

Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y
Química Orgánica



**Obtención de pasta celulósica a partir de madera
procedente de la poda de encina (Quercus ilex L.)**

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Joaquín Alaejos Gutiérrez

Fecha de lectura: 24 de abril de 2003

Bajo la dirección de los doctores:

Francisco López Baldovín
Ildefonso Pérez Ót

Huelva, 2010

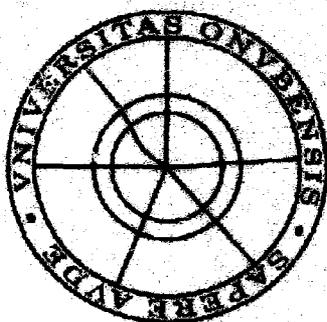
ISBN: 978-84-92944-67-5

D.L.: H 109-2010

UNIVERSIDAD DE HUELVA

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**Departamento de Ingeniería Química,
Química Física y Química Orgánica**



**Universidad
de Huelva**

***OBTENCIÓN DE PASTA CELULÓSICA A
PARTIR DE MADERA PROCEDENTE DE
LA PODA DE ENCINA (*Quercus ilex* L)***

Memoria presentada por
Joaquín Alaejos Gutiérrez
para optar al Grado de Doctor
por la Universidad de Huelva.

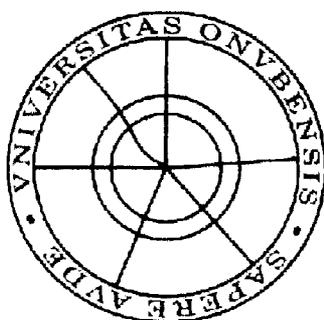
Enero, 2003

**TESIS
UHU
2003
34**

UNIVERSIDAD DE HUELVA

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**Departamento de Ingeniería Química,
Química Física y Química Orgánica**



**Universidad
de Huelva**

***OBTENCIÓN DE PASTA CELULÓSICA A
PARTIR DE MADERA PROCEDENTE DE
LA PODA DE ENCINA (*Quercus ilex L*)***

Memoria presentada por
Joaquín Alaejos Gutiérrez
para optar al Grado de Doctor
por la Universidad de Huelva.

Enero, 2003

A handwritten signature in black ink, which appears to read 'J. Alaejos', is written over a horizontal line that spans across the width of the signature area.

FRANCISCO LÓPEZ BALDOVÍN, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Universidad de Huelva e ILDEFONSO PÉREZ OT, Profesor Asociado del Departamento de Ciencias Ambientales de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla,

INFORMAN: Que el trabajo presentado por D. Joaquín Alaejos Gutiérrez, titulado **“Obtención de pasta celulósica a partir de madera procedente de la poda de encina (*Quercus ilex* L)”** ha sido realizado en los laboratorios de los Departamentos de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica y de Ciencias Agroforestales de la Universidad de Huelva, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba, Cátedra de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Cataluña, Laboratorio de Control de Calidad de la Empresa Nacional de Celulosas S.A. (Huelva) y en el Centro de Investigación Forestal del Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria en Madrid, bajo nuestra dirección, reuniendo las condiciones exigidas para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste y surta los efectos oportunos, firmamos el presente informe en Huelva a 4 de marzo de dos mil tres.



Fdo: Francisco López Baldovín



Fdo: Ildefonso Pérez Ot

Mi agradecimiento a los Profesores Doctores D. Francisco López Baldovín e Ildelfonso Pérez Ot por la dirección y supervisión de este trabajo.

De igual manera mi gratitud a los Profesores Doctores D. Luis Alcaide Jiménez, D. José Ariza Carmona, D. Manuel Jesús Díaz Blanco, D^a María Eugenia Eugenio Martín, D. José Luis Ferrer Herranz, D^a Teresa Lucía Vidal y D. Alejandro Rodríguez Pascual, tanto por sus valiosas orientaciones y sugerencias como por su aportación personal y técnica, sin la cual difícilmente esta investigación hubiera sido realizada.

Asimismo le doy las gracias a la Profesora Doctora D^a Rosa Pardo San Gil cuyas ideas y consejos en lo referente al análisis estadístico siempre han sido de provecho.

Especial mención a la Empresa Nacional de Celulosas ENCE, S.A. (factoría de San Juan del Puerto, Huelva), y a su Director, D. Emilio Rodríguez Pérez por ofrecer los medios técnicos y humanos para la realización de los ensayos de caracterización física de las hojas de papel. Mi gratitud, de forma expresa, al personal del laboratorio de control de calidad y a su responsable, D^a Esther Grandal Delgado.

También agradecer al personal del Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria por su ayuda en la preparación de la materia prima utilizada en el presente trabajo. Especialmente a D. Juan Carlos Villar Gutiérrez y José Luis Tagle Solórzano.

Finalmente no puedo acabar sin mencionar los continuos apoyos recibidos por todo los miembros de los Departamentos que han estado implicados en la elaboración de este trabajo, tanto de las Universidades de Huelva como Córdoba. A todos ellos vaya mi más sincero agradecimiento.

A Blanca y a Julia

ÍNDICE

I. RESUMEN	1
II. OBJETIVOS	7
III. PASTA CELULÓSICA Y PAPEL.....	11
III.1. Producción actual de pasta y papel	13
III.1.1. Producción de papel y cartón.....	13
III.1.2. Producción de pasta celulósica.....	16
III.1.2.1. Producción mundial.....	16
III.1.2.2. Producción en España	19
III.2. Materia prima para la obtención de pasta celulósica.....	22
III.2.1. Evolución histórica de materiales utilizados en la fabricación de papel.....	22
III.2.2. Materias primas madereras.....	25
III.2.2.1. Consumo de madera en España.....	26
III.2.3. Materias primas no madereras.....	28
III.2.3.1. Situación actual.....	28
III.2.3.2. Clasificación de las materias primas no leñosas	30
III.2.3.3. Características generales de las fibras no leñosas.....	30
III.2.3.4. Especies	33
III.3. Obtención de pasta celulósica	59
III.3.1. Operaciones a realizar en el proceso.....	59
III.3.2. Procesos químicos de pasteado	61
III.3.2.1. Proceso a la sosa con antraquinona	61
III.3.2.2. Proceso al sulfato o kraft.....	64
III.3.2.3. Procesos organosolv.....	66
III.3.2.3.1. Disolventes orgánicos utilizados.....	66
III.4. Blanqueo de pastas	70
III.4.1. Blanqueo con oxígeno.....	71
III.4.2. Blanqueo con ozono	72
III.4.3. Blanqueo con peróxido de hidrógeno.....	74

IV. PARTE EXPERIMENTAL	77
IV.1. Análisis y evaluación de la materia prima	79
IV.1.1. Cuantificación y localización de residuos de poda de encina.....	79
IV.1.2. Caracterización química de la materia prima.....	80
IV.1.2.1.Preparación de la muestra	81
IV.1.2.2.Humedad	84
IV.1.2.3. Solubilidad en sosa al 1%	84
IV.1.2.4. Solubilidad en agua.....	85
IV.1.2.5. Extraíbles con etanol-benceno	85
IV.1.2.6. Lignina	86
IV.1.2.7. Holocelulosa.....	86
IV.1.2.8. α -celulosa	86
IV.1.3. Caracterización física de la materia prima. Longitud de fibras.....	87
IV.2. Obtención y caracterización de pasta celulósica.....	89
IV.2.1. Preparación de la materia prima.....	89
IV.2.2. Operaciones previas a la cocción	89
IV.2.2.1. Prelavado	89
IV.2.2.2. Preparación de lejías y disolvente	90
IV.2.3. Proceso de cocción	91
IV.2.4. Tratamientos posteriores a la cocción	92
IV.2.5. Lejías residuales.....	98
IV.2.6. Caracterización de las pastas.....	98
IV.2.6.1. Análisis químico	98
IV.2.6.2. Número kappa.....	98
IV.2.6.3. Viscosidad.....	100
IV.2.6.4. Grado de refinado	100
IV.3. Obtención y caracterización de las hojas de papel	100
IV.3.1. Preparación de la pasta.....	102
IV.3.2. Obtención de las hojas	102
IV.3.3. Caracterización de las hojas.....	105

IV.3.3.1. Acondicionamiento	105
IV.3.3.2. Gramaje	105
IV.3.3.3. Índice de tracción	105
IV.3.3.4. Índice de estallido.....	106
IV.3.3.5. Índice de desgarro	106
IV.3.3.6. Blancura.....	107
IV.4. Blanqueo de pastas celulósicas.....	108
IV.4.1. Blanqueo con oxígeno.....	108
IV.4.1.1. Reactor para el blanqueo con oxígeno	108
IV.4.2. Blanqueo con ozono.....	109
IV.4.2.1. Instalación para el blanqueo con ozono	109
IV.4.3. Blanqueo con peróxido de hidrógeno	109
V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	111
V.1. Producción y caracterización de la materia prima.....	114
V.1.1. Análisis de la producción y localización	114
V.1.2. Caracterización de la madera de residuos de poda de encina.....	119
V.1.2.1. Caracterización de la muestra.....	119
V.1.2.1.1. Porcentaje de corteza	120
V.1.2.1.2. Humedad	121
V.1.2.1.3. Densidad.....	121
V.1.2.2. Caracterización química.....	122
V.1.2.3. Caracterización física. Análisis de las fibras.....	125
V.2. Proceso a la sosa	128
V.2.1. Variables del proceso a la sosa.....	128
V.2.2. Resultados del diseño experimental aplicado al proceso a la sosa.....	129
V.2.3. Influencia de las variables sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel.....	133
V.2.4. Rangos de operación que favorecen la economía del proceso a la sosa.	152

V.3. Proceso kraft	156
V.3.1. Variables del proceso kraft.....	156
V.3.2. Resultados del diseño experimental aplicado al proceso kraft.....	157
V.3.3. Influencia de las variables sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel.....	161
V.3.4. Rangos de operación que favorecen la economía del proceso kraft.....	179
V.4. Proceso con etilenglicol	183
V.4.1. Variables del proceso con etilenglicol.....	183
V.4.2. Resultados del diseño experimental aplicado al proceso con etilenglicol.....	185
V.4.3. Influencia de las variables de operación sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel.....	189
V.4.4. Rangos de operación que favorecen la economía del proceso con etilenglicol.....	207
V.5. Estudio comparativo de los procesos de pasteado	211
V.6. Blanqueo	214
V.6.1. Blanqueo de pastas celulósicas con la secuencia OZP.....	214
V.6.2. Resultados del blanqueo de pastas obtenidas mediante proceso a la sosa.....	215
V.6.3. Resultados del blanqueo de pastas obtenidas mediante proceso kraft.....	217
<i>Anexo 1: Elección del diseño experimental.....</i>	<i>220</i>
<i>Anexo 2: Índice de tablas y figuras</i>	<i>227</i>
VI. CONCLUSIONES.....	233
VII. CONSIDERACIONES ACERCA DE LA CONTINUIDAD DEL ESTUDIO.....	241
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	245

I. RESUMEN

I. RESUMEN

El consumo de papel y cartón mundial ha experimentado notables incrementos en los últimos tiempos, lo que ha propiciado, consecuentemente, considerables aumentos en la producción del sector. Según los datos actuales de la FAO, en los últimos 25 años considerados (1976-2000), la producción de papel y cartón a escala mundial ha experimentado una tasa media de crecimiento del 4,8% anual, habiéndose incrementado la producción desde 174 millones de toneladas en 1976 a 323 millones de toneladas en el año 2.000. Las previsiones estiman un crecimiento mantenido del sector, aunque más moderado, de al menos el 3% hasta el año 2.010.

Este aumento de consumo de papel ha propiciado una mayor demanda de pasta celulósica y paralelamente una mayor necesidad de materia prima para la fabricación de la misma, habiéndose pasado de utilizar 324 millones de m³ de madera en el año 1976 a cerca de 470 millones de m³ en el año 2.000. Estas nuevas necesidades de madera han sido paliadas, en muchos casos, con plantaciones de especies de crecimiento rápido.

El panorama en España es similar al mencionado anteriormente. Nuestro país es actualmente uno de los grandes productores de pasta celulósica de la Unión Europea, cuya producción en el año 2.000 requirió del consumo de 5,5 millones de m³, de los cuales casi 1,5 millones de m³ tuvieron que ser importados de diversos países de América del Sur, al ser las plantaciones de nuestro país incapaces de satisfacer tal demanda de madera. Además, hoy en día parece poco posible ampliar las plantaciones con especies de crecimiento rápido, y más especialmente en el caso del eucalipto, debido a motivos, fundamentalmente de índole medioambiental y social.

Frente a esta situación, una posible solución sería encontrar otras fuentes de fibras diferentes a las especies madereras convencionales con que satisfacer los aumentos de producción de pasta celulósica.

La producción de celulosa a partir de fibras no madereras no es una técnica nueva en el contexto de la fabricación de papel, de hecho hasta finales del siglo XIX, el papel se elaboraba a partir de fibras no leñosas (lino, algodón, cáñamo...). Esta técnica ha vuelto a desarrollarse en los últimos tiempos, empleándose fibras no leñosas, como las procedentes de residuos generados en labores agrícolas y forestales. A partir de estos materiales se produjo el 10,4% del total mundial de pasta celulósica en el año 2.000, estimándose que en 2.010 podría alcanzarse entre el 12 y el 15%.

El presente trabajo se sitúa en este contexto de fuentes de materia prima alternativas para la producción de pasta celulósica. Ello contribuiría a reducir las cortas de madera en todo el mundo, disminuyéndose el riesgo de futuras deforestaciones y también, como en el caso de España, minimizar o eliminar las importaciones de madera procedente de otros países.

Una de las materias primas susceptible de ser utilizada en la fabricación de pasta celulósica es la madera procedente de las podas de las especies del genero *Quercus*, tales como la encina, alcornoque o roble. Tradicionalmente el destino de la madera procedente de estas podas ha sido su utilización como combustible de uso doméstico. Este uso desde hace varias décadas presenta un franco retroceso ocasionado por diferentes motivos: extinción casi total del carboneo, desaparición de los hornos de leña, desarrollo de otras fuentes de energía, despoblamiento de las áreas rurales, etc. Esto ha motivado que numerosos propietarios de dehesas tengan "la dificultad en deshacerse de la leña, que a veces no se llevan ni regalada" (Junta de Andalucía, 1997) lo cual obliga a eliminarla, con los altos costes que ello supone. Todo esto lleva a plantearse que los residuos de poda de especies como la encina puedan resultar interesantes para otros usos, tal como el de la fabricación de pasta celulósica.

La investigación desarrollada en este trabajo se centra en el estudio de las propiedades de las pastas celulósicas y del papel obtenido a partir del material resultante de la poda de encina mediante diversos procesos de pasteado: proceso a la sosa con antraquinona, proceso al sulfato y proceso organosolv con etilenglicol.

Como punto de partida se realiza una exhaustiva revisión de los materiales no madereros utilizados hasta la fecha para la obtención de pasta celulósica.

En de la parte experimental, se determina la cantidad y distribución de la madera procedente de poda de encina generada en nuestra geografía, estimándose que, tan sólo en Andalucía, la capacidad de producción está por encima de las 400.000 toneladas / año.

Se ha realido la caracterización química y física de los residuos de poda de encina, comparándose los resultados obtenidos con los de otras fibras madereras y no madereras. Se constata, desde el punto de vista de su composición química y longitud de fibra, su aceptabilidad como materia prima para la fabricación de pasta celulósica para papel, presentando características intermedias respecto a otros materiales utilizados en la obtención de pasta celulósica. Destaca especialmente su menor contenido en lignina frente al de otras especies.

Los ensayos en cada uno de los procesos pasteado estudiados se realizan de acuerdo a un diseño factorial de composición central, con diversos valores de las condiciones de operación dentro de unos determinados rangos. A partir de los resultados experimentales se formulan modelos matemáticos que nos permitan predecir aquellos valores de las variables de operación con los cuales se obtienen las mejores características de las pastas celulósicas y hojas de papel.

En el proceso a la sosa con antraquinona se operó con valores de temperatura entre 135 a 195 °C, tiempo de operación desde 30 a 90 minutos y concentración de hidróxido sódico del 15 a 25%. En estas condiciones se obtienen los valores óptimos siguientes: contenidos de holocelusa, α -celulosa y lignina (94,5%, 78,5% y 3,1%, respectivamente), rendimiento (56,9%), número kappa (22,1), viscosidad (1327 ml/g), grado de refinado (16,2 °SR), blancura (24,3%), índice de tracción (12,4 kNm/kg), índice de estallido (0,41 MPam²/kg) e índice de desgarró (0,86 Nm²/kg). Mediante el estudio de la influencia de las variables de operación en las propiedades de las pastas celulósicas se concluye que para alcanzar los valores óptimos de resistencia mecánica conviene operar con temperaturas y concentraciones de álcali activo altas (195°C y 20%) y tiempo de operación intermedio (1 h). En cambio, las pastas más fácilmente blanqueables se obtienen con temperaturas cercanas a las más altas (190°C), tiempo de operación alto (1,5 h) y concentraciones de álcali activo medio-altas (18%).

Los rangos de las variables de operación ensayados en el proceso kraft han sido similares a las del proceso a la sosa-antraquinona, con una concentración del 15 al 25% de álcali activo e idénticas temperaturas y tiempos de operación. Los valores óptimos obtenidos en las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel han sido: contenidos de holocelusa (97,4%), α -celulosa (84,6%) y lignina (2,0%), rendimiento (50,5%), número kappa (15,6), viscosidad (1390 ml/g), grado de refinado (15,1 °SR), blancura (24,8%), índice de tracción (16,3 kNm/kg), índice de estallido (0,55 MPam² /kg) e índice de desgarró (1,04 Nm²/kg). Se concluye que para obtener pastas mediante proceso kraft con los más altos valores de resistencia física se debe operar con temperaturas y concentración de álcali activo altas (195 °C y 20%) y con tiempos de operación intermedios (1 hora). Para obtener pastas fácilmente blanqueables conviene operar también con concentraciones de álcali activo altas y tiempos intermedios, y con temperaturas próximas a 185°C.

En el proceso de pasteado organosolv con etilenglicol, operando con rangos de temperatura (180 a 200 °C), tiempo de operación (30 a 90 minutos) y concentración de etilenglicol (40 a 60%), se obtienen los siguientes valores óptimos: contenidos de

holocelulosa (83,4%), α -celulosa (69,1%) y lignina (15,0%), rendimiento (75,6%), número kappa (25,3), viscosidad (827 ml/g), grado de refinado (14,6 °SR), blancura (19,0%), índice de tracción (9,5 kNm/kg), índice de estallido (0,33 MPam²/kg) e índice de desgarro (0,89 Nm²/kg). En este caso, los mejores valores de las propiedades de resistencia física de las hojas, se obtienen, dentro del rango de operación considerado, con temperaturas medias (190 °C), concentraciones de etilenglicol medio-altas (55%) en peso sobre materia seca, y tiempos de operación altos (1,5 h).

En los tres procesos de pasteado ensayados se estudian, además, otros rangos de operación diferentes a los óptimos con los que se pueden conseguir importantes economías en el proceso, bien de carácter energético, reduciendo la temperatura y/o el tiempo de operación, o de reactivo. En todo caso, se exige que no se provoquen descensos notables en la calidad de las pastas. Así, se pueden obtener importantes ahorros energéticos reduciendo los tiempos de operación sin variar en exceso los valores de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel. Estos descensos del tiempo de operación llegan a ser del 47,4%, 54,5% y 66,7%, para los procesos a la sosa-AQ, kraft y con etilenglicol, respectivamente. También es posible disminuir las concentraciones de reactivo, más especialmente en el caso del etilenglicol, aunque en menor medida que los tiempos de operación.

Del análisis comparativo de los procesos de obtención de pasta celulósica a partir de madera de podas de encina se deduce que, en conjunto, las mejores propiedades se consiguen con el proceso kraft, seguidas por las del proceso a la sosa y por último el proceso organosolv con etilenglicol. No obstante, es en este último en el que se obtienen los mayores rendimientos en pasta celulósica. Se considera que en todos estos procesos sería posible obtener mayores valores en las propiedades de resistencia de las hojas de papel procediendo a un adecuado refinado de las pastas.

