular se construye un caneá topográfico cuyas coordenadas representan a los dos mayores constituyentes de las pulpas, o sea la lignina y la fracción de los carbohidratos que permanecen en estas.

Sobre este sistema de coordenadas combinado, se dan valores para las relaciones de los dos mayores constituyentes y rendimientos para series de pulpas con distinto grado de cocimiento. Las curvas resultantes, proporcionan una perspectiva panorámica del curso tomado por el cocimiento, o sea el relativo grado de extracción simultánea en las diversas etapas de cocimiento.

Con la aparición del proceso semiquímico, se han encontrado pulpas con el mismo rendimiento, pero con diferentes relaciones lignina-carbohidratos que en general tienen un comportamiento diferente en el subsecuen-

te refinado, siendo éste la operación más importante en el proceso semi-químico, la relación lignina-carbohidratos en la pulpa es un factor de importancia.

Construcción del diagrama. - Para la construcción del diagrama, se supone que el licor digestor remueve a la lignina y que en la operación se elimina -- parte de los carbohidratos simultáneamente pero a diferente rapidez.

En la práctica las cantidades que podemos determinar son: el rendimiento y la lignina en las pulpas.

$$X = \text{Lignina en la pulpa por ciento de madera original.} \\ = \% \text{ de lignina en pulpa} \times \frac{\text{rendimiento}}{100}$$

$$y = \text{Carbohidratos en la pulpa por ciento de madera original.} \\ (100 - \% \text{ lignina en pulpa}) \times \frac{\text{Rendimiento}}{100}$$

$$X + Y \text{ Rendimiento en pulpa por ciento de madera original.}$$

$$\frac{X}{Y} = \frac{\% \text{ lignina en pulpa} \times \frac{\text{Rend}}{100}}{(100 - \% \text{ lignina en pulpa}) \frac{\text{Rend.}}{100}} \text{ Simplificando.}$$

$$\frac{X}{Y} = \frac{\% \text{ de lignina en pulpa}}{100 - \% \text{ lignina en pulpa.}}$$

En el eje de las abscisas se sitúan los rendimientos y en el eje de las ordenadas la relación X/Y, en fracciones decimales de 0.0 a 1.0. Para cada pulpa habrá un punto correspondiente en la gráfica.

Cuando en una serie de digestiones se hace variar una de las variables independientes, permaneciendo



las otras constantes, se obtiene una serie de puntos que pueden ser agrupados por una curva regular. No es fácil deducir de esta sola gráfica, que tan completo ha sido el proceso de la digestión en cualquier punto dado en los términos de extracción de lignina y carbohidratos, ya que en las abscisas tenemos los valores de lignina y carbohidratos por ciento de madera en tanto que en las ordenadas tenemos lignina y carbohidratos por ciento de pulpa. Es cierto que se puede calcular hasta qué punto se ha efectuado el proceso de la digestión, conociendo la composición original de la madera, pero se puede obtener esa información de una manera sencilla sobre el diagrama de Ross de la manera siguiente: es evidente que la relación  $X/Y$  Vs.  $X - Y$ , es puramente matemática, y para cada punto en el sistema es posible calcular los correspondientes valores de  $X$  y  $Y$ .

De aquí que se puedan trazar líneas que unan puntos que representen porcentajes iguales de lignina residual y líneas que unan puntos que representen porcentajes de carbohidratos residuales iguales. Es decir, líneas de porcentajes de lignina o carbohidratos residuales constantes. Estas son trazadas según la conveniencia a intervalos apropiados de 10% por ejemplo. Al construirse estas líneas, se crea una especie de canevas topográfico formado por las coordenadas  $X$  y  $Y$  sobre el diagrama original rectangular formado por las coordenadas  $X/Y$  contra  $X - Y$ .

Área de Digestión. - Sobre el diagrama de Ross es posible delinear una área dentro de la cual se pueda construir una gráfica para cada madera, cualesquiera que sea el método de digestión; conociendo el análisis químico de ésta, se trazan los límites del área de digestión: uno de los límites es una línea de carbohidratos constantes, con un valor igual al contenido en la madera original, otro límite es una línea de porcentaje de lignina constante con un valor --

igual al contenido original de lignina.

Para facilitar los cálculos, se considera -- que las pulpas están compuestas únicamente por lignina y carbohidratos.

En el presente trabajo como no se conocía - el análisis completo de la madera, se consideró como el contenido total de carbohidratos a 100, menos el contenido de lignina y menos los extractos disueltos en agua caliente y alcohol-Benceno.

## CAPITULO VI.

### A P E N D I C E III.

#### ESTRUCTURA FISICA Y COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA.

##### a). - Morfologia del Tronco.

En un corte transversal de pino pueden apreciarse del exterior al interior las siguientes partes:

Corteza.

Cambium. - Formado por células vivas que se reproducen activamente hacia el exterior y al interior.

Albura o Zona Liberiana. - Formada por células muertas por donde circula la savia.

Duramen o Corazón. - Formado por células muertas y obstruidas por donde ya no circula la savia.

Médula. - Centro del tronco de donde parten los rayos medulares.