Se han realizado ensayos de blanqueo sobre algunas pastas celulósicas obtenidas por proceso a la sosa-antraquinona y kraft, en concreto las correspondientes a los puntos extremos y central del diseño experimental, utilizando procesos totalmente libres de cloro (TCF), mediante el empleo de oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno, aplicando la secuencia A₁O_pA₂ZRP. En las pastas blanqueadas a la sosa-AQ se llegan a obtener valores de 3,4 en el número kappa, lo que supone una disminución del 85,6% del valor de la pasta sin blanquear, y de 83,8% en la blancura, que representa un aumento del 44,1% respecto a la pasta cruda. Los valores óptimos obtenidos en las pastas kraf blanqueadas son algo menores, 4,1 y 74,4%, en el número kappa y la blancura, respectivamente.

II. OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es la obtención de pastas celulósicas papeleras y papel a partir de madera de podas de encina (*Quercus ilex* L) utilizando diferentes procesos.

De forma más concreta se abordan los siguientes puntos:

- 1.- Análisis de la distribución geográfica de las masas de encinares en España y de la producción de residuos de podas generados en las mismas. Este análisis se realiza de forma detallada para los encinares localizados en Andalucía.
- 2.- Caracterización de la materia prima obtenida a partir de muestras de madera de podas de encina. Dicha caracterización será tanto química, determinando: contenidos de extraíbles en etanol-benceno y solubilidad en agua caliente, solubilidad en sosa al 1%, contenido de lignina, holocelulosa y α -celulosa; como física: determinación del porcentaje de corteza, densidad y longitud de fibra.
- 3.- Obtención de pastas celulósicas a partir de madera procedente de podas de encina mediante diversos métodos: proceso a la sosa con antraquinona, proceso al sulfato y proceso organosolv con etilenglicol como disolvente. Las pastas celulósicas obtenidas en cada uno de estos métodos se obtendrán con diferentes valores de las variables de operación de acuerdo a un diseño experimental previamente definido.
- 4.- Caracterización de las pastas celulósicas obtenidas en cada uno de los procesos ensayados y evaluación de los rangos de operación con los que se obtienen los valores óptimos de dichas pastas.
- 5.- Obtención y caracterización de las hojas de papel elaboradas a partir de las pastas celulósicas, con vistas a encontrar las condiciones de operación óptimas con las que se consiguen las mejores propiedades del papel.
- 6.- Determinar rangos de operación diferentes a los óptimos, con vistas a favorecer la economía del proceso sin disminuir en gran medida la calidad de las pastas celulósicas.
- 7.- Comparación de los distintos procesos de obtención de pasta celulósica ensayados.
- 8.- Blanqueo de las pastas celulósicas obtenidas en los puntos extremos del diseño experimental, utilizando secuencias totalmente libres de cloro, y caracterización y evaluación de dichas pastas una vez blanqueadas.

III. PASTA CELULÓSICA Y PAPEL

III. PASTA CELULÓSICA Y PAPEL

III.1. PRODUCCIÓN ACTUAL DE PASTA Y PAPEL

III.1.1. Producción de papel y cartón

La producción de papel y cartón en el mundo es una actividad que ha sufrido un importante incremento en los últimos años, habiéndose pasado de una producción mundial en el año 1.991 de 243 millones de toneladas hasta los 323 millones de toneladas alcanzadas en el año 2.000, lo que ha supuesto un incremento de la capacidad productiva de casi el 33%. En la tabla III.1.1 se muestra la producción de papel y cartón de los 10 países más productores (FAO, 2001a). También se incluye a España que ocupa el puesto número 15 dentro del contexto mundial, siendo superada, además de por los países que aparecen en dicha tabla, por Indonesia, Reino Unido, Brasil y Rusia.

Tabla III.1.1. Países con mayor producción de papel y cartón (Años 1996 y 2000)

<i>Producción Papel y Cartón</i>	Miles de toneladas		Incremento 2000/1996	% sobre total 2000
	1996	2000		
Estados Unidos	84.046	86.554	3,0%	26,8%
China	30.913	35.529	14,9%	11,0%
Japón	30.014	31.794	5,9%	9,8%
Canadá	18.414	20.852	13,2%	6,5%
Alemania	14.733	18.182	23,4%	5,6%
Finlandia	10.442	13.509	29,4%	4,2%
Suecia	9.018	10.774	19,5%	3,3%
Francia	8.556	10.006	16,9%	3,1%
Corea del Sur	7.681	9.763	27,1%	3,0%
Italia	6.954	9.002	29,5%	2,8%
España	3.768	4.755	26,2%	1,5%
Resto países	57.502	72.419	25,9%	22,4%
TOTAL MUNDIAL	224.539	323.139	14,6%	100,0%

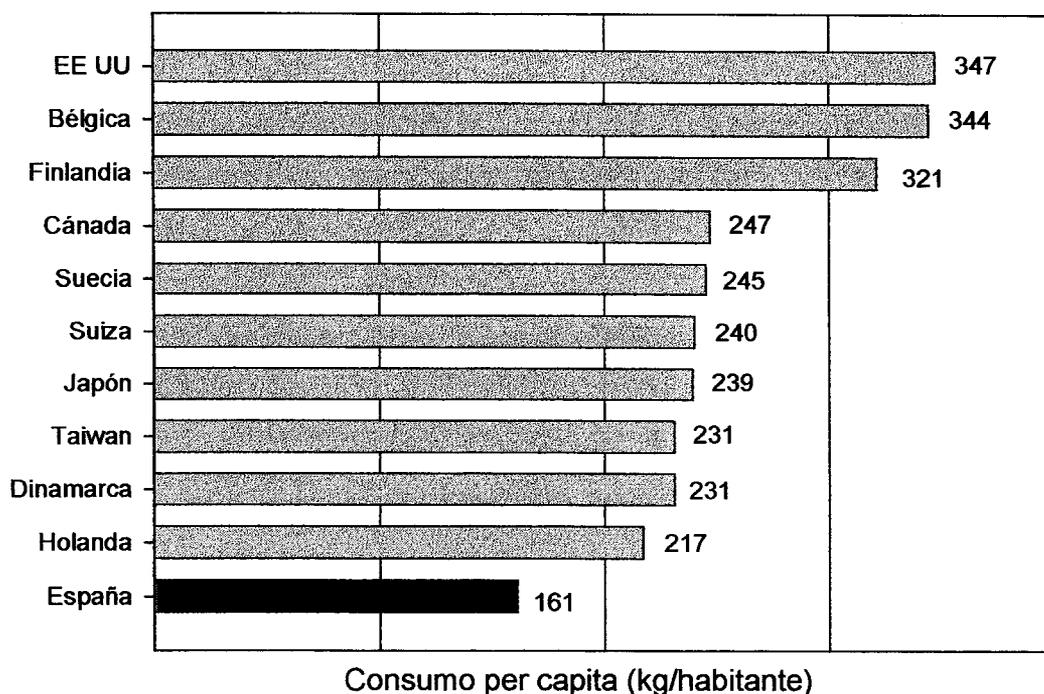
Estados Unidos es el primer productor mundial de papel y cartón, con más de la cuarta parte de toda la producción mundial, por detrás se sitúan China y Japón, sumando entre estos tres países casi la mitad del total de la producción. España, en el puesto 15, produjo el 1,5% del total del papel y cartón elaborado en el mundo durante

el año 2.000, destacando, sin embargo, por el notable incremento logrado en los últimos años, sólo superado por Italia, Finlandia y Corea del Sur. Este incremento, de más de un 5,2% anual en el periodo considerado, 1996-2000 viene motivado por el notable aumento de consumo que ha tenido lugar en la última década.

De los cerca de 4,8 millones de toneladas que España produce anualmente de papel y cartón casi el 40%, 1,92 millones de t, corresponden a cartón ondulado. En segundo lugar se sitúa la producción de papel para impresión y escritura con algo más de 1 millón de toneladas, el 21% de la producción total. Por detrás, con producciones más bajas se sitúan, cartoncillo (11%), higiénicos y sanitarios (9%), papel prensa (6%), sacos kraft (4%) y otros tipos de papel diferentes a los anteriores con un 9%. Destaca especialmente el fuerte incremento experimentado por el papel prensa que en cinco años, del 1996 al 2000, ha aumentado su producción en más de un 110%.

En cuanto al consumo, en la figura III.1.1. aparecen representados los 10 países, mas España, con mayor consumo per cápita de papel y cartón en el año 1999, expresados en kg por habitante (Aspapel, 2001).

Figura III.1.1. Países con mayor consumo per cápita de papel y cartón (Año 1999)



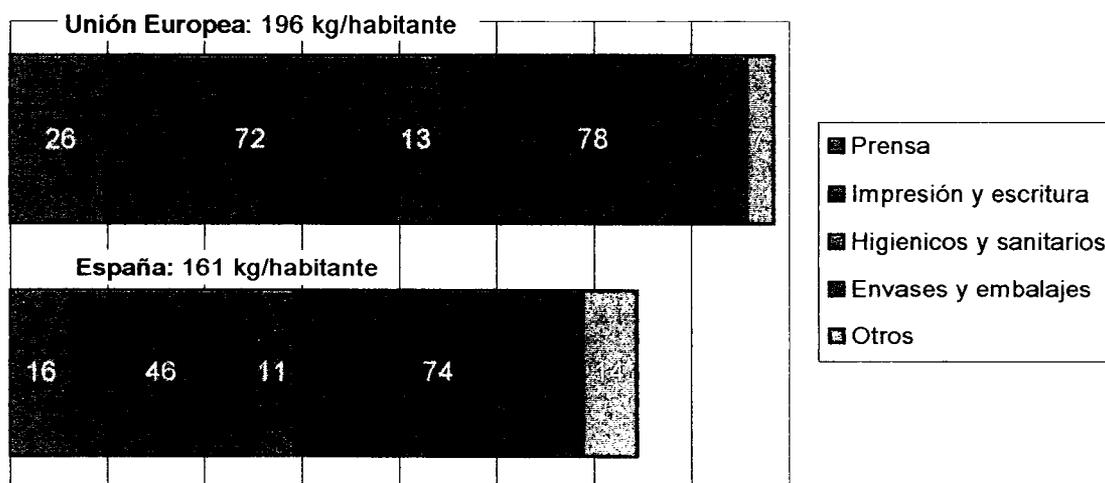
El consumo per cápita en España, de 161 kg/habitante, que equivale a un consumo total de 6,4 millones de toneladas anuales, dista mucho de países como Estados Unidos (347), Bélgica (344) o Finlandia (321). No obstante, el incremento del consumo en España es de los mayores entre los países desarrollados, habiéndose

aumentado en el plazo de 5 años, del 1996 al 2000, de 131 a 171 kg/habitante lo que supone un aumento del 30,5%. Las previsiones vaticinan que este incremento en el consumo se mantenga en los próximos años (FAO, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001b, 2002).

En este apartado de consumo per cápita de papel, España ocupa la 21ª posición dentro del contexto mundial. Dentro de la Unión Europea se sitúa por debajo del consumo medio, establecido en 196 kg/habitante, presentando consumos similares, aunque algo inferiores, a otros países mediterráneos como Francia e Italia, (180 y 179 kg/habitante, respectivamente). Por detrás de España sólo se sitúan Irlanda, Portugal y Grecia, este última con el valor más bajo de toda la Unión Europea, 86 kg/habitante.

Por tipos de papel consumido las mayores diferencias entre España y el resto de países de la Unión Europea se producen en el papel de impresión y escritura y en el papel prensa, presentando valores bastante similares en cartón (envases y embalajes) y papel sanitario e higiénico. El reparto del consumo per cápita entre los diferentes tipos de papel, tanto de España como del global de la Unión Europea se representa en la figura III.1.2. (Aspapel, 2001).

Figura III.1.2. Distribución del consumo per cápita por tipos de papel (en kg/habitante)



Pese a los notables incrementos de producción, España presenta un importante déficit comercial en productos de papel y cartón. En el año 2000 las importaciones de estos productos alcanzaron 3,53 millones de toneladas, con un valor

total de 2.541 millones de euros, mientras las exportaciones fueron de 1,47 millones de toneladas, con un valor de 1.201 millones de euros.

Las importaciones de papel y cartón realizadas por España proceden, principalmente, de estados de la Unión Europea, de donde proceden el 84,2%, casi 3 millones de toneladas, de dichas importaciones, destacando Finlandia (25,0%), Francia (17,2%), Alemania (10,6%), Suecia (8,5%) y Portugal (8,0%). Fuera de la Unión Europea, destaca Estados Unidos (6,0%) y a mayor distancia Noruega (2,1%) y Canadá (1,9%). En cuanto a los tipos de papel y cartón importados destaca el papel para impresión y escritura, tanto estucado como no estucado, que supone el 45,6% del total, unas 1,61 millones de toneladas, con un valor total de 1.352 millones de euros.

Las exportaciones españolas de papel y cartón van también dirigidas, principalmente, a países de la Unión Europea, adonde se destinan el 74,1% del total de dichas exportaciones, con un volumen de 1,09 millones de toneladas. Por países destacan, Francia (25,9%), Portugal (19,8%), Italia (8,6%) y Reino Unido (7,7%). Mencionar que solamente con tres países de la Unión Europea, Reino Unido, Grecia y Portugal, España presenta un saldo positivo en el comercio de productos de papel y cartón (SGCOMEX, 1999).

De todo lo anterior se concluye que, aunque la producción de papel y cartón en España está experimentando considerables incrementos en los últimos años, hoy en día existe un notable desfase entre la producción y el consumo interno. Ello puede permitir unas buenas expectativas de crecimiento del sector a corto y medio plazo.

III.1.2. Producción de pasta celulósica

III.1.2.1. Producción mundial

El aumento de producción mundial de papel y cartón en los últimos tiempos ha llevado aparejado un notable incremento en la producción de pasta celulósica. Bien es verdad que dicho incremento ha sido algo menor que el de la producción de papel y cartón, ya que en la última década en muchos países ha ido aumentando también la tasa de utilización de papel recuperado, lo que ha permitido que los nuevos consumos hayan sido paliados en parte con el papel reciclado. Aun así, la producción mundial de pasta celulósica para papel ha pasado de casi 169 millones de toneladas en el año 1996, a 187 millones en el año 2000. En la tabla III.1.2 se detallan las cantidades de pasta celulósica elaboradas por los países con mayor producción a escala mundial (FAO, 2001a).

Tabla III.1.2. Países con mayor producción de pasta celulósica para la elaboración de papel y cartón (Años 1996 y 2000)

<i>Producción Pasta Celulósica</i>	Miles de toneladas		Incremento 2000/1996	% sobre total 2000
	1996	2000		
1 Estados Unidos	58.468	57.178	-2,2%	30,5%
2 Canadá	24.403	26.495	8,6%	14,1%
3 China	14.301	17.961	25,6%	9,6%
4 Finlandia	9.693	11.919	23,0%	6,4%
5 Suecia	9.847	11.903	20,9%	6,3%
6 Japón	11.065	11.319	2,3%	6,0%
7 Brasil	6.225	7.341	17,9%	3,9%
8 Rusia	3.740	5.752	53,8%	3,1%
9 Indonesia	2.561	3.726	45,5%	2,0%
10 India	1.870	2.603	39,2%	1,4%
11 Chile	2.146	2.592	20,8%	1,4%
12 Australia	961	2.590	169,5%	1,4%
13 Francia	2.517	2.582	2,6%	1,4%
14 Noruega	2.270	2.435	7,3%	1,3%
15 Alemania	1.816	2.215	22,0%	1,2%
16 Portugal	1.608	1.774	10,3%	0,9%
17 España	1.462	1.762	20,6%	0,9%
Resto países	13.872	15.325	10,5%	8,2%
TOTAL MUNDIAL	168.825	187.472	11,0%	100,0%

Estados Unidos es claramente el primer productor mundial de pasta celulósica, con más del 30% de la producción, aunque su crecimiento ha sufrido ligeros retrocesos en los últimos años. Por detrás se sitúan otros países con gran tradición en la industria celulósica, como Canadá, Finlandia y Suecia. Destaca la presencia de China, en segundo lugar, gracias a los grandes incrementos de producción de pasta a partir de fibras no madereras experimentados a partir de la década de los ochenta. España se sitúa en el puesto número 17 inmediatamente posterior de nuestro vecino Portugal.

La mayor parte de la producción mundial de pasta celulósica corresponde a pastas químicas elaboradas a partir de madera. En la tabla III.1.3 se refleja el reparto de la producción mundial por tipos de pasta (FAO, 2001a).

Tabla III.1.3. Producción mundial de pasta celulósica por tipos

<i>Tipo de pasta de papel</i>	Año 2000		
	Miles de toneladas	Incremento 2000/1996	% sobre total
Pasta para Papel	187.472	11,0%	100,0%
1. Pasta de Madera	167.948	9,6%	89,6%
1.1. Mecánica	37.138	8,6%	19,8%
1.2. Semiquímica	8.201	27,0%	4,4%
1.3. Química	122.609	8,9%	65,4%
- Blanqueada	86.447	12,6%	46,1%
* Sulfato + Sosa	82.376	13,9%	43,9%
* Sulfito	4.070	-9,1%	2,2%
- Sin Blanquear	36.078	0,9%	19,2%
* Sulfato + Sosa	34.742	1,2%	18,5%
* Sulfito	1.336	-5,2%	0,7%
2. Pasta de Otras Fibras	19.524	25,1%	10,4%

Casi el 90% de las pastas celulósicas utilizadas para la elaboración proceden de madera. De estas predominan claramente las obtenidas por procesos químicos (65,4%) frente a las mecánicas (19,8%) y semiquímicas (4,4%), aunque estas últimas han experimentado un notable incremento en los últimos años. Dentro de los procesos químicos, las pastas blanqueadas después de procesos alcalinos, al sulfato y a la sosa, son las que alcanzan mayores producciones, así como también las que han experimentado mayores crecimientos. Por el contrario las pastas al sulfito van sufriendo en los últimos años un moderado pero constante descenso en su producción.

Conviene destacar, por la importancia del dato y por lo que atañe a los objetivos del presente trabajo, el importante ascenso de las pastas elaboradas a partir de materias primas no madereras. Bien es verdad que su contribución al total de la producción mundial, con un 10,4% en el año 2.000, dista mucho de la producción de pasta a partir de madera, pero los altos incrementos, del orden de más de un 5% anual, hacen pensar que su contribución irá subiendo hasta mayores niveles, hoy en día difíciles de determinar con exactitud, en los próximos años. La producción de pasta celulósica a partir de fibras no madereras es tratada con mayor detalle en el capítulo III.3.2.

III.1.2.2. Producción en España

La producción de pasta celulósica en España ha sufrido importantes crecimientos en los últimos años alcanzando incrementos anuales de casi el 5% en el periodo 1996-2000. En la tabla III.1.4 se reflejan la producción, consumo, importación y exportación experimentadas en nuestro país durante el año 2.000 (Aspapel, 2001; FAO, 2001a).

Tabla III.1.4. Producción, consumo, exportación e importación en España de pasta celulósica por tipos

Tipos de pasta celulósica	Miles de toneladas (Año 2.000)			
	Producción	Consumo	Importación	Exportación
Mecánica	114,0	93,9	19,6	39,7
Química	1.623,6	1.486,6	615,4	752,4
Semiquímica	0,0	13,0	13,0	0,0
• Sulfato blanqueada F.L.	0,0	350,5	352,1	1,6
• Sulfato blanqueada F.C.	1.408,1	855,4	197,4	750,1
• Sulfato cruda F.L.	215,5	223,7	8,2	0,0
• Sulfato cruda F.C.	0,0	0,8	0,8	0,0
• Sulfito	0,0	56,2	56,9	0,7
Otras Fibras (no madereras)	24,0	12,0	6,0	18,0
TOTAL	1.761,6	1.605,5	654,0	810,1

F.L = Fibra larga (coníferas) F.C = Fibra corta (frondosas)

Producción

La casi totalidad de la pasta celulósica que se produce en España procede de fuentes madereras, sólo 24 mil toneladas (el 1,4% del total) proceden de fibras no madereras. Respecto a los procesos de producción, destaca claramente la producción de pastas químicas a partir de madera con el 92,2% del total. Dentro de las mismas el único proceso en la actualidad aplicado en nuestro país es el proceso kraft. Otros procesos usados en el pasado han dejado de aplicarse en España, tales como el sulfito en el año 1989 y, más recientemente, los procesos semiquímicos en el año 1997.

Del total de pastas producidas por proceso kraft predominan las pastas blanqueadas de fibra corta, con casi el 80% del total, elaboradas a partir de frondosas, en España de forma casi exclusiva con distintas especies de eucalipto. Otras pastas

químicas que se producen en España son pastas sin blanquear de fibra larga, elaboradas a partir de diversas especies de pino, destacando el pino radiata.

El número de fábricas de pasta papelera existentes en España en la actualidad es de 15, ubicándose la mayoría de ellas en el norte del país (País Vasco, Galicia y Navarra), existiendo una única fábrica en Andalucía localizada en la provincia de Huelva.

La estructura del sector es variada, existiendo 4 fabricas con producciones menores de 25.000 t/año, 4 con producciones de 25.000 a 100.000 t/año, otras 4 de 100 mil a 250 mil t/año y sólo tres fabricas superan las 250.000 t/año, los dos mayores pertenecientes al Grupo ENCE (Empresa Nacional de Celulosas, S.A), ubicadas en las provincias de Pontevedra y Huelva. De la 15 fabricas existentes, 4 además poseen producción integrada de productos de papel y cartón, es decir son tanto productoras de pasta celulósica como de productos elaborados a partir de ellas.

La producción de pasta celulósica en España alcanzó en el año 2000 un valor total de casi 750 millones de euros. Mientras que el sector conjunto de pasta y papel tuvo una facturación conjunta, en el mismo año, de 3.900 millones de euros, proporcionando 17.750 empleos directos.

Por último, en referencia a la planta de Huelva, única existente en Andalucía, mencionar que la misma produce pasta celulósica blanqueada mediante proceso kraft a partir de madera de eucalipto, siendo el blanqueo realizado mediante secuencia ECF (libre de cloro elemental). Su producción en el año 1.999 alcanzó 340 mil toneladas de celulosa, lo que supone el 20% del total de la producida en España, en global el grupo ENCE produjo en ese año 858 mil toneladas (50,7%) siendo la empresa con mayor producción a escala nacional (ENCE, 2000).

Para la producción de una tonelada de pasta celulósica la planta de Huelva consume 2,8 m³ de eucalipto lo que representa un consumo total anual de 950 mil m³ de madera, de los que una parte, cada vez más creciente, son importados de países sudamericanos, principalmente Uruguay.

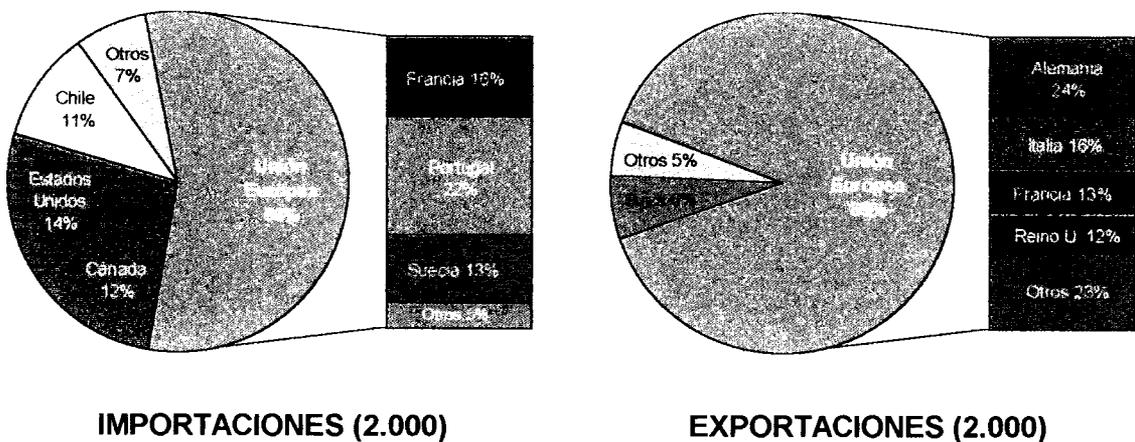
Comercio exterior

Mientras que España presenta un claro déficit comercial en productos de papel y cartón, en el sector de pastas papeleras existe un cierto superávit. En el año 2000 se exportaron 810 mil toneladas de pasta celulósica, con un valor medio de 1.153 euros/t y un valor conjunto de 574 millones de euros. Las importaciones en el mismo período

alcanzaron las 654.000 toneladas, con un valor medio y total de 1.300 euros/t y 435 millones de euros, respectivamente.

Como se ve en la figura III.1.3 gran parte del comercio exterior de pastas celulósicas realizado por España, tanto importaciones como exportaciones, se dirige a países de la Unión Europea, suponiendo el volumen de exportaciones, con 733.000 toneladas, más del doble de las importaciones, 364.000 toneladas.

Figura III.1.3. Distribución por países de las importaciones y exportaciones de pasta celulósica realizadas por España en el año 2.000.



Destacar que nuestro país presenta superávit con todos los países de la U.E. con los que vende o compra pasta celulósica, salvo con Suecia y Portugal, muy especialmente con este último.

III.2. MATERIA PRIMA PARA LA OBTENCIÓN DE PASTA CELULÓSICA

Existen diferentes maneras de definir el papel. La norma española UNE 57-003 lo define como: “una hoja constituida esencialmente por fibras celulósicas de origen natural, afieltradas y entrelazadas. Por encima de cierto gramaje (250 g/m²) o de cierta rigidez el papel se denomina cartón”. Tal como se deduce de la propia definición las propiedades del papel estarán determinadas, además del proceso elegido para su fabricación, por las características del material que lo integra, es decir las fibras celulósicas.

III.2.1. Evolución histórica de materiales utilizados en la fabricación de papel

Antes de la invención del papel existían desde la antigüedad diversos materiales utilizados como soporte para la escritura, entre los mismos cabe destacar por su importancia y difusión, el papiro y el pergamino.

La hoja de papiro ya se utilizaba 3.000 años a. de C. en Egipto. A orillas del Nilo crecía una planta muy apreciada por los egipcios: el Papiro. De esta planta se utilizaba prácticamente todo. Su raíz servía como combustible, su médula como alimento y su tallo como antorcha o como un ligero soporte para la escritura. El papiro estaba compuesto por láminas del tallo que eran extraídas, rajadas, desplegadas y aplanadas con grandes martillos, entrelazadas, pegadas y secadas. Pero para la elaboración del papiro no solo se empleaba esta planta, sino también la capa más interior de varias plantas leñosas como las moreras o las higueras. A pesar de su fragilidad millares de documentos escritos en papiro han llegado hasta nuestros días (Tábara, 2002).

El pergamino es un material transparente u opaco que comenzó a utilizarse para la escritura en la Antigua Asia Menor y más concretamente en la ciudad de Pérgamo, famosa entre otras cosas porque su Biblioteca llegó a contar con más de 200.000 ejemplares hacia el año 300 a. de C. Se fabricaba con piel seca y curtida de corderos, cabras, cerdos y asnos. El proceso de elaboración es laborioso y repetitivo hasta llegar a conseguir una fina, uniforme y resistente superficie que es secada al sol sobre un bastidor. En la actualidad se siguen utilizando los mismos procesos que en la antigüedad pero de forma industrializada. Hoy en día el pergamino blanco se utiliza para la construcción de instrumentos musicales de percusión (cajas, tambores,

timbales, etc.) y el pergamino traslúcido tiene su principal aplicación en las pantallas de lámparas. Además sigue utilizándose para encuadernaciones y ediciones de lujo.

Es en el siglo II a. de C. cuando aparece en China el papel de fibra vegetal, antecesor del utilizado actualmente. Según todos los indicios su inventor fue el Ministro de Agricultura Chino Tsai-Lun hacia el año 105 d. de C. En su composición entraban fibras de bambú, de corteza de madera, de cáñamo y otros vegetales que, previo blanqueo por cocción en alguna lejía, se maceraban en agua, siendo luego vertidas en un cedazo de filamentos de bambú delgados como hilos. Sobre estos cedazos se formaban unas hojas que, una vez secadas al sol o al calor de una estufa, se pulían con una piedra suave, dando un papel ligero, blanco, liso y resistente, muy apto para su uso como soporte de la escritura.

En el siglo VII unos monjes coreanos enviados a China por el rey de Corea aprendieron el arte de la fabricación de papel y diseminaron su invento por Corea y por el Japón. Hacia el Oeste, en el siglo VIII, concretamente en el año 751, y a través de unos artesanos papeleros chinos que llegaron a Samarkanda como prisioneros de guerra, se inicia en dicha ciudad la fabricación de papel (Gayoso, 1994).

Hacia el año 795 se instaló en Bagdad, por entonces centro de la cultura árabe, una fábrica de papel y la industria floreció en la ciudad hasta el siglo XV. En Damasco, en el siglo X, se fabricaba la llamada Carta Damascena, un tipo de papel elaborado a partir de cáñamo, que era exportado hacia Occidente.

La fabricación del papel se extendió a lo largo de la costa del norte de África llegando a Europa por la Península Ibérica y, sobre el año 1150, ya existía en Xátiva una fábrica de papel montada por los árabes. Los fabricantes de Xátiva producían papel de algodón en el siglo XI. También Toledo tuvo una fábrica importante de papel, donde era fabricado el "papel toledano" (Tábara, 2002).

Mencionar que el más antiguo papel occidental que se conoce se conserva en el Archivo del Monasterio de Santo Domingo de Silos, en la provincia de Burgos. Se trata del Breviario y Misal Mozárabe, códice de pergamino y papel escrito en minúscula visigótica que cuenta con 38 páginas o folios de papel bastante bien conservados. No está determinada con total exactitud la fecha en que fue realizado, pero con seguridad fue anterior al año 1036, fecha en que quedó abolida la liturgia en él contenida. El material con el cual se elaboraron las hojas de papel del Códice fue lino, no estando claro el lugar donde el mismo fue fabricado (Gayoso, 1994).

A finales del siglo XVI, se inventa en Holanda la “pila holandesa” que permitía deshacer los trapos hasta un estado fibroso. Esta máquina se ha seguido utilizando hasta nuestros días, con cambios sucesivos pero no modificando la idea básica (Sierra y López, 1986).

Pero el auténtico espaldarazo a la industria de fabricación de papel llega con la invención de la máquina de fabricar papel continuo, hecho conseguido en Francia, en 1798, por Nicholas L. Robert y con la utilización de la pasta de madera (Robert, 2002).

El primer proceso para obtener pasta celulósica a partir de la madera se desarrolló en 1840 en Alemania, obteniéndose una pasta mecánica por molienda de la madera. Posteriormente, en 1869, se modificó el proceso introduciendo un tratamiento previo de la madera con vapor de agua. Con la intención de mejorar las características de la pasta mecánica, que ofrecía poca resistencia física y se coloreaba por acción de la luz solar, se desarrollaron los procesos químicos de obtención de pasta celulósica.

A principios del siglo XIX, en Inglaterra, se obtienen pastas a partir de paja de cereales mediante disoluciones de sosa y sulfuro, y en 1853, se patenta el proceso de cocción con sosa a presión superior a la atmosférica. Para evitar la adición continua de carbonato sódico, lo que encarecía el proceso, éste se modificó, en 1879, introduciéndose directamente sulfato sódico en la etapa de recuperación de reactivos, observándose una notable mejoría en la calidad de la pasta obtenida, motivada por la presencia de sulfuro sódico en el licor de cocción. Dada la gran resistencia mecánica que ofrece el papel procedente de estas pastas, el proceso se denominó kraft (fuerte en idioma alemán) (Libby, 1997).

Posteriormente, se han desarrollado una serie de procesos semiquímicos tales como la sosa en frío, sulfito ácido, bisulfito y sulfito neutro, y otros más recientes como los procesos organosolv, que utilizan disolventes orgánicos como alcoholes, ácido acético, aminas, cetonas, etc. (Jiménez y Maestre, 1997; Rodríguez *et al.*, 1996).

En la actualidad cerca del 90% de las pastas celulósicas que se producen en el mundo proceden de la madera de especies de crecimiento rápido. Tan sólo el 10% restante procede de otras fibras alternativas denominadas genéricamente como no madereras. A continuación realiza una revisión de las diferentes fuentes de materia prima que son utilizadas actualmente en la industria pastero papelera. Esta revisión va a ser más exhaustiva en el caso de las materias primas alternativas a la madera, tratada en el capítulo III.2.3, en donde se encuadrarían los residuos de poda de encina, material objeto de estudio en el presente trabajo.

III.2.2. Materias primas madereras.

En el año 2.000 se produjeron en todo el mundo 168 millones de toneladas de pasta para papel y cartón. Para producir esta cantidad de pasta celulósica fueron necesarios unos 475 millones de m³ de madera, de los cuales un 58% procedieron de especies de coníferas y el 42% restante, unos 200 millones de m³ de diferentes especies de frondosas (FAO, 2001a).

La madera de coníferas, denominada comúnmente softwood (“madera blanda”) en el sector de la pasta celulósica, posee una fibra larga (2,5 a 4,5 mm) con buenas resistencias y procede principalmente de diferentes especies de pinos cuyas mayores superficies destinadas a la producción de papel se encuentran en países norteamericanos (EE.UU. y Canadá) y escandinavos. Las frondosas, hardwood (“madera dura”), poseen en cambio una fibra corta (de 0,7 a 1,8 mm) que en general producen pasta celulósica con menor resistencia que las obtenidas a partir de coníferas (Papelnat, 2002).

La madera utilizada para la producción de pasta celulósica tradicionalmente se divide, en función de su clase y procedencia, en los siguientes tipos (Hamberg, 1997):

- Coníferas de la zona norte (“Northern Softwood”). Son diferentes especies de pinos presentes en bosques de diferentes países, principalmente de la zona de Canadá y Escandinavia. De ellos se obtiene celulosa NBSKP (“Northern Bleached Softwood Kraft Pulp”) con muy buenas características de resistencia, debido a la longitud de las fibras que la constituyen, siendo valorada en el mercado con un mayor precio. El 34% de las cortas realizadas para la producción de pasta celulósica corresponde a estas especies.
- Coníferas de la zona sur (“Southern Softwood”). Son plantaciones de pinos de crecimiento rápido localizadas predominantemente en el sur de Estados Unidos y norte de Argentina que proporcionan celulosa de calidad inferior a la de las coníferas de la zona norte. El 15% de las cortas realizadas para la producción de pasta celulósica corresponde a estas especies.
- Pino radiata: Este pino a efectos de producción de pasta celulósica suele ser tratado de forma separada al resto de coníferas. Su madera proporciona una pasta de calidad intermedia entre las dos anteriores. Su producción se obtiene de plantaciones realizadas en las últimas décadas en países como Chile y Nueva Zelanda que representan el 4% de las cortas totales de especies madereras para

la obtención de papel. En España también ha sido introducida, siendo utilizada, aunque menos que el eucalipto, para la obtención de celulosa.

- Fronosas de la zona norte ("Northern Hardwood"). Son especies de frondosas existentes mayoritariamente en Suecia y Finlandia. Destaca especialmente el abedul (birch). El 12% de las cortas para producir pasta celulósica proviene de estas especies.
- Fronosas de la zona sur ("Southern Hardwood"). Son especies de frondosas procedentes en su mayoría del Sur de Estados Unidos y México. El 10% del total de madera utilizada en el mundo para elaborar pasta celulósica procede de las mismas.
- Eucalipto: Esta especie, originaria de Oceanía, es hoy en día plantada en diversos países. El principal destino de sus cortas es la producción de pasta celulósica, alcanzando el 18% del total de la materia prima maderera utilizada en el mundo para dicho fin. Los países actualmente con mayor producción de madera de eucalipto son: Brasil, Chile, Uruguay, Australia, Nueva Zelanda, Portugal y España.
- Otros tipos de madera: Suponen el 9% del total de madera utilizada en el mundo para la producción de pasta. Tiene diversas procedencias, incluyéndose en este grupo tanto especies de coníferas procedentes de diversos países, como Japón, Corea y Este de Europa, como frondosas existentes en países tropicales como Indonesia.

III.2.2.1. Consumo de madera en España

En España la producción de pasta celulósica alcanzó, en el año 2.000, 1,76 millones de toneladas, siendo la materia prima utilizada, de forma casi exclusiva, la procedente de madera de diferentes especies. En la tabla III.2.1. se reflejan los datos de consumo de madera para pasta celulósica habidos en España durante el año 2000 (Aspapel, 2001).

Como se observa en la tabla el consumo de madera en España para la producción de pasta celulósica está próximo a los 5,6 millones de m³ s.c. Esto supone un 38% del total de la madera utilizada para todos los usos. Del conjunto de la madera que se consume para la obtención de pasta celulósica, más de $\frac{3}{4}$ partes, un 76%, procede de especies de frondosas, parte de las cuales procede de importaciones realizadas de terceros países. El 24% restante corresponde a especies de coníferas, fundamentalmente procedente de madera nacional.

Tabla III.2.1. Consumo de madera para pasta celulósica en España

Consumo de madera (m ³ s.c. x 1000)	Año 2.000	Consumo de madera (m ³ s.c. x 1000)	Año 2.000
<i>Consumo madera para pastas celulósicas</i>		Total general	5.565
+ Consumo frondosas	4.249	• Madera Importación	1.482
• Madera Importación	1.351	• Madera Nacional	4.083
• Madera Nacional	2.898	<i>Consumo madera para todos los usos</i>	
+ Consumo coníferas	1.316	14.810	
• Madera Importación	131	* s.c = sin corteza	
• Madera Nacional	1.185		

Por especies, dentro de las frondosas, la madera se obtiene de forma casi exclusiva de diversas especies de eucaliptos. Entre las coníferas destaca la producción de pasta celulósica a partir de *Pinus radiata* y en menor medida de *Pinus pinaster*.

En el caso del eucalipto, claramente la primera fuente de fibra para pasta celulósica en nuestro país, cabe distinguir dos especies principales: *Eucalyptus globulus*, de implantación tradicional en Galicia, Asturias y Santander y *E. camaldulensis* que se plantó en el sudoeste de España, principalmente en Huelva y Sevilla. El segundo está siendo sustituido a fuerte ritmo por el primero, claramente mayoritario en la actualidad.

Hoy por hoy, las masas de eucaliptar ocupan unas 540.000 ha de superficie equivalente en nuestro país, produciendo anualmente más de 3,5 millones de m³ de madera. Del total de esta superficie, casi 250.000 ha se sitúan en el norte, en masas puras o en mezcla con *Pinus pinaster* llegando a producir 3 millones de m³ anuales, lo que representa más del 80% del total nacional. Galicia por si sola produce más de las 2/3 partes del volumen global de madera de eucalipto (Ministerio de Medio Ambiente, 1997; Ministerio de Agricultura, 2000).

En el Sur el eucalipto ocupa una superficie cercana a las 300.000 ha pero produce tan sólo alrededor de 500.000 m³/año.

Tal y como se desprende de los datos de producción, los crecimientos presentan una clara diferencia entre las zonas norte y sur peninsular. En el norte, con mayor humedad y temperaturas más suaves, el eucalipto alcanza crecimientos medios anuales de 20 a 25 m³/ha.año, de forma que, aplicando turnos de corta de 15 a 20

años, se obtienen de 400 a 500 m³ de madera por hectárea. En el sur los crecimientos rara vez superan los 10 m³/ha.año, siendo los más normales de 4 a 6 m³/ha.año. Aplicando turnos normales de 10 a 12 años se consigue en cada corta de 40 a 60 m³/ha (Tolosana *et al.*, 2000).

III.2.3. Materias primas no madereras

La producción papelera absorbe una parte voluminosa y creciente de la explotación maderera mundial. En 1983, alrededor del 35% de la producción comercial de madera en todo el mundo se destinó a fabricar papel o productos análogos, y las proyecciones anuncian un crecimiento del 50% en el año 2010. En los Estados Unidos, por ejemplo, el 27 % de las cortas de madera de 1996 se destinó a la producción nacional de pasta celulósica. En este país la presión ecologista para la reducción de las cortas de madera podría impulsar un fuerte desarrollo de materias primas no convencionales en la fabricación de pasta y papel (Mall y Upadhyay, 1989; Smook, 1992).

En España, la principal materia prima para la industria celulósica es el eucalipto. Hoy en día la opinión pública y, particularmente, las corrientes ecologistas, cuestionan la continuidad de las plantaciones con especies de crecimiento rápido. Todo ello, junto a otros factores, ha llevado a la disminución de la superficie ocupada por masas de eucalipto y, consecuentemente, la menor producción de madera de esta especie. Este problema actualmente se está subsanando con el espectacular incremento de las importaciones de madera procedente de países sudamericanos.

Frente a este panorama, una alternativa posible está en el incremento de producción de pasta celulósica a partir de materiales no convencionales, entendiendo como tales aquellos diferentes de la madera procedente de la corta de árboles.