La madera del *Pinus oocarpa* es: de color blanco-amarillento, de olor resinoso, de textura fina, ligera y suave. La albura es del mismo color que el dura-

men. Esta constituida por anillos concéntricos oscuros y claros alternativamente; los oscuros son formados -- por el cambium en verano y otoño cuando circula poca -- savia, el color se debe al mayor espesor de las paredes de la célula y a su menor diámetro; los claros, forma-- dos en primavera, cuando la savia es abundante, tienen células de paredes delgadas y de mayor diámetro. En el *Pinus oocarpa oocarpa* la zona de transición entre los anillos claros de primavera y los oscuros de verano es -- abrupta, la zona clara es de mayor espesor que la obscura y en esta última son visibles con lentes de poco aumento, numerosos canales resiníferos. En el *Pinus oocarpa*, la médula se encuentra reducida al mínimo.

#### b). - Traqueidas.

Las traqueidas son células prosenquimatosas, que se desarrollan especialmente en longitud, con extremos cerrados más o menos adelgazados, sus membranas son gruesas y su citoplasma está muerto. Forman parte del xilema (sistema de conducción de los tejidos de nutrición de la planta) junto con los vasos leñosos y fibras leñosas. Sus membranas laterales están impregnadas de lignina, no pierden sus membranas transversales conservando su individualidad celular. Durante su formación -- contienen citoplasma, pero tan pronto como termina su crecimiento, lo pierden quedando aire en la cavidad, esto ocasiona que la densidad de la madera sea  $1/3$  de la densidad de la celulosa pura.

La madera de las coníferas es considerada más uniforme (homogénea) que la madera de las Angiospermas, debido a que cerca del 90% de sus células son -- traqueidas, alcanzando una longitud hasta de 5 mm. y un diámetro hasta de 0.03 mm.

La longitud promedio de las traqueidas (o fibras) de coníferas es de aproximadamente 3.5 mm. y el diámetro aproximadamente 100 veces menor.

A la mayor longitud de la fibra, se atribuye la mayor resistencia de las pulpas de maderas suaves -- con respecto a las pulpas de maderas de angiospermas, -- especialmente la resistencia al rasgado.

Partes que forman las traqueidas. - Las traqueidas están constituidas por las siguientes partes:

- 1) Lámina media o región intercelular.
- 2) Celula      Pared primaria  
                  pared secundaria.
- 3) Lumen o cavidad central de la célula.

1). - La Lámina Media es la membrana celular de la traqueida, que da la rigidez a la madera debido a -- que está altamente lignificada. Bailey encontró que está compuesta por:

71 % de lignina.

14 % de pentosanas.

4 % de celulosa.

2). - La pared primaria, es la membrana fundamental protoplasmática, tiene una gran influencia en los -- fenómenos de superficie. En su composición, entra un -- gran porcentaje de material no celulósico: hemicelulosas, sustancias pécticas y manana; y poca celulosa cristalina -- cuyas fibrillas están dispuestas al azar (3 y 10).

En las plantas maduras, esta membrana es tá altamente lignificada, tanto que no se diferencia de la lámina media. En los procesos alcalinos de deslignificación, es la última en ceder su lignina. Se le considera una zona isotrópica.

La pared secundaria, constituye la mayor porción de la traqueida y es relativamente gruesa, está limitada por la pared primaria y por el lumen. Contiene: Celulosa, hemicelulosas y lignina; es una zona anisotrópica, compuesta por fibrillas altamente orientadas y com-penetradas con los constituyentes no celulósicos (3 y 10).

La pared secundaria está formada por 3 capas que difieren en el arreglo de las fibrillas. La capa exterior vecina a la pared primaria es la que contiene el mayor porcentaje de lignina. En las capas media e interior las fibrillas celulósicas están enrolladas en forma de bobina, formando diferentes ángulos con el eje de las traqueidas.

La pared secundaria es elástica y tiende a hincharse con los licores alcalinos.

3) Lumen o cavidad central de la traqueida, no es mas que una hoquedad.

### COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA.

Los principales grupos componentes de la madera son: lignina y holocelulosa.

#### c) Lignina.

Constituye del 17 al 32 % del peso de la madera seca, es una substancia amorfa. Su forma o estructu-

ra molecular no es exactamente conocida, pero no tiene la forma lineal de la celulosa. Por lo complejo de su naturaleza y por la imposibilidad de separarla sin cambiar su condicion original y propiedades, es poco lo que se conoce acerca de ella. Por su carácter amorfo es difícil analizarla por medio de rayos X y al calentarla se descompone sin fundir.

Es una substancia altamente reactiva, interviene en un gran número de reacciones de oxidación, neutralización, reducción, halogenación, nitración, alquilación, hidrogenación, sulfonación, etc.

Todas las propiedades que se conocen han sido determinadas en ligninas extraídas o en derivados de esta. El peso molecular no es conocido pero se considera que es un múltiplo de 480. Su estructura varia de una especie a otra y aun en un mismo ejemplar varia con la edad. Algunas ligninas extraídas tienen una densidad aproximada de 3 y un indice de refracción de 1.6.

Se han hecho esfuerzos por definir su fórmula pero debido a la inconstancia y a lo complejo de los resultados, no se ha logrado. La mayoría de los autores creen que contiene grupos aromáticos. Sin embargo, otros creen que está formada por nucleos que rápidamente pueden convertirse en aromáticos.