Dentro de estas fuentes no convencionales se incluyen las materias primas no leñosas, tanto procedentes de plantas silvestres como de plantaciones, así como los residuos generados en labores agrícolas y forestales.

III.2.3.1. Situación actual

En la actualidad, las fibras no leñosas o no convencionales representan solo una pequeña parte de la materia prima suministrada para la fabricación de papel y cartón a escala mundial. En algunos países, sin embargo, estas fibras se utilizan ampliamente, llegando a representar importantes porcentajes respecto a su producción total de pasta celulósica.

La tabla III.2.2. refleja la producción actual de fibras no leñosas en la industria papelera mundial (FAO, 2001a).

Tabla III.2.2. Producción de pasta celulósica a partir de fibras no leñosas y su porcentaje respecto al total de producción de pasta

<i>Pulpa de Otras Fibras Producción</i>	1980		1990		2000	
	Producción (x 1.000 t)	% de prod. total	Producción (x 1.000 t)	% de prod. total	Producción (x 1.000 t)	% de prod. total
China	3.466	72,1	11.489	84,8	14.276	79,4
India	500	50,9	921	48,2	1.268	44,4
EE.UU.	750	1,6	353	0,6	245	0,4
México	230	34,0	254	32,7	203	29,3
Australia	5	0,7	12	1,1	190	15,8
Italia	285	29,3	96	13,4	165	27,5
Colombia	84	40,6	97	36,5	152	42,0
Brasil	134	4,2	146	3,3	104	1,4
Argentina	45	12,7	117	16,2	101	15,2
Indonesia	31	40,3	84	10,7	100	2,7
Pakistan	56	100,0	183	100,0	87	77,7
Tailandia	37	100,0	44	100,0	80	9,5
Vietnam	5	33,3	47	69,6	74	55,6
Turquía	64	18,4	87	20,7	66	17,8
Egipto	91	100,0	80	100,0	60	100,0
Otros países	1.465	1,9	1.268	1,3	1.880	1,8
TOTAL MUNDIAL	7.250	5,4	15.278	9,0	19.524	10,4

Las regiones que más recursos disponen para obtener pasta celulósica a partir de materiales no leñosos son las de Asia y el Pacífico. En particular, China y la India van a la cabeza, por volumen, en la utilización de plantas no leñosas para fabricar papel. En América del Norte, América Latina, Europa y África, el uso de fibras no leñosas ha sido relativamente limitado.

Según estudios realizados por la FAO, (Pande, 1998) es previsible que en los próximos años se siga produciendo un incremento en el consumo mundial de pasta de papel procedente de especies no madereras. De acuerdo con el estudio de la FAO en el año 2.010 podría alcanzarse un máximo de un 19,8% sobre la producción total de pasta de papel, aunque las proyecciones más realistas se sitúan entre el 12 y el 15% de la capacidad mundial de producción de pasta.

A continuación se realiza una revisión de las materias primas, diferentes de la madera, que son utilizadas en la actualidad para la producción de pasta papelera. También se recogen algunos materiales que, aunque hoy por hoy no son utilizados comercialmente, están siendo ensayados por diversos grupos de investigación para su posible uso futuro dentro de la industria papelera.

III.2.3.2. Clasificación de las materias primas no leñosas.

Dentro de las fibras de las plantas no leñosas, se puedan diferenciar tres grandes grupos, en función de su procedencia y disponibilidad.

1. Residuos agrícolas y de las industrias agroalimentarias. Dentro de estos podríamos incluir la paja de diferentes cereales y del arroz y el bagazo procedente de la caña de azúcar.
2. Plantas de naturaleza silvestre como el bambú, diferentes tipos de caña, esparto, etc.
3. Plantas procedentes de plantaciones. Entre estas se podrían citar yute, cáñamo, kenaf, lino...

Existen además diversos tipos de plantas sobre los que se está estudiando su posible viabilidad de cara a la fabricación de pasta celulósica. Son principalmente especies de gramíneas con altos rendimientos en plantaciones intensivas.

III.2.3.3. Características generales de las fibras no leñosas

Algunas de las fibras no leñosas tienen elevados rendimientos por hectárea. En la tabla III.2.3. se reflejan los rendimientos de algunas de estas especies así como los de especies madereras utilizadas tradicionalmente para la obtención de pasta celulósica. Se puede observar, que por ejemplo el kenaf presenta un rendimiento de casi el doble que el de las maderas blandas (coníferas) de crecimiento rápido (Pierce, 1991).

En algunas especies estos rendimientos pueden ser superados, caso de tratarse de plantaciones y aplicarse técnicas de cultivo intensivo adecuadas.

Tabla III.2.3. Rendimiento medio anual de diversas materias primas para la fabricación de papel.

Materia prima	Rendimiento en materia seca (t/año/ha)	Rendimiento en pasta (t/año/ha)
Madera blanda escandinava	1,5	0,7
Madera blanda de crecimiento rápido	8,6	4,0
Madera blanda de zona templada	3,4	1,7
Madera dura de crecimiento rápido	15,0	7,4
Paja de trigo	4,0	1,9
Paja de arroz	3,0	1,2
Bagazo de caña de azúcar	9,0	4,2
Bambú	4,0	1,6
Kenaf	15,0	6,5
Cáñamo	15,0	6,7
Hierba elefante (<i>Miscanthus sinensis</i> And.)	12,0	5,7
<i>Phalaris arundinacea</i> L.	8,0	4,0

Las plantas no leñosas tienen menor cantidad de lignina que las maderas, por lo que suele ser más fácil deslignificarlas. En cuanto al tamaño de sus fibras, en la tabla III.2.4. se mencionan las dimensiones de las fibras de diferentes especies de plantas no leñosas, comparándolas con las de algunas especies de madera (Atchison y McGovern, 1993).

Los datos muestran la gran variabilidad de las características de estas fibras. Muchas de ellas son similares a las fibras cortas de maderas duras, mientras que otras son tan largas que es conveniente acortarlas para que sirvan mejor para producir papel. En general, el diámetro de las fibras no leñosas es pequeño, siendo la textura de la pasta resultante menos basta. Las dimensiones de la fibra dan una idea de su buena utilidad potencial para la fabricación de pasta y papel. De hecho, desde el punto de vista técnico, puede producirse cualquier calidad de papel utilizando una combinación adecuada de fibras vegetales no leñosas.

Tabla III.2.4. Dimensiones de las fibras de plantas no leñosas

Fibras no leñosas	Longitud media (mm)	Diámetro medio (micras)
Abacá (cáñamo de Manila)	6,0	24
Bagazo de caña de azúcar (desmedulado)	1,0-1,5	20
Bambú	2,7-4,0	15
Tallos de maíz y de sorgo (desmedulado)	1,0-1,5	20
Fibra de algodón	25	20
Tallos de algodón	0,6-0,8	20-30
Crotalario (cáñamo sun)	3,7	25
Esparto	1,5	12
Paja de lino	30	20
Cáñamo	20	22
Yute	2,5	20
Fibra blanda de kenaf	2,6	20
Fibra medular de kenaf	0,6	30
Carrizo	1,0-1,8	10-20
Paja de arroz	0,5-1,0	8-10
Cardo (Gominho <i>et al.</i> ,2001)	1,3	19
Sisal	3,0	20
Paja de trigo	1,1	15
Fibras madereras		
Coníferas de zona templada	2,7-4,6	32-43
Maderas duras de zona templada	0,7-1,6	20-40
Maderas duras tropicales diversas	0,7-3,0	20-40
Eucalipto	0,7-1,3	20-30

III.2.3.4. Especies

Paja de distintas especies.

Históricamente, la paja de cereales es el material más antiguo utilizado para la producción de papel. Fue en el siglo II cuando los chinos empezaron la elaboración de papel a partir de este material. La paja continuó siendo la fuente más importante para la obtención de pasta celulósica, hasta que a principios de los años veinte se estableció, de forma general, la industria de producción de pasta a partir de madera.

La producción de pasta celulósica a partir de paja de cereales empezó a disminuir cuando la recolección de paja, su transporte y almacenaje se hacía más difícil motivado por el incremento de los costes de mano de obra y los cambios en los métodos para su cosecha (Misra, 1990).

En la actualidad continua siendo la fibra no leñosa más utilizada, totalizando el 46 % de la producción total de las materias primas no leñosas (Pande, 1998). Los principales productores de pasta de paja son fundamentalmente países en desarrollo tales como China, India, Egipto, Argentina, Indonesia, Turquía, Pakistán y México. También, en algunos países europeos, se produce pasta celulósica a partir de paja de cereales. Entre los mismos cabe citar: Bulgaria, Dinamarca, España, Grecia, Hungría, Italia y Rumania. De entre todos estos países la mayor capacidad de producción de pasta celulósica a partir de paja de cereales corresponde a China. En este país, en el año 1998, el 40% del total de centros dedicados a la fabricación de pasta y papel utilizan la paja de trigo como materia prima (Xin, 1998).

La paja utilizada como materia prima en las fábricas de pasta celulósica procede de diferentes especies, la mayoría de ellas son cereales, tales como trigo, centeno y avena. También, principalmente en la India, se aprovecha la paja procedente de la planta de arroz. En estudios de obtención de pasta celulósica a partir de diferentes tipos de residuos agrícolas: podas de olivo, paja de cereales, tallos de girasol y de algodón, sarmientos de vid..., se llega a la conclusión de que la paja de cereales es el residuo agrícola más adecuado para la fabricación de papel (Jiménez *et al.*, 1996).

En cuanto a la composición química de la paja, hay que mencionar que, de forma general, posee un bajo contenido de celulosa mientras que el contenido de holocelulosa es aproximadamente similar al de la madera. Presenta un bajo porcentaje de lignina (del 15,7 al 17% en el caso de la paja de trigo), siendo el contenido de

ceniza siempre más alto que el de la madera (Antongiovanni y Sargentini, 1991). Por especies, las más aptas para la producción de pasta son las de trigo y centeno.

Los procesos utilizados para la obtención de pasta celulósica a partir de la paja son variados. La paja se transforma en pasta mediante procesos mecánicos, mecanoquímicos; así como procesos semiquímicos y químicos, tales como al sulfito neutro, sosa y sulfato. Las mejores propiedades de resistencia se consiguen con el proceso a la sosa, seguido del proceso al sulfito y del sulfito neutro.

En los procesos alcalinos, tales como a la sosa o al sulfato, se utiliza del 5 al 6% de álcali activo en el caso de producir pasta cruda que vaya a ser destinada para la producción de cartón y papeles para envolver. Las pastas que posteriormente van a ser blanqueadas se producen con el 12 al 14% de álcali activo. La relación líquido/sólido varía entre 3 y 4:1 y la temperatura de cocción está en el margen de 160 a 170 ° C, siendo el tiempo total de cocción dentro del digestor de 14 a 18 minutos.

En la tabla III.2.5. se muestran los resultados de las propiedades de pasta de paja de trigo, tanto cruda como blanqueada, obtenida mediante proceso a la sosa con antraquinona (McKean y Jacobs, 1997).

Tabla III.2.5. Propiedades de la pasta obtenida a partir de paja de trigo mediante proceso a la sosa con antraquinona

Propiedades	Pastas NaOH-AQ		
	Sin blanquear		Blanqueada
Número kappa	16	16	
PFI (rev.)	400	1000	400
CSF (ml)	320	240	270
Gramaje (g/m ²)	63,3	66,2	64,9
Densidad aparente (g/cm ³)	0,62	0,71	0,79
Índice de tracción (N m/g)	86,7	82,0	62,5
Índice de desgarro (mN m ² /g)	5,79	5,55	7,87
Blancura	24,3	27,2	76,9

En la actualidad, al igual que en materias primas madereras, se están estudiando diferentes métodos de obtención de pasta celulósica a partir de paja de cereales mediante la utilización de disolventes orgánicos. Estos procesos, conocidos como organosolv, tienen, entre otras ventajas, su buen aprovechamiento de las

materias primas, consiguiéndose altos rendimientos en pasta, y su nulo poder contaminante (Jiménez y Maestre, 1997).

Dentro de los procesos organosolv realizados con paja de cereales destacan los ensayos realizados con paja de trigo (*Triticum aestivum* L.). Los disolventes orgánicos utilizados con este material para realizar la deslignificación han sido varios: etanol (Lachenal *et al.*, 1983; Papatheophanuns *et al.*, 1995; Guha *et al.*, 1987; Jiménez *et al.*, 2002); metanol (Lachenal *et al.*, 1983); acetona (Jiménez *et al.*, 2001); entre otros.

En la tabla III.2.6 se recogen los resultados obtenidos en algunos de los estudios anteriormente citados de obtención de pasta celulósica a partir de paja de trigo mediante procesos organosolv.

Tabla III.2.6. Propiedades de las pastas y hojas de papel obtenidas mediante procesos organosolv a partir de paja de trigo.

Materia prima: paja de trigo	Disolvente orgánico utilizado		
	Etanol-acetona	Etanol	Acetona
<i>Variables de cocción (Rangos de operación)</i>			
Concentración disolvente (%)	35-75	40-80	40-80
Temperatura (°C)	140-180	140-180	140-180
Tiempo (min)	60-120	60-120	60-120
<i>Valores máximos obtenidos en propiedades de pastas y hojas de papel</i>			
Rendimiento (%)	78,2	78,9	81,6
Grado de refino (°SR)	15,2	35,5	
Longitud de rotura (m)	5265	3550	3456
Alargamiento (%)	1,94	1,42	1,42
Índice de estallido (kN/g)	2,53	1,62	1,36
Índice de desgarro (mN m ² /g)	4,26	4,77	3,86
Blancura		30,5	30,4

Bagazo de caña de azúcar.

El bagazo es el residuo que queda de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) después de ser exprimida y sometida al proceso de extracción del azúcar.

La caña de azúcar crece en climas tropicales y subtropicales. Pertenece a la familia de las gramíneas, siendo originaria de la India desde donde se extendió su cultivo a Arabia, Egipto y otras zonas de África Oriental. Más tardíamente, a principios

del siglo XVI, fue llevada a Sudamérica y Centroamérica por los colonos procedentes de España.

En la actualidad las áreas geográficas con mayor superficie de caña de azúcar son Asia y Latinoamérica, siendo los países con mayor producción, India, China, Cuba, y los estados centroamericanos. En 1995 la producción mundial de caña de azúcar se situó en 705 millones de toneladas, de las que se obtuvieron algo más de 210 millones de t de bagazo, de éstos, 45 millones correspondieron a India, primer productor mundial de caña de azúcar (Sharma, 1999).

La producción de pasta celulósica a partir de bagazo alcanzó, en 1998, casi 3,7 millones de toneladas, producidas en 90 fabricas: 67 en países de Asia y Oceanía, 17 en Latinoamérica y 4 en África. Esta producción representa el 2,5% del total mundial de pasta producida y el 18,2% de la pasta obtenida con fibras no madereras. Se estima que la producción se verá incrementada en los próximos años, principalmente en países del sudeste asiático. Las previsiones estiman que para el año 2010 se alcancen producciones de pasta celulósica a partir de bagazo de 1,76 millones de toneladas en China, un 70% más que en la actualidad, y 0,49 millones en India, lo que representaría casi doblar su producción actual (Zhaohua *et al.*, 1998; Ganapathy, 1997; Sharma, 1999).

Para la utilización del bagazo como materia prima en la obtención de pasta celulósica es conveniente, al igual que ocurre con otras especies no leñosas, realizar previamente un desmedulado. De esta manera se consigue mejorar la blancura y resistencia de la pasta, así como un importante ahorro de productos químicos durante la cocción.

Los procesos de obtención de pasta a partir del bagazo son variados, así como también los tipos de papel y cartón elaborados con las mismas: papel de envolver, papel estucado, papel satinado, bolsas de papel o cartón multicapa, cartón ondulado y liso, papel prensa, de escritura y de impresión (Fernández-Rodríguez, 1996). Los métodos de obtención de pasta más empleados a escala industrial son los procesos alcalinos (a la sosa y al sulfato) con bajos tiempos de cocción. En el proceso a la sosa se emplea un sistema de digestión continuo con tiempo de cocción de 10 a 12 minutos; temperatura de 165 a 170 °C; relación líquido/sólido de 3,5 y concentración de hidróxido sódico del 12%. En estas condiciones se obtiene un rendimiento en pasta bruta del 50 al 52% y un número de permanganato de 9,5 a 10.

En la tabla III.2.7 se detallan las propiedades físicas de las pastas celulósicas, tanto crudas como blanqueadas, obtenidas mediante el proceso de pasteado a la sosa de bagazo de caña de azúcar (Misra, 1974).

Tabla III.2.7. Propiedades de la pasta celulósica obtenida a partir de bagazo mediante proceso a la sosa.

	Cruda	Blanqueada
Número kappa	8,2	
Ceniza (%)	1,0	0,3
Solubilidad en NaOH al 1%	5,4	5,6
Gramaje (g/m ²)	77,6	78,8
Longitud de rotura (km)	7,9	7,0
Índice de desgarro (mN m ² /g)	5,1	5,0
Índice de estallido (kPa m ² /g)	5,2	4,6
Blancura	47,5	85,5
Rendimiento (%)	49,0	45,6

Tanto en el proceso kraft como a la sosa se han realizado ensayos añadiendo pequeñas cantidades de antraquinona (AQ), del 0,05 al 0,15% de peso sobre materia seca. Los rendimientos en pasta en el proceso a la sosa-AQ, con un 0,05% de AQ, aumentaron un 2,5% respecto al pasteado a la sosa sin AQ, llegando a un aumento del 4,5% si se añadía un 0,15% de AQ. En las pastas obtenidas por proceso kraft-AQ los aumentos de rendimiento fueron menos significativos (Das *et al.*, 1990; Nada *et al.*, 1998b).

También se producen pastas mediante procesos termomecánicos, químico mecánicos y semiquímicos, con vistas a la producción de pastas con altos rendimientos en pulpa (Hunsigi y Ganapathy, 1991). Dentro de estos mencionar el proceso al sulfito neutro (NSCC) utilizado para la producción de pasta celulósica para elaborar papel periódico y cartón ondulado. Aplicando el proceso NSCC en bagazo, con cargas en el digestor del 18% sobre materia seca de sulfito sódico y 3% de bicarbonato sódico, y con una cocción a 165 °C durante 60 minutos, se obtienen rendimientos en pasta del 65,8 %, número kappa de 9,1, blancura de 50% y 92,7% de opacidad (Yu *et al.*, 1994).

Los procesos organosolv están siendo profusamente estudiados en los últimos años utilizando como materia prima el bagazo de caña de azúcar. De hecho es uno de los materiales, de entre los no madereros, más empleado en procesos de

deslignificación con disolventes orgánicos. Así, se han obtenido pastas mediante proceso Acetosolv (Curvelo *et al.*, 1990), proceso ASAM (Nada *et al.*, 1998a), proceso Alcell (Pajón-Poblet *et al.*, 1998; Pye y Lora, 1991), con etanol (Patel y Varshney, 1989; Helmy y Abou-State, 1994) y con butanol (Nada *et al.*, 1995). Destacar los buenos resultados obtenidos por el proceso ASAM, donde, con tiempos de cocción de 30 a 120 minutos y temperaturas de 150 a 190 °C, se han obtenido pastas celulósicas con índices de tracción y estallido de las hojas de papel elaborados a partir de ellas superiores a las obtenidas mediante proceso kraft.

Mencionar también, que algunos autores recomiendan las mezclas de pastas celulósicas obtenida de bagazo con la de otras especies madereras (*Eucalyptus* spp. y *Pinus radiata*). Con estas mezclas se puede obtener un papel que, conservando similares propiedades de resistencia, mejoraría algunas de sus características físicas, tales como la blancura y la opacidad (Dhawan y Karira, 1992; Seelkopt *et al.*, 1959; Granfeldt *et al.*, 1988).

Esparto (*Stipa tenacissima* L. y *Lygeum spartum* L.)

Estas especies son conocidas ambas como esparto, aunque en el caso del *Lygeum spartum* también se le denomina albardín. Ambas se encuentran de forma silvestre en la región mediterránea occidental, Norte de África y zona Sur de España.

El esparto, *Stipa tenacissima*, crece de forma natural formando grandes grupos, alcanzando alturas de 1 a 1,5 m. La cosecha se lleva a cabo manualmente, de manera que no se dañe la planta y no se comprometa la viabilidad del futuro rebrote. La pasta celulósica obtenida del esparto es muy adecuada para producir papeles de buena calidad para impresión, dada sus propiedades de estabilidad, suavidad y alta opacidad. Por este motivo el papel hecho a partir de esparto se vende a grandes precios y ha sido muy apreciado para la fabricación de libros de calidad y papel moneda, muy especialmente en algunos países como Inglaterra. De la importancia del papel de esparto en este país valga mencionar que hasta principio de los años 60 existió “the association of makers of esparto papers” asociación que agrupaba a los fabricantes de papel de esparto, hoy en día extinta (Neame, 1956).

No obstante la producción actual de papel a partir de esparto es bastante reducida, funcionando algunas fábricas de pasta celulósica en países como Argelia, Marruecos y Túnez.

El proceso más idóneo para la producción de pasta a partir de esparto es el proceso a la sosa. La cocción se puede realizar tanto en digestores intermitentes como continuos, siendo estos últimos los más usuales. Las condiciones de cocción que se aplican en fábricas de Túnez y Argelia son las siguientes:

- Alkali activo: 14 a 16%
- Relación líquido/sólido: 8:1
- Tiempo de retención: 16 a 18 min
- Temperatura: 165 °C

Con estas condiciones el rendimiento en pasta celulósica cruda y sin blanquear es de 45 a 47% y un número de permanganato de 12 a 13.

En la tabla III.2.8 se presentan los datos de resistencia de las pastas celulósicas de esparto blanqueadas y sin blanquear, así como para cada una de ellas, los de pastas refinadas y sin refinar (McGovern y Grant, 1962).

Tabla III.2.8. Resistencia de las pastas de esparto blanqueadas y sin blanquear.

	Pastas sin blanquear		Pastas blanqueadas	
	Sin refinar	Refinadas	Sin refinar	Refinadas
Tiempo de batido (min)	0	30	0	30
Índice de estallido (kPa m ² /g)	1,04	4,25	1,61	4,31
Índice de desgarró (mN m ² /g)	1,68	6,65	2,71	6,87
Longitud de rotura (km)	6,77	11,37	9,29	10,44
Densidad de la hoja (g/cm ³)	0,31	0,52	0,33	0,55

Abacá (*Musa textilis* Nee)

La *Musa textilis* ó abacá, denominada también cáñamo Manila, es una planta perteneciente a la familia de las Musáceas originaria de Filipinas, que posteriormente ya en el siglo XX coincidiendo con la II Guerra mundial, comenzó a ser plantada en América Central y del Sur, principalmente Ecuador. En el año 1999 se obtuvieron en el mundo 83.000 toneladas de fibra de abacá, de los que claramente el primer productor fue Filipinas con el 79% del total, seguido de Ecuador con el 19%.

El abacá tiene varios usos. Como las fibras son particularmente resistentes al agua salada, a través de los años se ha usado para fabricar redes de pesca. También, se considera una excelente materia prima en el proceso de papel de seguridad y de alta calidad, como papel billetes, pañales, servilletas papel higiénico, filtros para maquinaria, textiles para hospitales (mandiles, gorras, guantes) y cables de conducción eléctrica (Leatham *et al.*, 2000).

El tallo de esta planta está formado por un cuerpo central rodeado de sucesivas envolturas de hojas. La preparación de la planta para su transformación en pasta celulósica conlleva, de forma general, la necesidad de eliminar las hojas dejando el tallo limpio. Esta operación se realiza mediante un descortezado mecánico. De esta manera se consiguen rendimientos mayores en fibra que utilizando el tallo completo.

Los procesos de obtención de pasta celulósica empleados con el abacá son a la sosa y al sulfito neutro. Las condiciones de cocción y los rendimientos en pasta obtenidos en el proceso a la sosa son los siguientes:

- NaOH: 12 al 16 %
- Temperatura: 140 a 150 °C
- Tiempo: 5 a 6 horas
- Rendimiento: aprox. del 50%

Para el proceso al sulfito alcalino se utiliza como reactivo el sulfito de sodio al 16-18%. La temperatura de cocción va de 150 a 170 °C, variando el tiempo de cocción según la temperatura y la calidad de la materia prima utilizada. Con este proceso se alcanzan rendimientos de pasta cruda del 58 al 72% (Misra, 1990).

También se han ensayado procesos mecánicos y semiquímicos para la obtención de pastas celulósicas con mayores rendimientos: termomecánicos (TMP), quimicotermomecánicos (CTMP), proceso a la sosa en frío y proceso semiquímico al sulfito neutro (NSCC) (Estudillo *et al.*, 1998; Mabilangan *et al.*, 1998).

Las pastas celulósicas obtenidas con abacá producen un papel con buenas propiedades de resistencia y capacidad de plegado.

Sisal (*Agave sisalana* Perr.)

El sisal es una planta que se distribuye por las zonas tropicales de América del Sur, principalmente Brasil y Venezuela. El sisal tiene un ciclo de crecimiento de ocho años. Una vez pasado este período la planta florece y muere. Las hojas de la planta son la materia prima que posteriormente se transforma en pasta celulósica. La pasta obtenida es de fibra larga y de buena calidad, posee una buena resistencia y un alto índice de estallido, comparable a los presentados por las pastas de maderas de coníferas. Su alta porosidad constituye otra de las características de su pasta.

Existe otra especie del mismo género que el sisal, el agave (*Agave tequilana* Weber) que ha sido también investigado para su utilización para la obtención de pasta celulósica. El agave es la planta de la que se obtiene el tequila. Su principal área geográfica de producción es México, principalmente en el estado de Jalisco y zonas limítrofes. De la planta cosechada, la parte utilizable para la posterior obtención de

tequila representa un 54%, quedando el 46% como un residuo que hay que eliminar en el campo (Iñiguez-Covarrubias *et al.*, 2001). Con ese residuo se ha obtenido pasta celulósica y hojas de papel con las propiedades reflejadas en la Tabla III.2.9.

Tabla III.2.9. Condiciones de cocción y propiedades de las pastas y hojas de papel obtenidas a partir de residuos de ágave (*Agave tequilana*).

<i>Condiciones de cocción</i>	<i>Composición química de la materia prima (en %)</i>
Proceso: A la sosa	Extraíbles agua caliente: 5,8
Sosa: 20%	Extraíbles etanol-benceno: 5,3
Temperatura: 175 °C	Lignina: 15,9
Tiempo a temperatura (175°C): 1,5 h	α -celulosa: 64,8
Tiempo hasta temperatura: 2 h	Cenizas: 1,0
<i>Propiedades de las hojas de papel</i>	
Grado de refinado: 45 °SR	Índice de desgarrar: 6,9 (mN m ² /g)
Longitud de rotura: 6333 m	Índice de estallido: 2,2 (kPa m ² /g)

Bambú

El bambú pertenece a la familia de las gramíneas. Crece en las regiones cálidas tropicales y subtropicales. Su área geográfica natural se extiende por Asia (Birmania, China, India, Japón, Tailandia, Vietnam y Filipinas). Algunas especies se encuentran en África (Etiopía, Kenya, Sudán, Tanzania y Uganda) y Sudamérica.

Existen múltiples especies de bambú, agrupados en varios géneros. Algunas de sus especies bastante utilizadas para la obtención de pasta celulósica. Dentro de las mismas destacan la ***Bambusa arundinacea* Wild** (Reed bamboo) y ***Dendrocalamus strictus* Nees** (Male bamboo), principales especies empleadas en la India para la obtención de pasta celulósica.

La planta de bambú tiene un solo tallo que crece con gran rapidez, llegando a alcanzar en algunas especies una altura de 35 a 45 m, con diámetros de 15 a 20 cm en la base en tan sólo 6 a 8 años. En la India el ciclo de corte oscila entre 4 y 6 años. El rendimiento medio anual de bambú silvestre está en torno a las 4 t/ha, no obstante estas cifras se pueden elevar hasta 15 t/ha/año en el caso de plantaciones con adecuadas prácticas silvopastorales.

La producción de pasta procedente de bambú viene a representar el 6% del total de pasta elaborada a partir de especies no leñosas. En el año 1998 la capacidad de fabricación de pasta de bambú ascendía a 1.850 miles de toneladas. India es el primer productor a escala mundial seguido de China. También presentan notables producciones otros países asiáticos como Bangladesh, Filipinas y Nepal (Pande, 1998).

El proceso kraft, para el caso de ambas especies, *Dendrocalamus strictus* y *Bambusa arundinacea*, es el más adecuado para la producción de pasta, consiguiéndose pastas con altos rendimientos y una deslignificación satisfactoria.

Las condiciones adecuadas para la cocción están en los siguientes valores:

- Alkali activo del 20 al 22% en relación con el peso en seco de astillas
- Sulfidez del 20 al 25%
- Tiempo de cocción de 2,0 a 2,5 horas a 170 °C.

El rendimiento de la pasta celulósica obtenida en el proceso es del 44 al 46% y el número kappa entre 13 y 16.

Las propiedades de las pastas una vez blanqueadas son comparables con las de otras maderas de frondosas, y pueden utilizarse como pasta de fibra larga mezclada con pastas procedentes de otras plantas anuales.

Para el caso del *Dendrocalamus strictus* han sido numerosos los procesos de pasteado ensayados. Se han determinado las propiedades del papel producido a partir de diferentes métodos de pasteado utilizando como materia prima tan sólo esta especie de bambú. También han sido numerosos los investigadores que han caracterizado el papel obtenido a partir de pastas procedentes de mezclas de esta especie con otras de diversa procedencia:

- Suleman, 1994, realiza diversos ensayos de obtención de pastas celulósicas mediante proceso a la sosa con varias especies de bambú, entre ellas *Dendrocalamus strictus*. El autor determina que algunas propiedades de las pastas obtenidas, tales como el rendimiento y el índice de tracción, presentan cifras similares a las de ciertas maderas de coníferas.
- Guha *et al.*, 1980, estudian las propiedades de pasta celulósica cruda y blanqueada obtenida a partir de *D. strictus* en mezcla con otra especie de bambú, el muli bamboo (*Bambusa baccifera*).

- Varios autores (Singh, 1973; Guha y Chandra, 1979; Sadawarte y Prasad, 1978) analizan las pérdidas en rendimiento de pasta motivadas por el almacenamiento de materia prima de bambú (*Dendrocalamus strictus*) previo a su transformación en pasta celulósica. El tiempo de almacenamiento del bambú antes de su transformación en pasta es en muchas zonas de la India superior a un año. En estas condiciones se producen importantes pérdidas de rendimiento ocasionadas por los ataques de hongos. Los citados autores presentan los resultados obtenidos al tratar la materia prima almacenada con diversas sustancias preservantes, tales como: PCP, borax y CuCr en diferentes períodos de tiempo. Con estos tratamientos las pérdidas de rendimiento en pasta se reducen hasta en un 30%.
- Rao *et al.*, 1978, determina las propiedades de la pasta al sulfato para diversos grados de refino.
- Diversos autores analizan las propiedades de las pastas celulósicas obtenidas mediante distintos procesos: a la sosa: (Singh y Guha, 1975), sosa en frío (Mukherjee y Guha, 1971), al sulfato (Banthia *et al.*, 1972; Singh y Purkayastha, 1971) y sulfito (Tissot, 1970).

Además de las dos especies más utilizadas en la fabricación de pasta, *Bambusa arundinacea* y *Dendrocalamus strictus*, existen otras especies dentro de la subfamilia de las Bambusáceas que han sido estudiadas por diversos autores para la producción de pasta:

Bambusa beecheyana Munro (Beechey bamboo)

Especie presente de forma natural en China y Taiwán. Se han realizado diversos ensayos de pasteado mediante proceso a la sosa. Los resultados concluyen que se obtienen pastas mejores que las obtenidas con otras especies de bambú (Chen *et al.*, 1974).

Bambusa blumeana Schult (Thorny bamboo)

Esta especie de bambú espinoso fue objeto de ensayos de pasteado mediante proceso kraft y posterior blanqueo a mediados de los años 60. Los experimentos realizados por Escolano *et al.*, 1964, concluyen que la pasta celulósica obtenida de esta especie presenta buenas calidades para la fabricación de distintos tipos de papel.

Bambusa dolichoclada Hayata (Blowpipe bamboo)

Existen algunos estudios sobre las propiedades de la pasta de esta especie de bambú realizados en los años 70 por investigadores de Taiwán, zona geográfica

donde esta planta adquiere mayor representación, habiéndose obtenido pastas celulósicas mediante diversos procesos: sosa en frío, sulfito neutro y sulfato (Chen *et al.*, 1973). De acuerdo con las propiedades de las pastas y hojas de papel realizadas, se pueden conseguir pastas celulósicas, no especialmente aptas para el blanqueo, pero si adecuadas para papel y cartón de embalaje (Ku, 1971).

Bambusa oldhamii Munro (Grand timber bamboo)

Esta especie de bambú, tal y como su nombre indica presenta una gran talla, aunque comparándola con otras especies de su género presenta una fibra más corta. La pasta obtenida a partir de la misma, mediante proceso kraft, posee unos mayores rendimientos y números kappa más bajos, siendo por tanto apta para su blanqueo posterior (Ciaramello y Azzini, 1971).

Bambusa pervariabilis McClure (Puntingpole bamboo)

Esta especie aparece en el estudio realizado por Xia, 1989, sobre las propiedades de ocho especies diferentes de bambúes, estableciendo que *Bambusa pervariabilis* es el tercer mejor bambú de los estudiados en cuanto a las cualidades de su pasta cruda, por detrás tan sólo de *Schizostachyum funghomii* y de *Bambusa textilis*. Los mejores valores para el rendimiento y el número kappa de entre los obtenidos en el trabajo mencionado son de 49,76% y de 28,3 respectivamente.

También se determina, tanto para *B. pervariabilis* como para el resto de bambúes estudiados, que las mejores condiciones de pastado se obtienen utilizando materia prima de individuos jóvenes, de uno o a lo sumo dos años.

Bambusa polymorpha Munro (Burmese bamboo)

Este bambú pertenece al grupo de los bambúes de Borneo, zona de donde es originario. Wai y Murakami, 1984, determinan que presenta peores propiedades de sus fibras respecto a otras especies de bambú cercanas, como *Melocanna bambusoides* y *Bambusa tulda*, por lo que sus pastas celulósicas tienen valores inferiores de resistencia a la tracción aunque similares en su resistencia al desgarro

Bambusa stenostachya

Se han realizado pocos ensayos de obtención de pasta celulósica con este bambú propio de la isla de Taiwán. Las propiedades físicas de las pastas obtenidas por procesado a la sosa son inferiores a las obtenidas con otras clases de bambúes, tales como *B. beecheyana* y *B. dolicholada* (Chen *et al.*, 1974).

***Bambusa vulgaris* McClure** (Common bamboo)

Son diversos los autores que ha estudiado las pastas celulósicas de esta especie. Sekyere, 1994, mediante proceso kraft, con 18% de álcali activo, obtiene rendimientos del 54,2% y un número kappa de 48,2 con buenos valores de resistencia que permiten afirmar que este bambú es apto para la fabricación de papel. Frente a lo que ocurre en otras especies, el autor concluye que no existe diferencia en las pastas celulósicas procedentes de la zona del nudo de la caña y el entrenudo, por lo que no se hace necesario su separación en el pasteado.

En la tabla III.2.10 aparecen, además de las ya citadas anteriormente, otras especies de bambúes que han sido estudiadas para la obtención de pasta celulósica hasta la fecha.

Tabla III.2.10.a Especies de bambú ensayadas como materia prima para la producción de pasta celulósica

Nombre científico	Nombre común	Referencias
Género <i>bambusa</i>		
<i>B. arundinacea</i> Willd	Reed bamboo	Bakshi , 1968; Maheshwari <i>et al.</i> , 1976.
<i>B. baccifera</i>	Muli bamboo	Karim <i>et al.</i> , 1994; Razzaque <i>et al.</i> , 1985; Guha <i>et al.</i> , 1980
<i>B. beecheyana</i> Munro	Beechey bamboo	Chen <i>et al.</i> , 1974 ; Ku, 1971
<i>B. blumeana</i> Schultes	Thorny bamboo	Escolano <i>et al.</i> , 1964
<i>B. dolichoclada</i> Hayata	Blowpipe bamboo	Chen <i>et al.</i> , 1973
<i>B. oldhamii</i> Munro	Giant timber bamboo	Ciaramello y Azzini, 1971
<i>B. pervariabilis</i> McClure	Puntingpole bamboo	Xia, 1989
<i>B. polymorpha</i> Munro	Burmese bamboo	Wai <i>et al.</i> , 1985; Wai y Murakami, 1984; Mai-Aung <i>et al.</i> , 1969
<i>B. stenostachya</i> Hackel		Chen <i>et al.</i> , 1974
<i>B. textilis</i> McClure	Weaver's bamboo	Xia, 1989; Wai y Murakami, 1984.
<i>B. tulda</i> Roxb.	Bengal bamboo	Suleman, 1994; Wai y Murakami, 1984; Razzaque <i>et al.</i> , 1985; Bholá, 1976.
<i>B. tuldoidea</i> Munro	Verdant bamboo	Mazzei y Redko, 1967
<i>B. vulgaris</i> Schrad	Common bamboo	Azzini y Gondim-Tomaz, 1996 ; Sekyere , 1994; Jamaludin y Abd-Jalil, 1993; Azzini, 1976; Barrichelo y Foelkel, 1975.

Tabla III.2.10.b Especies de bambú ensayadas como materia prima para la producción de pasta celulósica

Nombre científico	Nombre común	Referencias
Genero <i>Dendrocalamus</i>		
<i>D. giganteus</i> Wallich	Giant Bamboo	Guha <i>et al.</i> , 1975.
<i>D. hamiltonii</i> Nees et Arn.	Tama bamboo	Suleman, 1994.
<i>D. latiflorus</i> Munro	Ma bamboo	Lan <i>et al.</i> , 2000; Wang y Lirn, 1984; Chen <i>et al.</i> , 1974.
<i>D. longispathus</i> Kurz	Orah	Wai y Murakami, 1984; Razzaque <i>et al.</i> , 1985.
<i>D. membranaceus</i> Munro	Burmese bamboo	Wai y Murakami, 1984.
<i>D. strictus</i> Nees	Male bamboo	Suleman, 1994; Guha <i>et al.</i> , 1980; Guha y Chandra, 1979; Rao <i>et al.</i> , 1978; Singh y Guha, 1975; Misra, 1973; Singh, 1973; Banthia <i>et al.</i> , 1972; Singh y Purkayastha, 1971; Mukherjee y Guha, 1971; Tissot, 1970.
Otros géneros		
<i>Melocanna bambusoides</i> Trin.	Pear bamboo	Wai y Murakami, 1984
<i>Neohouzeaua dulloa</i>	Dulloa bamboo	Razzaque <i>et al.</i> , 1985
<i>Oxytenanthera nigrociliata</i> Munro	Black giant bamboo	Razzaque <i>et al.</i> , 1985
<i>Phyllostachys makinoi</i> Hayata	Makino bamboo	Chen <i>et al.</i> , 1974
<i>Phyllostachys edulis</i> Carrière	Hairy bamboo	Chen <i>et al.</i> , 1974
<i>Phyllostachys pubescens</i> Mazel	Moso bamboo	Yang <i>et al.</i> , 1999; Xia, 1989.
<i>Cephalostachyum pergracile</i> Munro	Burmese bamboo	Wai y Murakami, 1984; Mai-Aung <i>et al.</i> , 1969.
<i>Schizostachyum funghomii</i> McClure		Xia, 1989
<i>Sinocalamus latiflorus</i> McClure	Sweet bamboo	Ku y Pan, 1975.

Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.)

El kenaf es una planta perteneciente a la familia de las Malváceas. Su crecimiento se produce en forma de delgadas cañas que en su madurez alcanzan alturas de 3-4 m y un diámetro de unos 4 cm en la base.

Procede del África Central estando muy extendida en países como Sudán. Este área original se ha extendido ampliamente, estando en la actualidad presente en la India y el Sudeste de Asia. También crece en Argentina, China, Cuba, Egipto, México y Marruecos y, dentro de Europa, en diversos países del área mediterránea.

La única plantación de kenaf que actualmente existe en España con fines comerciales se sitúa en la provincia de Albacete. En la actualidad están sembradas unas 780 ha que en el año 2001 produjeron algo más de 10.000 toneladas. Se estima que para el año 2006 se alcance una superficie de cultivo de 10.000 ha. El destino de la fibra originada en estas plantaciones será la materia prima para una planta de biocomposite y otra de obtención de papel. La inversión total de la empresa británica responsable del proyecto asciende a 330 millones de euros.