Freundenberg y varios investigadores han considerado que está compuesta por unidades de fenilpropano. Así, la molécula consiste en un buen número de esas unidades estructurales, las cuales encadenadas unas a otras por cadenas laterales forman un polímero de alto peso molecular. La lignina contiene un gran número de grupos reactivos. Se supone que cada una de las unidades estructurales de peso molecular de 480, está compuesta de 5 estructuras básicas de fenilpropano.

y contiene además cuatro grupos oxhidrilo: tres alifáticos y uno fenólico capaces de ser alquilados. La presencia del grupo metoxilo, está completamente establecida y su presencia en la lignina varía con el origen de la madera. La lignina de la madera de coníferas es diferente a la de la madera de angiospermas. En el primer caso parece estar formada por unidades de propil-guayacol y en el segundo las unidades estructurales parecen ser de propil-syringil, por lo que el contenido de grupos metoxilo es mayor en el caso de la lignina que proviene de la madera de las angiospermas; por hidrólisis alcalina producen derivados de la vainillina y las maderas de angiospermas producen además de derivados de la vainillina, derivados del syringil.

La localización de la lignina en las pulpas cocidas es sobre las paredes o capas exteriores de la fibra. Algunos autores con Ritter y Harlow, creen que en la pared secundaria está orientada, no así en la pared primaria. Algunos autores suponen que existe unión química entre la celulosa y la lignina.

Jayne ha señalado que cerca del 97% de la lignina de la madera, puede ser eliminada sin deterioro de la fibra, pero el 3% residual no se puede eliminar sin destruir o degradar la fibra, lo que hace suponer una unión lignina-celulosa, o bien que la lignina está incrustada en la estructura de la celulosa, tanto que ésta se destruye cuando se elimina la lignina. También se piensa en una absorción esta por la celulosa. Otros investigadores han creído, que gran parte de ella está químicamente unida a una parte de la fracción de las hemicelulosas y que el resto es sostenido por una asociación más fuerte. Jahn y Holmber encontraron que en la deslignificación del alamo con  $\text{ClO}_2$ , la eliminación de pentosanas aumento de 2.8% a 11.2% cuando el contenido de lignina se redujo de 4.78 a 0.17%.



d) La Holocelulosa corresponde del 70 al 80% del peso de la madera seca. Es la fracción de carbohidratos insolubles en agua. Está compuesta por: la verdadera celulosa y las hemicelulosas.

Celulosa: Desde el punto de vista económico es el compuesto de la madera de mayor importancia. Es un polímero de glucosa. Cada unidad de glucosa está unida a otra unidad por un enlace glucosídico 1-4 Beta. Este enlace es capaz de soportar la acción hidrolizante de la saliva y jugos gástricos de los mamíferos (no así los enlaces Alfa). Va siempre acompañada por otros carbohidratos también polimerizados y a veces muy semejantes a ella llamados hemicelulosas, que se diferencian de la celulosa por su mayor solubilidad en soluciones alcalina y por su fácil hidrólisis con ácidos minerales diluidos calientes. La verdadera celulosa tiene gran resistencia a las soluciones alcalinas, debido a su alto grado de polimerización, así tenemos que el Alfa-celulosa de un material celulósico, es la porción insoluble en una solución de NaOH al 17.5% bajo condiciones específicas. Se considera que el Alfa-celulosa debe tener un grado de polimerización de 300 a 5000 en materias primas y de 300 a 2500 en algunas pulpas.

Beta-celulosa de un material celulósico, es la porción del material que es soluble en la solución de NaOH al 17.5%, pero que precipita por acidulación de la solución. Se considera que la Beta-celulosa tiene un grado de polimerización de 10 a 300. Gamma-celulosa es la parte del material que permanece en solución aun después de la neutralización, con un grado de polimerización menor de 10.

La interpretación del diagrama de rayos X -- de una fibrilla celulósica, indica que parte de ella posee -- una estructura cristalina comparable a la de los compues-- tos inorgánicos. Asimismo se interpreta, que dicha región --

presenta tres espacios latíticos dimensionales de cuerpos geométricos de simetría monoclinica, Se considera que - en la parte de la fibrilla que no es cristalina, el arreglo molecular es más desordenado y menos compacto, presentándose regiones que varían desde una cristalinidad completa hasta regiones completamente amorfas.

Se cree que en las fibrillas, las micelas o cadenas individuales de celulosa, son mantenidas juntas lateralmente por valencias secundarias o residuales de Van Der Waals; estas fuerzas pueden anularse por medios químicos o mecánicos.

La celulosa sería dispersible en agua a pesar de su alto peso molecular, si no fuera por su marcada tendencia a formar una estructura cristalina rígida, debido a las valencias residuales, que no permiten al agua penetrar entre las cadenas.

La celulosa se degrada en soluciones alcalinas concentradas a cualquier temperatura y en soluciones diluidas a más de 100°C en presencia de oxígeno.

Hemicelulosas. - Todas las maderas contienen un grupo de polisacáridos insolubles en agua, que se distinguen de la celulosa por su mayor solubilidad en soluciones alcalinas y por su fácil hidrólisis por ácidos minerales diluidos en caliente, produciendo azúcares simples u otros productos.

Es posible la existencia de dos clases de hemicelulosas: unas íntimamente ligadas a la lignina y que son eliminadas con ella, y otras íntimamente ligadas a la celulosa. Las primeras son poliuronidos, que contienen grandes cantidades de ácido hexaurónico. Las últimas son llamadas celulosanas, por su relativa semejanza con la celulosa.

Todas las pulpas químicas, que no sean Alfa-celulosa, contienen cantidades apreciables de celulosanas.

Es de hacerse notar que no existe una línea de diferenciación verdadera entre las celulosanas y los poliuronidos, que no es posible establecer con seguridad cuando terminan las celulosanas resistentes y cuando empieza la verdadera celulosa. La distinción es arbitraria y depende en gran parte del método de preparación empleado en cada caso específico, pues aún el Alfa-celulosa hidrolizada da una porción de azúcares que no es glucosa (10).

En las celulosanas se agrupan las pentosanas como la xilana y la arabinosana que son polímeros de la xilosa y arabinosa, y las hexosanas tales como la manana y la galactana, polímeros de la manosa y galactosa, etc. La xilana y la manana tienen estructuras semejantes a la celulosa y también forman grandes cadenas con enlaces glucosídicos 1-4 y sus propiedades probablemente sean semejantes. La manosa puede aún acomodarse en los patrones de cristalización de la celulosa. Se cree que la celulosa en sus cadenas puede tener unidades de xilosa o manosa. Las pentosanas por hidrólisis dan furfural, sin que esto distinga a las xilanas de las arabinosanas.

En el grupo de los poliuronidos se agrupan: ácidos urónicos, como el d-glucourónico que se diferencia de la glucosa, por tener en el carbón # 6, un carboxilo en lugar de un alcohol primario; hexosas como la galactosa y la manosa que difieren de la glucosa en la posición del oxhidrilo en el carbón # 4 y 2, respectivamente, pentosanas con la xilosa que con sus cinco carbonos es idéntica a los cinco primeros carbonos de la glucosa así como la arabinosa que es semejante a la galactosa solo que con configuración furanosa.

## CAPITULO VII.

### APENDICE IV.

#### EL PROCESO AL SULFATO (KRAFT).

##### a) Química del proceso.

1. - Generalidades. - El proceso consiste esencialmente en la digestión de madera en forma de astillas en una solución acuosa de NaOH y Na<sub>2</sub>S, en un recipiente cerrado, bajo condiciones controladas de presión, temperatura y tiempo, con el fin de disolver el material que se encuentra entre las fibras dejando como residuo el material fibroso o pulpa y el licor negro donde va disuelta la lignina y otros productos de la digestión. Otros componentes del licor digestor, son las impurezas naturales de tales reactivos comerciales, y se ha considerado que no tienen papel importante en el proceso siempre y cuando su concentración sea baja.

Los terminos para describir la concentración de los reactivos en el licor de digestión, siempre están expresados con base en Na<sub>2</sub>O.

Total de reactivos =	Todas las sales de sodio como Na <sub>2</sub> O
Alcali Activo =	NaOH como Na <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> S como Na <sub>2</sub> O
Alcali Efectivo =	NaOH como Na <sub>2</sub> O + $\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> S como Na <sub>2</sub> O

Porcentaje de Sulfidéz:

$$\frac{\text{Na}_2\text{S (como Na}_2\text{O)}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S (como Na}_2\text{O)}} \times 100$$

Se ha demostrado que, hasta un cierto límite la presencia de  $\text{Na}_2\text{S}$  tiene un efecto deseable sobre la pulpa, ya que mejora su rendimiento y aumenta su resistencia, disminuyendo su contenido de lignina. Hubo autores que creyeron que el efecto producido por el  $\text{Na}_2\text{S}$  era el de un catalizador. Pero también es cierto que el azufre toma parte en la reacción de deslignificación y así lo demostraron P. Klason y B. Segerfelt, al encontrar azufre combinado con la lignina en licores negros Kraft. -- Otros autores creen que el  $\text{Na}_2\text{S}$  elimina al oxígeno reduciendo en esta forma el ataque a la celulosa, ya que estando en medio alcalino es altamente degradada por oxidantes. También se cree que  $\text{Na}_2\text{S}$  actuando como Buffer en el licor, lógicamente reduce la cantidad de álcali libre.

Es poco lo que se conoce acerca de la química del proceso al sulfato. Las razones son obvias, la materia prima es una mezcla compleja de la cual no se conocen las fórmulas exactas de algunos componentes, además esto implica reacciones heterogeneas en las cuales toman parte procesos físicos como la difusión que hacen difíciles muchas determinaciones. Finalmente se forman dos mezclas complejas: La pulpa y el licor negro, cuyas composiciones pueden variar dentro de muy amplios límites. -- El licor negro tiene valor comercial desde el punto de vista de la recuperación del calor y los reactivos, lo que ha impedido que se hagan estudios exhaustivos sobre él.

2. - Acción del álcali sobre la madera. - Actualmente se cree que la disolución de la lignina en el proceso Kraft, es debida a la acción del  $\text{NaOH}$ .

Brauns y Grimes encontraron que en el cocimiento a la sosa del abeto americano, se consumía de NaOH, el 16% del peso de la madera haciendo la distribución del consumo como sigue (7):

Neutralización de grupos formilo y acetilo	1.5%
Disolución de la lignina	3.0 a 4.0%
Disolución de carbohidratos	10.5 a 11.5%

En el curso del cocimiento, primeramente son neutralizados los grupos ácidos de la madera y disueltos los carbohidratos de cadena corta, así como los azúcares antes de que el álcali reaccione apreciablemente con la lignina. La reacción entre los carbohidratos disueltos en el álcali y este, origina una mezcla compleja de: ácidos sacarínicos, lactonas y ácidos orgánicos simples, que consumen o neutralizan cantidades considerables de álcali.