El kenaf aparte de darse de forma silvestre es cultivado como fuente de fibra para la elaboración de cuerdas y cable. Las hojas, que representan el 20-25% del peso total seco de la planta, son también cosechadas y utilizadas como forraje, siendo muy apreciada para el ganado por su alta digestibilidad proteica y su alta presencia de aminoácidos. La cosecha suele realizarse al llegar la planta a los 4 ó 5 meses de edad. El rendimiento es muy variable, llegando, cuando es cultivada y cuidada convenientemente, hasta las 15-20 toneladas por hectárea.

En plantaciones experimentales realizadas en Grecia Central con diversas variedades de kenaf, se han obtenido hasta 23,95 t de materia seca/ha y año con la variedad conocida como Tainung 2 (Alexopoulou *et al.*, 2000). También en Italia se han realizado estudios de rendimiento en diferentes tipos de suelo y de clima, estableciéndose unos rendimientos de 13,4 a 17,6 t de materia seca/ha y año (Ammaducci *et al.*, 2000).

Según Villar *et al.*, 2001 las producciones de kenaf en el sur de España varían entre 12-30 t de materia seca/ha y año dependiendo de la variedad utilizada. Estos autores han estudiado las propiedades de las pastas celulósicas obtenidas con distintas variedades de kenaf y diversas condiciones de cultivo. Los ensayos demuestran que la calidad de la pasta no presenta variaciones significativas entre las

diferentes variedades estudiadas. Si en cambio, alguna de sus propiedades de las pastas se ven afectadas por la época en que se realiza la cosecha, especialmente el número kappa. Cosechas tempranas favorecen números kappa inferiores, por lo que se sugiere adelantar la corta, especialmente si las pastas van a ser blanqueadas.

Son numerosos los autores que confirman a esta especie como una de las más prometedoras fuentes de materia prima, de entre las especies no madereras, para la producción de pasta celulósica (Mohta y Roy, 1999; Osgood, 1989; Hunsigi y Ganapathy, 1991). Sus altos rendimientos, tanto en materia seca como en pulpa y sus buenas características físicas son algunos de los motivos esgrimidos por estos autores.

La caña de kenaf está constituida por una corteza externa con fibras largas de floema, que representan en torno al 20% del peso total de la caña y por la médula, parte interior formada por fibras cortas. Esta especial característica hace conveniente fraccionar la caña separando la corteza de la médula (desmedulado). Las fibras largas de floema pueden utilizarse para obtener papeles de calidad, mientras que las fibras cortas pueden ser utilizadas para la fabricación de cartones.

Como aspecto positivo de la pasta de kenaf hay que mencionar sus excelentes características de resistencia equiparables a las de muchas especies madereras de fibra larga. Por contra posee una lenta velocidad de drenado por lo que se hace necesario mezclarlas con pasta procedente de especies de fibra corta para la producción de papel.

Son múltiples los estudios que han tratado la producción de pasta celulósica a partir de kenaf. Los procesos de cocción ensayados han sido diversos y realizados con diferentes rangos de operación, siendo los procesos más estudiados hasta la fecha los químicos clásicos; sosa-AQ (Khristova *et al.*, 1998), sulfito y sulfato (Rosmarin, 1997; Saikia *et al.*, 1997). De los ensayos efectuados se desprende que los rendimientos y propiedades de las hojas de papel ofrecen valores similares para el caso de pastas a la sosa y kraft. En el caso de utilizar la corteza del kenaf los rendimientos para los procesos kraft, kraft-AQ, sosa y sosa-AQ están en el rango de 51-60%. Estos mismos procesos, aplicados a las fibras de la médula, dan rendimientos algo inferiores (40-54%) (Hart *et al.*, 1991).

En la tabla III.2.11 se exponen los resultados obtenidos por Khristova *et al.*, 2002, en las características de las pastas y hojas de papel mediante proceso al sulfito alcalino utilizando como aditivo la antraquinona (AQ). En este estudio se realizaron

pastas mediante cuatro métodos diferentes: sosa, sosa-AQ, sulfito alcalino-AQ (AS-AQ) y sulfato alcalino-AQ y metanol (ASAM). Los resultados concluyen que, para el caso de la corteza de kenaf, el rendimiento, viscosidad, blancura y propiedades físicas de las hojas de las pastas AS-AQ son superiores a las obtenidas mediante proceso a la sosa y sosa-AQ. El proceso ASAM para el caso de la médula y de la caña completa, sobre todo en esta última, da mejores resultados que los otros métodos, obteniéndose rendimientos mayores, números kappa más bajas y blancura y resistencias superiores. Al igual que otros autores, Khristova menciona la conveniencia de realizar la separación de corteza y médula para obtener pastas de mayor calidad.

Tabla III.2.11. Propiedades de pastas de kenaf mediante proceso al sulfito alcalino con antraquinona (AS-AQ) y sulfito alcalino con antraquinona y metanol (ASAM)

	Corteza	Médula	Tallo entero	
	AS-AQ	AS-AQ	AS-AQ	ASAM
<i>Condiciones de cocción</i>				
Álcali activo (% de Na ₂ O)	17	17	19	17
Antraquinona (%)	0,1	0,1	0,1	
Relación líquido: sólido	4	4	4	
Temperatura/ tiempo	70 min de calentamiento; 120 min a 175° C			
<i>Propiedades de las pastas</i>				
Rendimiento total (%)	59,6	51,3	54,9	52,6
Incocidos (%)	0,9	3,3	12,8	0,5
Número Kappa	19,1	42,9	32,2	15,5
Viscosidad (ml/g)	1218	1064	1187	1191
<i>Propiedades de las hojas de papel para 40 °SR</i>				
Blancura (%)	34,7	29,6	29,3	41,9
Índice de tracción (N m/g)	79,9	96,5	96,3	101,9
Índice de desgarro (mN m ² /g)	11,9	4,3	8,2	9,4
Índice de estallido (kPa m ² /g)	5,1	5,0	6,1	7,4

Switchgrass (*Panicum virgatum* L), sanreed (*Calmovilfa longifolia* Scribn.), cordgrass (*Spartina pectinata* L.) y big bluestem (*Andropogon gerardii* Vitman).

Estas cuatro especies son especies herbáceas anuales que han sido estudiadas recientemente por diversos grupos de investigación, principalmente

canadienses, como posible fuente de materia prima no leñosa para la obtención de pasta celulósica.

El switchgrass es la especie más estudiada habiéndose obtenido pastas por diferentes medios de cocción: sosa, sulfito alcalino (Law *et al.*, 2001) y kraft. Además se ha realizado un minucioso estudio económico donde se demuestra la viabilidad de producir pasta kraft procedente de esta especie en la región de Ontario (Canadá) (Fox *et al.*, 1999). En este estudio se contempla la sustitución de parte, en concreto un 20%, de la pasta que actualmente se produce en la región a partir de madera de coníferas. Esto representaría un consumo de unas 350.000 t de materia seca de switchgrass por año, para lo que sería necesario plantar de 25.000 a 50.000 ha de dicha especie. Con los datos expuestos se demuestra que esta transformación podría resultar rentable tanto para las fábricas de pasta como para los agricultores.

De las otras tres especies, sanreed, cordgrass y big bluestem tan sólo existe la referencia de un estudio de pasteado kraft realizado en la Universidad McGill de Quebec (Madakadze *et al.*, 1999). En la tabla III.2.12 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla III.2.12. Propiedades de las pastas y hojas de papel obtenidas a partir de diversas plantas (Switchgrass, Big bluestem, Cordgrass y Sanreed) mediante proceso kraft

<i>Condiciones de cocción (similares para las cuatro especies)</i>				
• Álcali activo: 20%			• Sulfidez : 20%	
• Relación líquido/sólido: 5:1			• Temperatura cocción. 160°C	
• Tiempo de calentamiento: 60 min			• Tiempo a 160 °C: 60 min	
<i>Propiedades de las pastas y hojas de papel</i>	Switch-grass	Big bluestem	Cordgrass	Sanreed
Rendimiento total (%)	43,36	51,53	47,63	44,11
Incocidos (%)	0,62	0,82	0,40	0,67
Número Kappa	14,01	9,70	15,73	16,13
Viscosidad (mPa s)	37,40	38,00	40,70	41,97
Gramaje (g/m ²)	59,10	59,90	59,10	57,70
Índice de tracción (N m/g)	74,88	87,00	93,49	82,05
Longitud de rotura (km)	7,74	8,87	9,53	8,37
Alargamiento (%)	2,03	2,18	2,46	2,43
Índice de desgarro (mN m ² /g)	6,67	7,07	6,81	7,49
Índice de estallido (kPa m ² /g)	4,16	4,88	5,68	5,22

Reed Canary Grass (*Phalaris arundinacea* L.)

Phalaris arundinacea ha sido objeto de diferentes estudios en Europa, principalmente en Finlandia y Suecia, durante la última década, encaminados a comprobar su posible utilización para obtener pasta celulósica. Esta especie de fibra corta ha sido considerada como una posibilidad para reemplazar al abedul en la producción de papel de calidad (Paavilainen y Torgilsson, 1994).

En la Tabla III.2.13 aparecen algunos de los resultados obtenidos por Feng y Alen, 2001a, en ensayos de obtención de pastas a partir de *Phalaris* mediante proceso a la sosa con antraquinona.

Tabla III.2.13. Propiedades de pastas de *Phalaris arundinacea* obtenidas mediante proceso a la sosa con antraquinona

	Pasta 1	Pasta 5	Pasta 14	Pasta 18
<i>Valores de las variables en la cocción</i>				
Álcali activo (como NaOH) (%)	12	15	18	18
Temperatura (°C)	145	155	155	165
Tiempo hasta máx. temperatura	70	110	90	90
Tiempo a la máx. temperatura	0	0	15	30
Rendimiento total (%)	58,7	52,4	49,1	47,6
Incocidos (%)	10,0	6,1	2,6	1,2
Número kappa	38,9	24,6	16,3	12,3
Viscosidad (ml/g)	995	1.118	1.233	1.266

Hierba elefante (*Miscanthus sinensis* Anderss)

Miscanthus sinensis es una hierba pluriannual perteneciente a la familia de las Gramíneas. Es originaria del sudeste asiático, China y Japón, desde donde se ha extendido a otras zonas del planeta, dado su gran carácter colonizador y su adaptabilidad a diferentes tipos de clima.

Se trata de una especie de rápido crecimiento que en estado natural fácilmente llega a una altura de 1,5 m, capaz de alcanzar rendimientos en plantaciones de hasta 40 t/ha y año. En un estudio realizado en la Universidad de Pisa (Oggiano *et al.*, 1997) se han cosechado plantas con una media de más de 3 m de altura y 0,7 cm de diámetro en la base. Los rendimientos totales, en materia seca, de planta cosechada, en los tres años que duró el ensayo, han sido de 3000 a 3500 g/m² año. Esto equivale a rendimientos anuales de 30 a 35 t materia seca/ha.

Estos rendimientos han sido superiores a los obtenidos en otros países europeos, tales como Alemania (Schnug *et al.*, 1993), Holanda (Van der Werf *et al.*, 1993) o Dinamarca. Las mayores temperaturas de la zona del estudio, Italia, típicas del clima mediterráneo, así como la fertilización y riego de las parcelas son las principales causas que explican los rendimientos más elevados.

Aunque la idea de utilizar *Miscanthus sinensis* como materia prima es bastante reciente, los primeros estudios fueron realizados a principio de los años ochenta, (Krotkevich *et al.* 1983), en las dos últimas décadas se han realizado diversas pruebas de pasteado con esta especie. Así, se han ensayado diferentes procesos de producción de pasta celulósica, tales como: sosa (Iglesias *et al.*, 1996; Oggiano *et al.*, 1997), sulfito neutro con antraquinona (Kordsachia *et al.*, 1993) y modernos métodos organosolv (Vega *et al.*, 1997).

En la tabla III.2.14 se reflejan los resultados obtenidos con *Miscanthus sinensis* con cuatro procesos diferentes, dos de ellos alcalinos (kraft y etanol-sosa) y otros dos ácidos (etanol-agua y bisulfito) (Thykesson *et al.*, 1998). De estos resultados se extrae la conclusión que las resistencias de las hojas de papel son bastante superiores en los procesos alcalinos que en los ácidos.

Tabla III.2.14. Propiedades de diferentes pastas y hojas de papel de hierba elefante obtenidas mediante diversos procesos de pasteado

Procesos de pasteado	Kraft	Etanol-sosa	Bisulfito (pH 4,5)	Etanol-agua
Rendimiento (%)				
Total	59.3	56.7	52.5	55.9
Sin incocidos	55.4	53.7	52.4	53.7
Número kappa	36.3	22.0	45.2	74.8
Viscosidad (ml/g)	1001	728	961	848
SR° (sin refinar)	21	19	26	20
Índice de tracción (kN m/kg)	75	73	49	41
Índice de desgarro (N m ² /kg)	7,5	7,2	5,5	5,6

De la Rosa *et al.*, 2000, han realizado diferentes ensayos de obtención de pastas celulósicas a partir de *Miscanthus sinensis* mediante proceso a la sosa con antraquinona, comparando los resultados con los obtenidos con otras plantas no madereras como la paja. Los autores concluyen que el *Miscanthus* presenta una menor resistencia al drenaje y una mayor permeabilidad que la paja. Esta última

también presenta un mayor índice de estallido y de tracción, aunque su índice de desgarro es menor.

De forma general se puede afirmar que todos los investigadores citados anteriormente coinciden en los buenos resultados obtenidos con las pastas realizadas a partir de la hierba elefante, calificando a esta especie como una de las fibras no madereras mejor consideradas para la futura producción de celulosa.

Cardo (*Cynara cardunculus* L.)

El cardo es una planta anual perteneciente a la familia de las Compuestas, que habita en zonas con climas típicamente mediterráneos con veranos de altas temperaturas y largos períodos de sequía, estando perfectamente adaptado a estos climas incluso en suelos muy poco desarrollados. Su ámbito se circunscribe al Sur de Europa, Norte de África y Sudamérica, estando también presente en las Islas Canarias. Dentro de la Península Ibérica se encuentra con facilidad en Portugal y ya dentro de España, en Andalucía.

Una gran ventaja de este cultivo es su alta productividad, en torno a 20 t secas/ha, llegándose con prácticas agrícolas adecuadas a producciones de 30-35 t secas/ha. Además esta especie presenta la ventaja de ser un cultivo de secano que acumula muy poca humedad en el momento de la cosecha (10-15%), lo que facilita su transporte y almacenamiento de cara a su transformación en pasta celulósica (Villar *et al.*, 1999).

Por todos estos motivos en los últimos años se han realizado diversos estudios que vienen a demostrar que el cardo es una materia prima adecuada para la obtención de pasta celulósica, equiparable a la de maderas de frondosas. Hay una coincidencia bastante general en que la materia prima debe ser previamente desmedulada (IPE, 1987) y utilizarse sin hojas ya que la porción de médula presenta peor aptitud celulósica.

Estos estudios han sido realizados principalmente por grupos de investigadores pertenecientes a países del Sur de Europa (España, Portugal y Francia). Los procesos ensayados han sido químicos: a la sosa (Benjelloun-Mlayah *et al.*, 1997), a la sosa-antraquinona (Antunes *et al.*, 2000), y al sulfato (Gominho *et al.*, 2001; Villar *et al.*, 1999; Benjelloun-Mlayah *et al.*, 1997).

En la Tabla III.2.15 se reflejan los propiedades de las pastas y de las hojas de papel obtenidos mediante proceso al sulfato utilizando materia prima con y sin hojas pero sin haber sido previamente desmedulada.

Tabla III.2.15. Propiedades de pastas de Cardo (*Cynara cardunculus* L.) realizadas mediante proceso al sulfato (Benjelloun-Mlayah *et al.*, 1997)

Condiciones de cocción	Tallos de cardo		
	Con hojas		Sin hojas
NaOH (%)	13,5	16,5	13,5
Na ₂ S (%)	4,5	5,5	4,5
Relación liquido: sólido	4,5:1	4,5:1	4,5:1
Temperatura/ tiempo	2 h de calentamiento; 1,5 h a 170° C		
Rendimiento total (%)	51,3	48,5	45,3
NaOH residual (g/l)	1,8	4,8	0,8
Número Kappa	25,6	21,8	---
Propiedades mecánicas			
Grado de refino (°SR)	51	47	38
Gramaje (g/m ²)	60	60	60
Longitud de rotura (m)	8500	7665	6645
Índice de estallido (Pam ² /g)	4,1	3,8	2,8
Índice de desgarro (Nm ² /kg)	610	580	480
Alargamiento (%)	2,4	2,8	---

Las propiedades físicas de las hojas realizadas a partir de pastas de cardo, en especial por el proceso al sulfato son equiparables a las obtenidas a partir de maderas de *Eucalyptus globulus*. Las condiciones óptimas de cocción para las pastas al sulfato son con tiempos del orden de 90 min, distribuidos en 30 min de subida de temperatura, y 60 min a 170°C. El álcali activo mínimo necesario se fija en torno al 16% (Villar *et al.*, 1999).

Caña (*Arundo donax* L.)

La caña es una planta perenne perteneciente a la familia de las gramíneas. Su área geográfica esta localizada en los países del Mediterráneo, siendo muy frecuente en los mismos su presencia de forma natural.

Los tallos de *Arundo donax* llegan a medir de 2 a 8 m de alto y de 1 a 4 cm de diámetro. Sus rendimientos son muy altos, estimándose que en cultivos intensivos se

pueden llegar a alcanzar hasta de 32 a 37 t/ha/año de materia seca (Vechiett *et al.*, 1996).

La caña no se emplea para la obtención de pasta celulósica a escala comercial. Diferentes investigadores han ensayado diferentes procesos de pasteado, presentando algunos de ellos características aceptables en pastas sin blanquear. Los resultados obtenidos en un estudio mediante proceso kraft (Shatalov y Pereira, 2002) son los reflejados en la tabla III.2.16. Las condiciones de pasteado aplicadas fueron las siguientes:

- Alkali activo (como Na₂O): 20%
- Sulfidez (como Na₂O): 30%
- Relación líquido/sólido: 8:1
- Tiempo de cocción a 175 °C: 90 min
- Tiempo para llegar a 175 °C: 60 min

Tabla III.2.16. Resultados de pastas kraft y de las hojas de papel de *Arundo donax* L.

Rendimiento	43,8	Índice de estallido (Pa m ² /g)	0,5
Incocidos	1,7	Índice de tracción (N m/g)	17,4
Lignina	3,3	Índice de desgarro (mN m ² /g)	10,5
Índice Kappa	2,6	Blancura (% ISO)	22,8
Viscosidad (ml/g)	1.135	Densidad (cm ³ /g)	2,05
Grado de refino (°SR)	10		

Hay que mencionar que se puede mejorar la calidad de la pasta fabricada a partir de *Arundo donax* mediante la eliminación de la zona de nudo presente en la caña, de forma que la materia prima fuese tan sólo la parte del tallo entrenudos. Así en la pasta realizada con la zona nudosa de la caña frente a la producida con el tallo completo el porcentaje de incocidos aumenta a más del doble y se producen aumentos del 27 y el 26% en la cantidad de lignina y el número kappa, respectivamente. También se producen importantes disminuciones en los índices de resistencia, siendo el más acusado en el índice de tracción que disminuye en más de un 70%.

En la tabla III.2.17, se mencionan las especies no madereras de las que se tiene noticia que han sido utilizadas, tanto a escala comercial como en investigación, para la obtención de pastas celulósicas. Se recogen en dicha tabla las especies ya desarrolladas previamente en este capítulo así como también otras (yute, girasol, sorgo...

Tabla III.2.17.a Referencias de las especies no madereras ensayadas y/o utilizadas para la fabricación de pasta

Nombre científico	Español	Inglés	Referencias
<i>Agave sisalana</i> Perrine	Sisal	Sisal	Seelkopt <i>et al.</i> , 1959; Clarke, 1999;
<i>Agave tequilana</i> Weber	Agave azul	Blue agave	Iñiguez-Covarrubias <i>et al.</i> , 2001.
<i>Andropogon gerardii</i> Vitman		Big bluestem	Madakadze <i>et al.</i> , 1999
<i>Arundo donax</i> L.	Caña	Giant Reed	Shatalov y Pereira, 2002; Vecchiet <i>et al.</i> , 1996; Shatalov <i>et al.</i> , 2001
<i>Boehmeria nivea</i> L.	Ramio blanco	White ramie	Oggiano <i>et al.</i> 1997
<i>Calmovilfa longifolia</i> Scribn,		Sanreed	Madakadze <i>et al.</i> , 1999
<i>Cannabis sativa</i> L.	Cáñamo	Hemp	Mohta y Roy, 1999; Correia <i>et al.</i> , 1988; Ammaducci <i>et al.</i> , 2000; Mediavilla <i>et al.</i> , 2001; Watson y Gartside, 1976; Johnson, 1999.
<i>Chamaecytisus proliferus</i> (L.F.) M	Tagasaste	Tagasaste	Alfaro <i>et al.</i> , 2002; López <i>et al.</i> , 2002;
<i>Corchorus capsularis</i>	Yute	Jute	Akhtaruzzaman, 1988; Bhownick, 1988; Jahan y Farouqui, 2000; Akhtaruzzaman, 1997; Shafi <i>et al.</i> , 1997; Khan <i>et al.</i> , 1995; Sabharwal <i>et al.</i> , 1995; Shafi <i>et al.</i> , 1994.
<i>Crotalaria juncea</i> L.	Crotalaria	Sunnhemp	Saikia <i>et al.</i> , 1997.
<i>Cynara cardunculus</i> L.	Cardo	Cardoon	Villar <i>et al.</i> , 1999; IPE, 1987; Benjelloun-Mlayah, <i>et al.</i> , 1997; Gominho <i>et al.</i> , 2001; Antunes <i>et al.</i> , 2000
<i>Cyperus alternifolius</i> L.		Umbrella plant	Tanaka y Agata, 1997
<i>Cyperus papyrus</i> L.	Papiro	Papyrus	Clarke, 1999
<i>Festuca arundinacea</i> Schreber	Festuca alta	Tall fescue	Pahkala y Pihala, 2000
<i>Festuca pratensis</i> Hudson	Festuca	Meadow fescue	Pahkala y Pihala, 2000
<i>Galega orientalis</i> L.		Goat's rue	Pahkala y Pihala, 2000
<i>Gossypium hirsutum</i> L.	Algodón	Cotton	Mabilangan <i>et al.</i> , 1998, El-Sakhawy <i>et al.</i> , 1995
<i>Helianthus annuus</i> L.	Girasol	Sunflower	Khristova <i>et al.</i> , 1998; Usmani <i>et al.</i> , 2002.
<i>Hesperaloe funifera</i> Koch	Yuca	Yucca	Fairbank y Detrick, 2000; McLaughlin, 2000.

Tabla III.2.17.b Referencias de las especies no madereras ensayadas y/o utilizadas para la fabricación de pasta

Nombre científico	Español	Inglés	Referencias
<i>Hibiscus cannabinus</i> L.	Kenaf	Kenaf	Alexopoulou <i>et al.</i> , 2000; Amaducci <i>et al.</i> , 2000; Mohta y Roy, 1999; Osgood, 1989; Hunsigi y Ganapathy, 1991; Villar <i>et al.</i> , 2001; Khristova <i>et al.</i> , 1998; Rosmarin, 1997; Saikia <i>et al.</i> , 1997; Hart <i>et al.</i> , 1991; Khristova <i>et al.</i> , 2002; Zhou <i>et al.</i> , 1998; Aorigele y Sano, 1997; Saikia <i>et al.</i> , 1995; Dhawan y Karira, 1993; Watson y Gartside, 1976; Mazumder <i>et al.</i> , 2000; Yu <i>et al.</i> , 2002
<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	Rosella	Roselle	Khristova y Tissot, 1995 ; Khristova <i>et al.</i> , 1998; Hunsigi y Ganapathy, 1991; Saikia <i>et al.</i> , 1997.
<i>Linum usitatissimum</i> L.	Flax	Lino	Sain <i>et al.</i> , 2002; Sain y Fortier, 2002
<i>Manihot esculenta</i>	Native casavana		Pamplona <i>et al.</i> , 1999.
<i>Miscanthus sinensis</i> Anderss	Hierba elefante	Chinese silvergrass	Vega <i>et al.</i> , 1997; Oggiano <i>et al.</i> , 1997; Iglesias <i>et al.</i> , 1996; Thykesson <i>et al.</i> , 1998; Krotkevich <i>et al.</i> , 1983; Huisman <i>et al.</i> , 1997; Cappelletto <i>et al.</i> , 2000; Kordsachia <i>et al.</i> , 1993, De la Rosa <i>et al.</i> , 2000
<i>Musa textilis</i> Nee.	Abacá	Abaca, manila hemp	Estudillo <i>et al.</i> , 1998; Mabilangan <i>et al.</i> , 1998; Watson y Gartside, 1976; Peralta, 1996; Leatham <i>et al.</i> , 2000
<i>Neyraudia reynaudiana</i> Kunth		Silk Reed	Saikia <i>et al.</i> , 1997
<i>Olea europaea</i> L.	Olivo (podas)	Olive	Pérez, 1999; Eugenio, 2001; López <i>et al.</i> , 2000a; López <i>et al.</i> , 2000b, López <i>et al.</i> , 2001; Rodríguez, 2002.
<i>Oryza sativa</i> L.	Arroz	Rice	Guha <i>et al.</i> , 1987; El-Barbary, 1998; Mabilangan <i>et al.</i> , 1998; Dhawan y Karira, 1993; Lam <i>et al.</i> , 2001; Hammett <i>et al.</i> , 2001
<i>Panicum virgatum</i> L.	Switchgrass	Switchgrass	Law <i>et al.</i> , 2001; Fox <i>et al.</i> , 1999; Madakadze <i>et al.</i> , 1999; Mohta y Roy, 1999; Goel <i>et al.</i> , 2000; Radiotis <i>et al.</i> , 1999.
<i>Phalaris arundinacea</i> L.	Falaris	Reed canary grass	Paavilainen y Torgilsson, 1994; Thykesson <i>et al.</i> , 1998; Feng y Alen, 2001a; Feng <i>et al.</i> , 2002; Pahkala y Pihala, 2000; Pahkala, 2001.
<i>Pennisetum purpureum</i> Schum.	Hierba elefante	Elephant grass	Watson y Gartside, 1976.
<i>Raffia spp.</i>	Rafia	Raffia	Ekwebelam, 1990.

Tabla III.2.17.c Referencias de las especies no madereras ensayados y/o utilizadas para la fabricación de pasta

Nombre científico	Español	Inglés	Referencias
<i>Saccharum officinarum</i> L.	Caña de azúcar	Sugar cane	Lan <i>et al.</i> , 2000; Hunsigi y Ganapathy, 1991; Atchison, 1989; Sharma, 1999; Pajón-Poblet <i>et al.</i> , 1998; Hunsigi <i>et al.</i> , 1995; Das <i>et al.</i> , 1990; Granfeldt <i>et al.</i> , 1988; Johansson <i>et al.</i> , 1987; Curvelo <i>et al.</i> , 1990; Ramalinga <i>et al.</i> , 1995; Dhawan y Karira, 1992; El-Barbary, 1998; Nada <i>et al.</i> , 1998a; Fernández-Rodríguez, 1996; Yawalata y Paszner, 1997; Allen <i>et al.</i> , 1997; Yu <i>et al.</i> , 1994; Nada <i>et al.</i> , 1998b; Liang <i>et al.</i> , 1989
<i>Sorghum sp.</i>	Sorgo	Sorghum	Belayachi y Delmas, 1995; Belayachi y Delmas, 1997; Ammaducci <i>et al.</i> , 2000; Watson y Gartside, 1976.
<i>Spartina pectinata</i> L.		Cordgrass	Madakadze <i>et al.</i> , 1999
<i>Stipa tenacissima</i> L. <i>Lygeum spartum</i> L.	Esparto	Esparto grass	Neame, 1956; McGovern y Grant, 1962.
<i>Sesbania aculeata</i> Poir.	Sesbania	Dhaincha	Sarma <i>et al.</i> , 1990.
<i>Spartium junceum</i> L.	Gayumba	Spanish broom	Oggiano <i>et al.</i> , 1997
<i>Tephrosia candida</i> (Roxb.) DC.		White tephrosia	Saikia <i>et al.</i> , 1997
<i>Triticum sp.</i>	Trigo (paja)	Wheat straw	Xin, 1998; Jiménez <i>et al.</i> , 1996; Lachenal <i>et al.</i> , 1983; Papatheophanuns <i>et al.</i> , 1995; Jiménez <i>et al.</i> , 2002; Jiménez <i>et al.</i> , 2001; El-Shakhawy <i>et al.</i> , 1996; Watson <i>et al.</i> , 1998; Pan y Sano, 1999; Usta <i>et al.</i> , 1999; Feng y Alen, 2001b; Jiménez <i>et al.</i> , 1999; McKean y Jacobs, 1997.
<i>Wikstroemia sp.</i>		Salago	Mabilangan <i>et al.</i> , 1998.

III.3. OBTENCIÓN DE PASTA CELULÓSICA.

Para la producción de pasta celulósica se emplean diferentes técnicas de pasteado, todas ellas conducentes a lograr la liberación de las fibras mediante la destrucción o debilitación de los enlaces que las mantiene unidas en una estructura bien cohesionada. Esta separación de las fibras de la madera u de otros materiales fibrosos, necesaria en la producción de pasta celulósica, se logra por medios químicos o mecánicos, o mediante combinaciones de ambos procesos. De esta forma los procesos de obtención de pasta se dividen tradicionalmente en tres grandes grupos:

- Mecánicos: con rendimientos superiores al 80%
- Semiquímicos: con rendimientos entre 65 –90%
- Químicos: con rendimientos entre 40-60%

De los diversos procesos de obtención de pasta los ensayados en el presente trabajo, todos ellos procesos de naturaleza química, han sido tres:

- Proceso a la sosa
- Proceso kraft
- Proceso mediante extracción de disolventes orgánicos, utilizando en este caso como disolvente el etilenglicol.

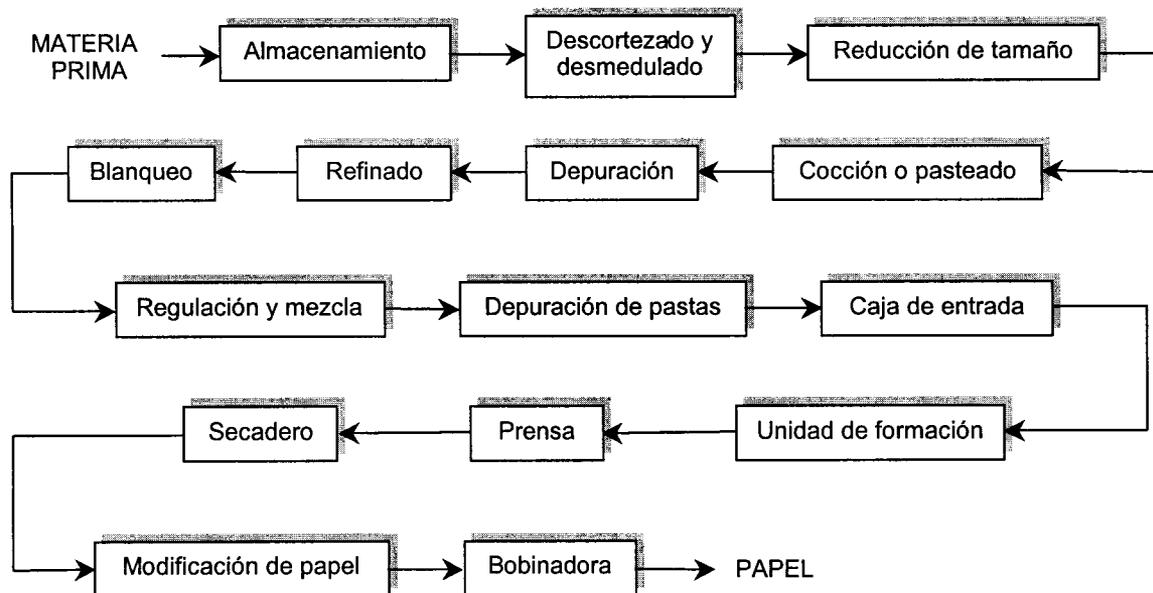
III.3.1. Operaciones a realizar en el proceso

Las operaciones que se realizan dentro de una planta de fabricación de papel son las que se representan en la figura III.3.1.

Este diagrama representa el flujo general de las operaciones que pueden aparecer en la producción de pasta celulósica. No obstante, no siempre es necesario realizar todas las etapas reflejadas, esto dependerá del proceso de obtención de pasta seguido, de las características de la materia prima empleada y del producto resultante que se desee obtener. Así por ejemplo, en algunas ocasiones no se requerirá realizar el refinado y en otras no será necesario realizar la fase de blanqueo (Colom *et al.*, 1984).

Dentro de todas las operaciones implicadas en el proceso de fabricación de pasta celulósica mencionar la importancia que en la calidad y características del papel obtenido tienen el pasteado y el blanqueo, tratados de forma específica en los apartados III.3.2. y III.4, así como otras, como el y el descortezado y el refinado.

Figura III.3.1. Operaciones del proceso de fabricación de pasta celulósica y papel



Descortezado

El descortezado es una operación realizada de forma general en todas las materias primas madereras. La corteza para la producción de pasta es un elemento poco deseable, ya que da lugar a un mayor consumo de productos químicos, tanto en la fase de cocción como de blanqueo. El descortezado normalmente se realiza en fábrica mediante diferentes clases de máquinas descortezadoras, encuadradas dentro de tres tipos principales: tambor, anulares e hidráulicas. Para el caso de la madera de eucalipto, la más empleada en España en la producción de pasta celulósica, se emplean descortezadoras de tambor (Colom *et al.*, 1984).

En algunas especies, como el eucalipto, el descortezado se puede efectuar en monte, empleando máquinas procesadoras, que, además de realizar el apeo, desrame y tronzo del árbol, son capaces de desprender la corteza quedando el árbol descortezado. Esta práctica de dejar la corteza en la zona de corta está quedando hoy en día en desuso, debido a que la corteza originada en las fábricas de pasta celulósica tiene un alto valor energético, por lo que se emplea, junto con los residuos resultantes en la fabricación de pasta, para la generación de energía eléctrica. Así, por ejemplo, la producción eléctrica generada por ENCE mediante la combustión de esta biomasa residual se sitúa en 1.000.000 MWh/año (ENCE, 2000).

Para el caso de madera procedente de ramas, se pueden ensayar diferentes técnicas que aumentan la cantidad de la corteza eliminada después de pasar por la

máquina descortezadora, normalmente de tambor. Uno de ellos consiste en aplastar la astilla de forma que la corteza, más blanda que la madera, se desprende y rompe, separándose a continuación mediante un tamizado mecánico. Otro método incluye la flotación en agua de la astilla con el fin de saturar de agua la corteza, haciéndola hundirse en primer lugar. Estos métodos podrían aplicarse en el descortezado de la madera de podas de encina.

Refinado

Esta operación tiene una gran incidencia en el proceso de obtención de pasta celulósica y en las propiedades del papel elaborado a partir de las mismas. Se trata de una operación en la que las fibras se someten a un tratamiento mecánico en húmedo, provocando en las mismas una modificación, tanto morfológica como de su estructura fisicoquímica, que produce un significativo aumento de la resistencia mecánica del papel. Así, en ensayos de obtención de pasta celulósica con madera de podas de olivo, con grados de refinados no excesivos (menores de 45°SR) se alcanzan índices de estallido de hasta 8 veces superiores de las pastas sin refinar, produciéndose también aumentos de 3 y 4 veces para los índices de tracción y de desgarro, respectivamente (Eugenio, 2001).

El refinado no es una operación que siempre se realice en la elaboración de pastas celulósicas, siendo sólo necesaria cuando así lo exijan las características del papel final que deseemos conseguir. Así, con una pasta blanqueada pero sin refinar se obtendrá un papel blanco, opaco, voluminoso y poco resistente, como es el caso del papel de filtro. En cambio, el papel obtenido con la misma pasta pero adecuadamente refinado sería traslucido, denso y muy resistente, del estilo del papel vegetal (Casey, 1990).

El refinado puede llevarse a cabo de una manera continua o discontinua, empleándose como equipos más comunes en esta operación los refinadores cónicos o de discos (Astals, 1988; Glasl y Bematec, 1988).

III.3.2. Procesos químicos de pasteado.

El objetivo general de los procesos químicos de obtención de pastas celulósicas es degradar y disolver la lignina, dejando gran parte de los carbohidratos intactos en las fibras. En la práctica, los métodos de obtención de pastas químicas son capaces de eliminar la mayor parte de la lignina, pero también degradan una cierta cantidad de hemicelulosa y celulosa, por lo que el rendimiento en pasta es bajo en

relación con el pasteado mecánico, usualmente entre el 40-60% de la materia prima original (Libby, 1997).

En el pasteado químico las astillas se cuecen en grandes digestores donde se les añaden determinados reactivos químicos, a temperatura y presión elevadas. Para que la deslignificación sea eficaz es necesario que los reactivos posean una buena velocidad de penetración en el interior de la astilla. Dicha velocidad de penetración es muy superior en el sentido longitudinal de la fibra, según su eje, que en el sentido radial. La penetración está muy influida por la densidad y la estructura de la madera utilizada como materia prima, así como por el tamaño de la astilla.

Durante la cocción, el contacto entre los reactivos y la lignina presente en la fibra provoca una serie de reacciones químicas, dando lugar a productos derivados de lignina y de hemicelulosa solubles en agua. Las lejías residuales, que contienen en forma soluble estos derivados, se eliminan posteriormente mediante lavado de las fibras.

III.3.2.1. Proceso a la sosa con antraquinona.

La producción de pasta celulósica a la sosa, es junto con el método kraft, uno de los dos principales procesos alcalinos. Frente al proceso kraft presenta ventajas de carácter medioambiental, al ser un proceso libre de azufre, por lo que sus lejías no son tan contaminantes. En ciertas situaciones, especialmente cuando la sensibilidad de la población frente a los olores es alta, se ha preferido utilizar el proceso a la sosa frente al proceso kraft. Las principales desventajas del proceso a la sosa frente al proceso kraft son que con éste último se consiguen rendimientos más elevados, son necesarios tiempos de cocción inferiores y se obtienen pastas con mejores propiedades de resistencia (Bryce, 1990).

El proceso a la sosa es aplicable sobre todo a las maderas de frondosas y a los materiales no madereros, sobre todo en el caso de producir categorías de papel en los que los requerimientos en cuanto a la resistencia de la pasta no sean muy elevados, pudiéndose además aumentar su resistencia mediante la adición de pastas kraft procedentes de maderas duras (coníferas). En cambio, para maderas de coníferas, aún siendo posible el utilizar el proceso a la sosa, no suele aplicarse, ya que normalmente se persigue conseguir un papel con una máxima resistencia física.

La lejía es una disolución de hidróxido sódico que, en concentración del 8 al 15% dependiendo de la materia prima utilizada, y temperaturas del orden de 170°C,

disuelve la madera y algo de celulosa. Al final del proceso de digestión se obtiene junto a las astillas cocidas un líquido oscuro, denominado lejía negra o residual, que contiene productos de degradación de lignina y celulosa, sales sódicas, lignofenolatos y el exceso de hidróxido sódico no consumido en el proceso.

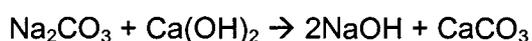
Como parte importante y fundamental de los procesos alcalinos está la recuperación de las lejías. Este proceso tiene un doble objetivo, por un lado medioambiental ya que las lejías no pueden ser vertidas en ninguna corriente natural, ya que provocarían una importante contaminación de las aguas y por otro lado, económico, debido a que el costo de los productos químicos es demasiado alto para que el proceso de pasteado resulte rentable, a menos que dichos productos se recuperen y vuelvan a utilizar.

Los pasos principales seguidos en la recuperación de las lejías dentro del proceso a la sosa son los siguientes:

1.- Concentración de la lejía negra hasta lograr por evaporación un elevado contenido de sólidos. La lejía negra que sale de los lavadores contiene de 14 a 18% de sólidos y debe concentrarse hasta lograr un nivel del 60%. Esta fase normalmente se lleva a cabo en evaporadores de múltiple efecto.

2.- Quema de la lejía negra concentrada en un horno de recuperación.