En la última etapa cuando la mayor parte de la lignina ha sido removida, la celulosa se degrada y se disuelve con una rapidez creciente a medida que el residuo de lignina disminuye. El mecanismo que sigue la reacción entre la lignina y el álcali según Larocque (8, 9), se efectúa en tres pasos: El primero es una adsorción del álcali en la interfase lignina-licor, por los grupos ácidos de esta, el segundo consiste en una combinación química del álcali con la lignina y finalmente el tercero, una hidrólisis que rompe el complejo álcali-lignina, capaz de solubilizarse.

El trabajo de Ross, Mac Klin y Maas con soluciones muy concentradas de NaOH, indica que hay una reacción en el estado sólido entre el álcali y la lignina. Dichos autores encontraron que con soluciones de NaOH al 40% ésta sufría cambios pero no entraba en solución, en cambio era fácilmente soluble en soluciones diluidas de NaOH, y no era peptizada en agua pura. Aparentemente el alto con-

tenido del ión Na impidió al álcali-lignina entrar en solución. En soluciones diluidas, la reacción en el estado sólido y la disolución de la lignina modificada, se efectúan simultáneamente, sin embargo no se sabe si uno y otro, o bien ambos fenómenos, constituyen el factor gobernante de la rapidez de deslignificación.

3. - Acción del  $\text{Na}_2\text{S}$  sobre la madera. - Para este tipo de investigación, los autores no pudieron usar  $\text{Na}_2\text{S}$ , porque en solución acuosa se encuentra hidrolizado en  $\text{NaOH}$  y  $\text{NaSH}$ .

C. Kullgren opina que esta hidrólisis es total. Martín, Considera que es parcial con los licores comerciales y total en solución libre de alcali.

Gortner y Kaufert, cocieron madera con  $\text{NaSH}$  preparado a partir de etilato de sodio y ácido sulfhídrico y encontraron que este por si mismo, no es capaz de producir pulpa, ya que deja a la madera en su condición casi original, pero el azufre entra en la estructura de la lignina y parte de esta es removida.

Otro trabajo de Aronovsky y Gortner ha demostrado que en el  $\text{Na}_2\text{S}$ , por si mismo es capaz de producir pulpa, debido a la presencia del álcali originado por la hidrólisis del  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Los investigadores no se ponen de acuerdo en la forma en que el azufre está combinado con la lignina para formar la tiolignina soluble en solución diluida de álcali. En un gran número de tioligninas comerciales se ha encontrado un contenido de azufre de 3.5% más o menos, el cual corresponde a un átomo de azufre por una unidad estructural de lignina de un peso molecular de 850. Estas tioligninas pueden formar la correspondiente sal de mercurio.

Estos factores guiaron a Ahlms, a suponer que el azufre entra en la estructura como grupo mercaptano en un carbonilo enólico. Sin embargo, se han preparado tioligninas en formas especiales con contenidos de azufre tan altos como de 12 a 18% y obviamente no todo el azufre puede estar combinado en grupos carbonilos.

Hägglund se opone a la anterior teoría, ya que él no encontró ninguna evidencia de la existencia de dichos grupos por titulación con solución alcohólica de yodo, y cree que el azufre se encuentra en la tiolignina en forma de sulfuro estable. Hägglund cree que los mercaptanos se forman durante el cocimiento pero que no son estables y trabajando con alcohol vainillico como sustancia modelo, presente en los li cores negros Kraft, lo coció a 100°C y a un pH de 7 con H<sub>2</sub>S y demostró que se formaba un sulfuro estable.

En resumen la hipótesis de Hägglund acerca de la disolución de la lignina, es de que el azufre entra en la estructura como mercaptano en un grupo hidroxil-bencénico y que reacciona posteriormente con otro grupo igual para formar un sulfuro.

Si hay grupos benzo-furanos o benzo-piranos en la estructura de la lignina, como es probable, el álcali a alta temperatura abrirá el anillo heterocíclico produciendo hidroxilos-bencénicos, o sea fenólicos que la harían más soluble y su disolución en el proceso a la sosa y kraft serían semejantes. Sin embargo, la rapidez de disolución en el proceso a la sosa decrece apreciablemente en las etapas finales, mientras que en el proceso kraft disminuye ligeramente. Hägglund explica tal fenómeno diciendo que la sulfuración de la lignina, bloquea grupos sensibles a la condensación y que estando en estas condiciones sin disolver, se tiene menor probabilidad de condensarse en grandes moléculas insolubles en alcali.



Un trabajo de Borlew y Pascoe indicó que solo el 25% del azufre en el licor blanco es consumido y que el resto permanece en el licor negro como azufre titulable. El trabajo de Hägglund tiende a explicar por qué se requieren sulfideces superiores al 20% cuando el consumo del azufre es pequeño y es que un mayor porcentaje toma parte en los pasos intermedios de la deslignificación durante el cocido.

#### Selectividad del proceso Kraft:

Bixler, siguiendo la reacción de deslignificación en cortes microscópicos, encontró que el licor kraft ataca selectivamente a la lámina media donde se encuentra la mayor concentración de lignina, mientras que el licor al sulfito ataca simultáneamente a ésta y a la lignina de las paredes de la fibra.

El relativo alto contenido de lignina en las capas secundarias de la pared de la fibra en las pulpas al sulfato, puede ser una explicación de su mayor resistencia al proceso de blanqueo.

b) Variables: Las principales variables en el proceso al sulfato son las siguientes:

1. - Calidad de la madera.
2. - Tiempo de digestión.
3. - Temperatura de digestión.
4. - Concentración del licor.
5. - Sulfidez en el licor.

1. - Calidad de la madera. - Una madera de estructura normal bien descortezada, dará una mejor pulpa bajo condiciones normales, que una madera sin descortezar o atacada de microorganismos, que también

puede producir pulpa pero de menor calidad y consumiendo mayor cantidad de reactivos.

El rendimiento y calidad de la pulpa, varia con la posición de la madera en el árbol. Por ejemplo, en el caso de Jack Pine, las propiedades físicas de la pulpa mejoran de abajo hacia arriba, mientras que el rendimiento por cuerda disminuye.

2.- Tiempo de digestión. - En general, el tiempo de digestión debe considerarse como el necesario para obtener una fácil desfibración de las astillas, bajo condiciones de digestión dadas.

Con la variable tiempo están asociadas la temperatura cantidad y concentración del reactivo, y la sulfidez del licor. Cualquier incremento en una o más de estas variables, dentro de ciertos límites, reduce el tiempo de digestión para un mismo rendimiento y calidad de la pulpa.

El ciclo del cocimiento consiste en tres periodos: primero, elevación de temperatura y penetración del licor en las astillas; segundo, periodo a temperatura máxima o final; tercero, reducción de la presión.

En el proceso kraft, la penetración del licor no presenta problemas, es rápida y en todas las direcciones de la astilla.

En Suecia el ciclo total dura más o menos -- ocho horas con un periodo de elevación de tres a cuatro -- horas. Esto se traduce en una reducción en la cantidad -- de astillas retenidas en la criba 1.5% a 2% en compara--- ción con el 6 a 10% en las fábricas de E.E.U.U., donde el periodo de elevación de temperatura es menor y el ciclo -- total más corto, de tres a cuatro horas. .

Hägglund y Hedlund trabajando con álamo de 29.2% de lignina, y 18.75% de alcañi activo, y una relación de licor -madera de 6:1 con un tiempo de elevación de dos horas a una temperatura máxima de 160°C, encontraron que por el incremento de la sulfidez en el licor, se reduce al tiempo de cocido para obtener un mismo rendimiento y calidad de pulpa medida por la eliminación de lignina.

Con una sulfidez de 5.26% obtuvieron un rendimiento de 49% en siete horas. Con una sulfidez de 0% se emplearon 10 horas, pero en cambio cuando la sulfidez fue de 31%, se emplearon 5:45 horas para obtener un rendimiento igual y el contenido de lignina en la pulpa fue menor.

S.L. Schwartz y M.W. Martin, encontraron que cuando aumenta la relación de reactivos a peso de la madera, manteniéndose el resto de las condiciones constantes, el tiempo para obtener el mismo rendimiento y calidad de pulpa se reduce.

La influencia de la temperatura, sobre el tiempo de digestión se señala en párrafos posteriores, al tratarse es última variable.

3. - Temperatura de digestión. - Los licores de concentraciones usadas en la práctica, disuelven cantidades apreciables de madera a temperatura ambiente; la rapidez de disolución es enormemente aumentada a altas temperaturas.

Tiempo y temperatura son variables dependientes dentro de ciertos límites, a una mayor temperatura corresponde un menor tiempo de digestión.

Hägglund y Hedlund, trabajando con álamos -

de 29.2% de lignina, con 18.75% de álcali activo, con 31% de sulfidez, y una relación de licor-madera 6:1 con un periodo de elevación de dos horas, encontraron que entre 150 y 170°C, el tiempo de cocido se podía reducir a la mitad por cada 10°C de elevación de la temperatura, para producir pulpas con rendimientos y contenidos de lignina semejantes.

Temp.°C	Sulf.	Alc.efec.	Tiempo	Rend.	Lig.% pulpa	Lig.%Mad.
150	31%	15.9%	15.5	47.3	5.3	2.5
160	31%	15.9%	9.0	46.1	4.2	1.9
170	31%	15.9%	4.5	46.3	4.8	2.2

Desgraciadamente estas experiencias no se extendieron a 180°C que es una temperatura muy usada, sin embargo se cree que la relación persiste. Asimismo es necesaria alguna discreción en la aplicación de esta experiencia, pues en el caso del cocimiento a 170°C se emplearon dos horas en la elevación de la temperatura, que es casi el 50% del tiempo total.

A muy altas temperaturas la disolución de los carbohidratos es más rápida que la de la lignina, disminuyendo el grado de polimerización de la celulosa en la pulpa.

Los cocimientos efectuados con una lenta elevación de temperatura, producen pulpas más resistentes que los llevados por una rápida elevación, probablemente se debe a que cuando el digestor alcanza la temperatura máxima, la concentración del alcali es menor y el ataque sobre la celulosa es mínimo con una considerable eliminación de lignina.

Para una misma concentración de reactivos bajo las mismas condiciones, aumentando la temperatura, au-

menta la disolución de la madera. Ya se hizo mención, de que, la mayor parte de la disolución ocurre durante las primeras etapas del cocido.

4. - Concentración del licor. - El factor más importante y de mayor influencia en los cocimientos alcalinos, es la concentración del licor, siempre y cuando la relación de reactivos a madera sea suficiente para producir pulpa, ésta puede obtenerse con un licor de cualquier concentración, pero el tiempo varía considerablemente.

Schwartz y Martin, trabajando con una especie de Douglas Fir, de 29.8% de lignina y 46.1% de Alfa-celulosa bajo las siguientes condiciones:

23.3 % de álcali activo.

25.4 % de sulfidez.

18 a 24 min. de elevación para alcanzar 170°C

15.5 g. por litro de reactivos en el licor.

Después de cuatro horas de digestión obtuvieron una pulpa con 7.2% de lignina y 45.3% de Alfa-celulosa.

Haciendo variar únicamente la concentración del licor al doble 31 g/l, con dos horas de digestión, obtuvieron en este caso una pulpa con 2.2% de lignina y de 44.6% de Alfa-celulosa.

En otra experiencia, usando la misma concentración pero con un tiempo de digestión de cuatro horas, se obtuvo una pulpa con 0.6% de lignina y 43.1% de Alfa-celulosa.

Cuando la concentración del licor la hicieron cuádruple de la original, con un tiempo de digestión de dos horas, obtuvieron una pulpa con 0.9% de lignina y 42.5% de

Alfa-celulosa. (Todos los porcentajes dados en base de madera seca).

De lo anterior, se concluye que a bajas concentraciones se prolonga el tiempo de cocido, sin obtener ningún beneficio desde el punto de la eliminación de la lignina y celulosa residual. A muy altas concentraciones la disolución de los carbohidratos alcanza su máximo.

En la gama de concentraciones en la industria, hay una ligera ganancia en la calidad de la pulpa --- cuando se usan bajas concentraciones, siempre y cuando el tiempo no sea factor limitante.

Relación de reactivos a peso de la madera. -

En los trabajos efectuados por Brauns y Grimes, encontraron que el álamo consumía determinada cantidad de reactivos (mencionado anteriormente), se concluye que la relación de los reactivos al peso de la madera debe ser mantenida arriba de cierto límite mínimo para poder remover suficiente lignina y separar las fibras.

Una muestra particular de madera requiere una mínima cantidad de álcali para obtener una pulpa con determinado número de permanganato. Si se usa esa mínima cantidad no se puede aumentar el grado de deslignificación aumentando el tiempo de cocido a temperatura máxima, porque se pierde el control sobre éste y los números de permanganato obtenidos no parecen corresponder en ninguna forma a los tiempos de cocido. Pero si se añade un pequeño exceso de álcali de 0.5 a 1% del peso de la madera, inmediatamente se recupera el control. Aumentado el tiempo de cocido, se producirá una pulpa más deslignificada. Esto es una buena indicación de que el álcali es casi completamente consumido.

El efecto del aumento del álcali efectivo se puede ver en los siguientes ejemplos: Schwartz y Martin empleando madera de Douglas Fir con un contenido de lignina de 29.8%, un tiempo de elevación de 18 a 24 min. una temperatura máxima de 170°C y una sulfidez de 25.4% y en todos los casos, la concentración del álcali activo de 46.8 g/l y la del álcali efectivo de 40.9 g/l, cuando se emplee 10.1% de álcali efectivo basado en el peso de la madera seca (11.6% álcali activo) con un tiempo de digestión de 8 horas, se obtuvo un residuo poco digerido con un rendimiento de 55.45% con un contenido de lignina de 10.5%.

Usando 13.7% de álcali efectivo con dos horas de digestión se obtiene una pulpa con un rendimiento de 50.48% y con un contenido de lignina de 5%.

Con 20.3% de álcali efectivo a la misma temperatura, con una hora de digestión, se obtuvo una pulpa con un rendimiento de 49.75% con un contenido en lignina de 3.9%. De donde se concluye que en el primer caso el álcali fué consumido rápidamente.

5.- Sulfidez en el licor. - Dado que el sulfuro de sodio en el licor blanco se encuentra hidrolizado, se pueden considerar como ingredientes del éste al NaOH y al NaSH.

Bajo condiciones apropiadas de digestión, la presencia del NaSH aumenta la rapidez del cocido o sea que aumenta la rapidez de eliminación de lignina ocasionando una reducción en el tiempo de digestión.

Bray, Martin y Schwartz, usando maderas de Douglas Fir con un contenido en lignina de 29.6% efectuaron digestiones a 170°C empleando 1:30 horas en la --

elevación de la temperatura con un tiempo de digestión -- también de 1:30 horas y una relación de licor: madera de 4:1 manteniendo el álcali efectivo constante en un valor - de 15.5%, encontraron que la rapidez de deslignificación aumentó cuando la sulfidez se incrementó de 0 a 50%. El contenido de lignina en las pulpas en por ciento basado en peso de madera, se redujo de 5.72 a 0.41% mientras -- que el contenido de celulosa Cross & Bevan se redujo solo de 44.5 a 43.5%. Esto demuestra la acción selectiva del NaSH.

Bray y Martin, trabajando con madera del Sweet Gum con un contenido de lignina de 21% a una temperatura de 170° C, usando un tiempo de elevación de --- 1:30 horas y un tiempo de digestión de 1:30 horas, con -- una relación licor: madera de 4:1, efectuaron dos grupos de digestiones. En el primer grupo mantuvieron constante el valor del álcali efectivo en 12.98% y la deslignificación aumentó con el incremento de la sulfidez hasta un - valor de 50.5%.

En el segundo grupo mantuvieron constante el valor del álcali activo en un valor de 12.98%, así al - aumentar la sulfidez disminuía el álcali efectivo por el aumento de la concentración del NaSH, por lo que al aumentar ésta hasta 29%, el álcali efectivo se redujo a 11.1% y la deslignificación fué máxima obteniéndose una pulpa con 0.6% de lignina residual (por ciento de madera).

En la siguiente determinación, cuando la -- sulfidez fué de 33.9% el álcali efectivo se redujo a 10.7% y el contenido de lignina residual en la pulpa aumentó a - 2.33% de madera. Por lo que se consideraron que el álcali efectivo es totalmente consumido antes que haya una deslignificación adecuada.



## CAPITULO VIII.

### BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- T.A.P.P.I. Standars.  
Tentative and Official.  
Testing Methods -Recommended practices, -  
Specifications of the Technical Association  
of the Pulp and Paper Industry.  
Ed, Tech. Assoc. of the Pulp and Paper Ind.  
New York, N. Y.
- 2.- Browning B. L. "The Polysaccharide Frac--  
tion of Wood" "The Analysis of Non Cellulose  
Plyasaccharide", Wodd Chemistry., Edited -  
by Luis E. Wise and Edwin C. Jahn., Volu-  
me 2., Second Edition. American Chemical -  
Society ., Monograph Series Book Division.,  
Reinhold Publishing Corporation., 330 West  
Forty Second St., New York., 36 U.S.A (1952).
- 3.- Casey P. James, Pulp and Paper, Chemistry  
and Chemical Technology., Vol. 1, Pulping -  
and Paper Making, Intersciense Publishers,-  
Inc., New York. (1952).
- 4.- Douglas B. Irwin., "Chemistry of Cellulose  
and Wood"., Univèrsity of Maine., Lectures  
on Pulp and Paper Manufacture., Edited by-  
Prof. Lyle C. Jenness and Prof. John Lewis.,

Chemical Engeneering Departament., Publi  
shed by The Lockwood Trade Journal Compa  
ny Inc. 15 West forty-seventh St., New York  
36.

- 5.- Farrell W.R., Leask R.A., and Mc.Kinney  
J.W., "Hardness Testing of Pulp"., Part --  
Three., A. Modified Permanganate Number-  
Test., Pulp and Paper Magazine of Canada.-  
Vol. 57 No.7, June p 154, 156 (1956).
- 6.- Girdler Horton., "Bleachability Test for --  
Highly Lignified Pulps "T.A.P.P.I., Vol.36  
No. 3., March p.128 A (1953).
- 7.- Hägglund Erik., "Chemistry of Wood"., Swe  
dish Forest Products Research Laboratory.-  
Stockolm., Academic Press Publishers., P-  
474-490., New York (1951).
- 8.- Holzer W.R., "Alcaline Delignification of --  
Wood"., Wood Chemistry., Edited by Louis -  
E. Wise and Edwin C. Jahn., Vol. 2 Second-  
Edition., American Chemical Society., Mono  
graph Series Book Division., Reinhold Publi-  
shing Corporation., 330 West Forty Second -  
St. New York, 36, U.S.A. P 975,998.(1952).
- 9.- Holzer W.F. and Booth K.G. "Reactions in -  
the Kraft Process" Pulp and Paper Magazine  
of Canada., Vol. 53 No. 9 Aug. P. 11 (1952).
- 10.- Isenberg. Irving H., Heuser Emil., Wise L.  
E. Brauns F.E. Buchanan M.A., and Harry  
F. Lewis.  
Composition and Chemical Properties of Wodd.
- 11.- Lee H.N. and Hale.

Structural, Microscopical And Physical Characteristics Of Wood.

16. - Tomlinson G.H. IV.  
Chapter 5.  
Part. 1. Manufacture of Alkaline-Process Pulps.  
Pulp and Paper Manufacture, Preparation & Treatment of Wood.  
Pulps. J. Newell Stephen, Editor-Chief Vol. 1.  
First Edition.  
Mc. Graw Hill Book Company Inc. N. Y. (1950)
12. - Leemhuis P. L. "Establishment of Correlation for the three Stage Bleaching of Semiche-mical and Sulphite Pulps and Blends Employing a modified Permanganate Method" TAPPI -- Vol. 37 No. 1., Jan (1954).
13. - Martinez Maximino.  
Los pinos mexicanos. Segunda edición. - Ediciones Botas. - México. P.300. (1948).
14. - Ruiz Oronoz M. Nieto Roaro, D. y Larios Rodríguez, I. Botánica 3a. Ed., México Editorial Porrúa. (1950).
15. - Strapp R.K., "High Yield Sulphite Pulping"., Part Seven "The Ross Diagram., An Analytical Guide for Chemical Pulping and other Extraction Processes"., Pulp and Paper Magazine of Canada., Vol.56., No.3., Convention Number 3, Feb. (1955).
17. - Trout P.E., Frackowiak P.A., Ham J.L., Browning B.L. and Bublitz L.O., "Routine Determination of Lignin in Semiche-mical-Pulps by a Modified tingle Procedure" , TAPPI, Vol. 36 No. 3., March (1953).