3.- Caustificación con cal del carbonato de sodio resultante convirtiéndolo en hidróxido de sodio:



Siempre tienen lugar algunas pérdidas de hidróxido sódico en el proceso de fabricación de pasta celulósica, principalmente en las operaciones de lavado y en los gases del horno de recuperación. Estas pérdidas, de aproximadamente el 10% del hidróxido de sodio utilizado, han de ser restauradas al circuito, bien directamente como hidróxido sódico o adicionando carbonato sódico en el proceso de caustificación. Esta última opción resulta más económica dado el menor coste del carbonato sódico respecto a la sosa.

La antraquinona, y otros compuestos cuya estructura está relacionada con ella, tienen un efecto muy señalado en las pastas producidas por proceso a la sosa, incluso cuando se agregan en cantidades muy pequeñas. Así, la adición de antraquinona a la lejía utilizada en las cocciones a la sosa en cantidades tan reducidas como 0,05 a 0,10% de la madera, produce velocidades de deslignificación, rendimientos en pasta y

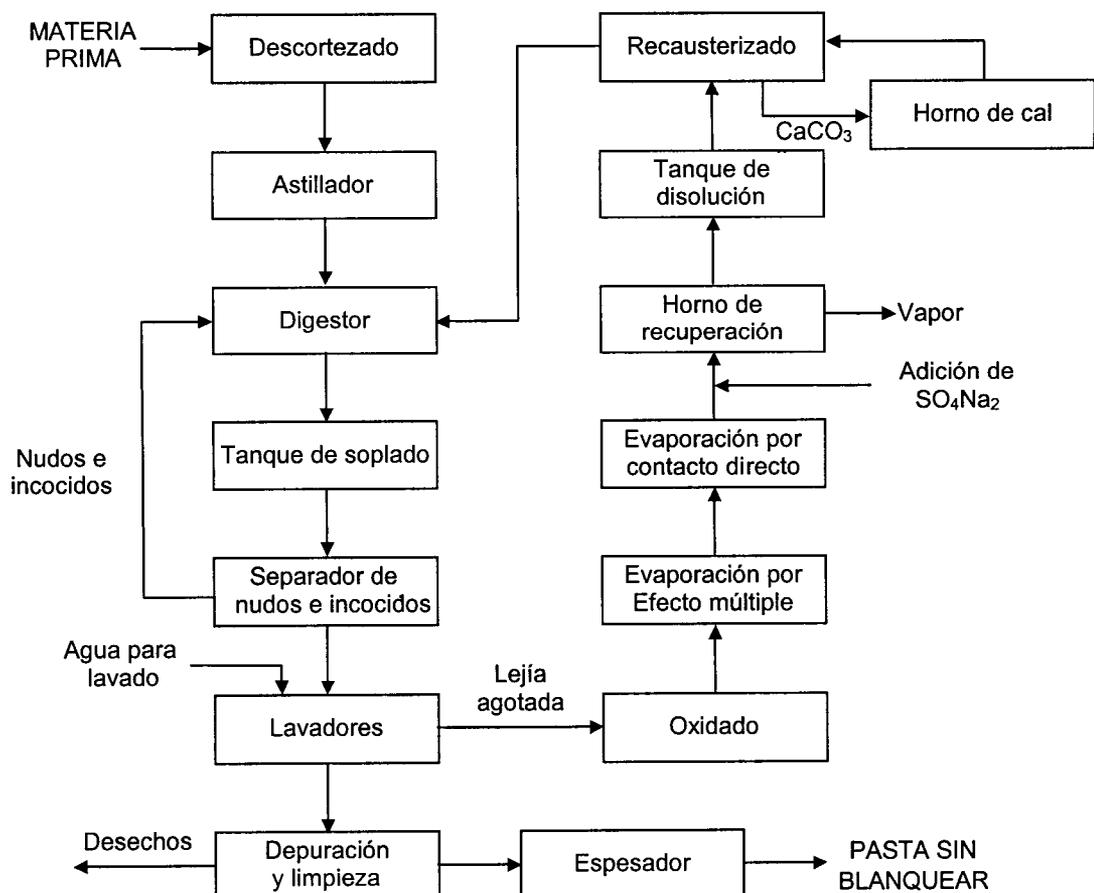
propiedades de resistencia del papel análogas a las que se obtendrían mediante el proceso kraft. Este aditivo también es usado frecuentemente en procesos alcalinos con todo tipo de materiales no madereros (Feng y Alen, 2001a,b; Antunes *et al.*, 2000; Kirci *et al.*, 1994; Hart *et al.*, 1991).

III.3.2.2. Proceso al sulfato o kraft.

El proceso kraft utiliza como lejía de cocción o lejía blanca una solución de hidróxido sódico y sulfuro sódico. La denominación de proceso al sulfato es debida a que es el sulfato sódico, y no el sulfuro, el reactivo que se repone al final de cada cocción, aunque el verdadero agente que actúa en la deslignificación sea el sulfuro.

Las operaciones implicadas en el proceso kraft se dividen en dos fases bien diferenciadas. La primera tiene como misión la obtención de pasta celulósica y la segunda la recuperación de los productos químicos usados. El flujo de todas las operaciones que intervienen en el proceso se representa en la figura. III.3.2.

. Figura III.3.2. Flujo de las operaciones en el proceso kraft.



En la primera fase de obtención de pasta celulósica se carga el digestor con las astillas, bien provenientes de troncos previamente descortezados y astillados o de aserraderos, y la lejía blanca ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$). La carga del digestor se puede realizar de forma continua o intermitente. El digestor se calienta hasta una temperatura de 160 a 180 °C y hasta una determinada presión (6 a 8 kg/cm^2). Las condiciones de presión y temperatura se han de mantener estable durante el tiempo que dure la cocción, normalmente de 2 a 4 horas.

Una vez finalizada la digestión, las astillas cocidas y la lejía gastada (lejía negra) se descargan en un tanque de soplado. Las partículas no cocidas de mayor tamaño, incocidos o nudos, se separan utilizando cribas perforadas y vuelven al digestor. A continuación la pasta se diluye hasta llegar a una baja consistencia y se eliminan los residuos de pequeño tamaño mediante cribados finos, bien de tipo centrífugo o por presión. El material ya limpio se espesa y se almacena. Las pastas con rendimientos del 55 al 60% requieren un refinado suave para separar las fibras. Este refinado se realiza generalmente antes del lavado, a fin de facilitar la eliminación de la lejía gastada.

La fase de recuperación de reactivos realiza cuatro importantes funciones dentro del proceso general de producción de pasta celulósica:

1. Destruye la materia orgánica disuelta durante la cocción y elimina una importante fuente potencial de contaminación de efluentes.
2. Genera grandes cantidades de calor, con lo que se puede obtener una parte considerable de las necesidades de la energía necesaria en la digestión.
3. Regenera el hidróxido sódico consumido en la cocción.
4. Convierte los compuestos de azufre de la lejía negra en sulfuro de sodio.

Los pasos a realizar para llevar a cabo esta recuperación de reactivos, son bastante similares a los detallados para el proceso a la sosa. En la práctica, la lejía negra procedente de los lavadores se concentra, mediante evaporadores, primero de efecto múltiple y luego de contacto directo, hasta lograr que la lejía tenga un contenido de sólidos superior al 60%. Para reducir al mínimo los problemas de olor causados por el sulfuro de hidrógeno, como fase previa a la evaporación, se produce la oxidación de la lejía negra.

A la lejía negra concentrada obtenida al final de la evaporación se le añade sulfato de sodio, incinerándose el producto resultante en el horno de recuperación. Se

produce entonces una ceniza que contiene principalmente carbonato y sulfuro de sodio. Este fundido se disuelve en agua y se caustifica con cal apagada formándose hidróxido sódico. El carbonato cálcico formado en dicha reacción se quema regenerando la cal, que podrá ser empleada en una nueva caustificación.

III.3.2.3. Procesos organosolv

En los procesos de cocción realizados por procesos clásicos de obtención de pasta celulósica se producen elevadas cantidades de lejías residuales de alto poder contaminante, principalmente si las mismas tienen compuestos de azufre, tal como en los casos de los procesos al sulfito y kraft. Esto conlleva una doble problemática, por un lado medioambiental, ya que dichos residuos, pese a ser tratados convenientemente, siempre conllevan el riesgo de ser vertidos en algún cauce natural de agua; y por otro lado, económica, dado los costes que su tratamiento y/o regeneración originan.

Desde hace tiempo se conoce la posibilidad de conseguir pastas celulósicas mediante la utilización de disolventes orgánicos, libres de azufre, cuya principal ventaja sobre gran parte de los procesos convencionales está en su menor riesgo de contaminación. Estos métodos, denominados genéricamente "organosolv", pueden llegar a jugar un papel complementario de los métodos convencionales de obtención de pastas (Rodríguez *et al.*, 1996). En la actualidad, su empleo se reduce a plantas piloto o pequeñas plantas industriales.

III.3.2.3.1. Disolventes orgánicos utilizados

Dentro de los procesos organosolv se ha ensayado con una gran cantidad de disolventes orgánicos (etanol, metanol, butanol, glicerol, glicol, etilenglicol, trietilenglicol, acetona, fenol, ácido fórmico, ácido acético, dioxano, éter, éster, etc.) puros o con la adición de algún catalizador. Estos procesos pueden ser ácidos o básicos dependiendo de cuál sea el pH de la cocción (Muurinen, 2000; Paszner y Cho, 1989).

En la tabla III.3.1, se recogen diferentes disolventes orgánicos ensayados para la obtención de pasta, así como las materias primas utilizadas (Rodríguez *et al.*, 1996; Oliet, 1999). Tal como se observa en la tabla, los alcoholes son los disolventes que más se han utilizado en la producción de pasta celulósica, aunque también se ha experimentado con ácidos orgánicos, ésteres, cetonas o aminas.

Tabla III.3.1. Disolventes orgánicos y materias primas ensayados en procesos organosolv

Medio de cocción	Materia prima utilizada
Alcoholes alifáticos (etanol, metanol)	
Etanol	Picea, eucalipto, álamo, bagazo, abedul, roble, paja, alerce.
Metanol	Álamo, paja, pino, eucalipto, abeto, bagazo, abedul, tsuga, picea, haya.
Otros alcoholes alifáticos	
Propanol	Álamo, bagazo, pino, picea, abedul.
Butanol	Bagazo, álamo, pino, eucalipto, abedul,
Pentanol	Álamo
Glicerol	Álamo
Tetrahidrofurfurool	Eucalipto, picea, abedul
Etilenglicol	Álamo, eucalipto, pino
Alcoholes aromáticos	
Fenol	Pino, abedul, bagazo, roble, paja, picea, hierba elefante
Cresol	Haya
Cetonas	
Acetona	Pino, picea, álamo, eucalipto, abeto
Ciclohexanona	Abeto, pino
Metiletilcetona	Abeto, pino
Ácidos orgánicos	
Ácido acético	Haya, álamo, eucalipto, pino, picea, abedul
Ácido fórmico	Eucalipto, pino, abedul, picea, carrizo.
Aminas	
Metilamina	Picea, pino
Dimetilamina	Pino
Etilamina	Pino
Etanolamina	Pino, picea
Dietanolamina	Pino
Etilendiamina	Álamo, pino, abeto, picea.
Trimetilamina	Picea
Otras aminas	Pino, picea
Otros disolventes: dioxano, acetónitrilo..	Pino, álamo, picea

Dentro de los alcoholes los disolventes más utilizados hasta la fecha han sido el etanol y el metanol. El etanol ya fue usado por Klason en 1893 para separar los componentes de la madera (Muurinen, 2000).

El etanol ha sido ensayado sobre un gran número de materias primas, tanto madereras como no madereras, solo o añadiéndole algún catalizador. Se ha empleado con pino (McGee y April, 1982; Aravamuthan *et al.*, 1989), eucalipto (Pereira *et al.*, 1986), álamo (Sierra y Tjeerdsma, 1995; Yoon y Labosky, 1998), bagazo (Liang *et al.*, 1989; Helmy y Abou-State, 1994), roble (Puech *et al.* 1990), abedul (Pan *et al.*, 1992), paja (Lachenal *et al.*, 1983), entre otros.

En muchos estudios de pasteado realizados con etanol son utilizados diferentes ácidos orgánicos como catalizadores. Cuando se opera a altas temperaturas no es necesario la adición de ningún catalizador, probablemente debido a que la deslignificación se ve favorecida por los propios ácidos orgánicos presentes en la madera (Sarkanen, 1980).

Por su parte, el metanol, ha sido utilizado con álamo, paja, pino, eucalipto, abeto, bagazo, abedul (Obracea *et al.*, 1994; Pekarovicova *et al.*, 1994; Jiménez *et al.*, 1997; Nada *et al.*, 1998a). También este alcohol ha sido utilizado como aditivo en el proceso kraft para mejorar la deslignificación (Norman *et al.*, 1992).

Estos alcoholes presentan diversas ventajas sobre otros disolventes, entre las que cabe destacar, las buenas características de las pastas obtenidas y su bajo punto de ebullición, lo que permite su recuperación de las lejías residuales obtenidas tras la cocción. Como gran inconveniente mencionar las altas presiones de operación que es necesario emplear en los digestores. Así la operación entre 170-200 °C con mezclas etanol/agua superiores al 50% dan lugar a presiones de 2000 a 3000 kPa.

Además del metanol y etanol existen otros alcoholes utilizados en los procesos organosolv: propanol, butanol, pentanol, glicerol, etilenglicol, el tetrahidrofurfurol y fenol (Hashem y Abo-Yousef, 1997; Jiménez *et al.*, 1999; Nada *et al.*, 1995; Bowers y April, 1977). Con algunos de estos alcoholes se logran mayores niveles de deslignificación que los logrados con etanol o metanol, además presentan la gran ventaja de poseer un mayor punto de ebullición lo que permite reducir la presión de operación. Como desventaja general es que su recuperación es algo más difícil tras el proceso de cocción.

Otros disolventes son las cetonas, tales como acetona, ciclohexanona y metiletilacetona (Zarubin *et al.*, 1989). En ensayos de pasteado realizados con

maderas de frondosas, usando un licor de cocción con 30% de acetona y 18% de amoníaco, se han obtenido pastas con valores de las propiedades de resistencia similares a los de pastas kraft, con la excepción del índice de desgarro (Haas y Lang 1974). No obstante, el grado de deslignificación de las cetonas es inferior al de otros disolventes orgánicos, lo que hace necesario que siempre sean utilizadas en mezcla con catalizadores.

También han sido muy utilizados, aunque no tanto como los alcoholes, los ácidos orgánicos, destacando el ácido fórmico y el ácido acético (Nimz y Casten, 1985; Baeza *et al.*, 1991; Benar y Schuchardt, 1994; Seisto *et al.*, 1997). En los procesos de pasteado no se suelen emplear puros siendo necesario el añadir un agente catalizador o incluso otro disolvente orgánico como acetona, etanol o metanol (Bucholtz y Jordan, 1983).

Mencionar, que junto a los disolventes orgánicos se han ensayado también numerosos catalizadores para mejorar la deslignificación. La naturaleza de los mismos es diversa: ácidos minerales (clorhídrico, sulfúrico, bromhídrico, etc.) u orgánicos (fórmico, acético, propiónico, oxálico, málico, salicílico, succínico, benzoico, cítrico, etc.), sales (cloruro aluminico, fluoruro bórico, cloruros, sulfatos y nitratos de calcio y magnesio, sulfitos, sulfuros, etc.) y otros productos (álcalis, amoníaco, antraquinona, etc.) (Paszner y Cho, 1989; Sarkanen, 1990; Benar y Schuchardt, 1994; Cochaux *et al.*, 1995).

III.4. BLANQUEO DE PASTAS

El blanqueo de las pastas celulósicas supone la eliminación o modificación de uno o más constituyentes absorbentes de luz, que serán modificados químicamente en estado sólido para disminuir esas características de absorción de luz, o bien solubilizarlas para facilitar su eliminación de la pasta. En general, se persigue la eliminación de componentes como la lignina, carbohidratos, resinas además de un ajuste de la viscosidad (Dence y Reeve, 1996; García y Vidal, 1984).

La lignina puede solubilizarse por oxidación, reducción o hidrólisis; carbohidratos y resinas se eliminan fundamentalmente en etapas alcalinas, y el ajuste de la viscosidad, que perjudica las propiedades físicas del papel pero homogeneiza su grado de polimerización, se efectúa en las etapas de oxidación. En el caso de pastas mecánicas o semiquímicas, puede convenir únicamente la modificación de los grupos cromóforos de la lignina empleando peróxidos, hidrosulfitos de sodio y zinc, borohidruro de sodio, bisulfito sódico, anhídrido sulfuroso, tiosulfato sódico y ozono, que, aunque no consiguen grados de blancura superiores al 70-80%, propician mayores rendimientos.

Para conseguir grados de blancura más elevados, es preciso partir de pastas químicas o algunas semiquímicas y utilizar un procedimiento de blanqueo por etapas. Tradicionalmente se ha empleado el cloro y sus derivados (hipocloritos de sodio y calcio, dióxido de cloro, clorito sódico, clorato sódico) y otros agentes (peróxidos de hidrógeno y sodio, oxígeno y ozono) en etapas de oxidación para degradar la lignina y etapas de extracción alcalina intermedias que neutralizan y disuelven los productos de degradación. En general, las pastas al sulfito son más fáciles de blanquear que las pastas al sulfato; tanto las pastas químicas como las semiquímicas requieren cloro o sus derivados y peróxidos y las pastas mecánicas requieren peróxidos e hidrosulfitos (García y Vidal, 1984).

El problema medioambiental asociado a la utilización de cloro y sus derivados, ha tratado de paliarse con cuatro enfoques diferentes de la investigación científica en los últimos años (Kirk y Chang, 1990; Loras, 1990; Collin, 1981):

- Utilizando secuencias tradicionales y optimizando el reciclado de los efluentes.
- Utilizando secuencias de blanqueo sin compuestos clorados en las primeras etapas y reciclado de los efluentes (sin cloruros).
- Nuevos procesos de blanqueo
- Blanqueo biológico.

En esta memoria, nos ocuparemos únicamente de los nuevos procesos de blanqueo que utilizan oxígeno (O), ozono (Z), peróxido de hidrógeno (P), dióxido de nitrógeno, perácidos, peroxosales, etc. y más concretamente en los tres primeros agentes que han sido los utilizados experimentalmente en este trabajo.

III.4.1. Blanqueo con oxígeno

La aplicación del oxígeno como agente blanqueante no se implantó comercialmente hasta la década de los 70 por la deficiente calidad de las pastas obtenidas. El descubrimiento de que compuestos de magnesio y silicatos protegen la fibra celulósica propició la aparición de instalaciones industriales, en las que se utilizaba el oxígeno como una etapa previa al blanqueo convencional (Dence y Reeve, 1996; Collin, 1981). Al mismo tiempo que se mantienen las propiedades de resistencia de las pastas y se aumenta la viscosidad, se consiguen ventajas medioambientales, energéticas y económicas (Prasad *et al.*, 1994).

Diversos autores han estudiado en años recientes diferentes aspectos de la deslignificación con oxígeno encaminados a una mejor utilización de este agente en el blanqueo de pastas celulósicas (Soini *et al.*, 1998; Valchev *et al.*, 1999; Agarwal *et al.*, 1999; Roost *et al.*, 2000).

La utilización de oxígeno antes del blanqueo con dióxido de cloro reduce los compuestos organoclorados adsorbibles (AOX y TOC) de los efluentes, en una proporción aproximada a la cantidad de lignina eliminada en la etapa de oxígeno, sin afectar a la relación cloro/carbono en los efluentes (Schwantes y McDonough, 1994).

La deslignificación con oxígeno en medio alcalino se incrementa al aumentar la temperatura de cocción del proceso kraft, cuyo límite viene impuesto por las mayores pérdidas de rendimiento y de las propiedades de resistencia de las pastas (Chen *et al.*, 1995).

Procesos de cocción super-batch de maderas blandas con un pretratamiento con oxígeno posterior consiguen números kappa de 5 a 6, que permiten utilizar secuencias posteriores totalmente libres de cloro como la Ozono - Peróxido de hidrógeno (Mohr *et al.*, 1994; Luttgén y Bottcher, 1994). Otros autores han estudiado también la aplicación de la secuencia ZP o ZEP después de la deslignificación con oxígeno de pastas celulósicas de maderas blandas obtenidas por los procesos ASAM, kraft y MSSAQ obteniendo buenos resultados de blancura, rendimiento y viscosidad (Oltmann *et al.*, 1994; Teder y Sjosstrom, 1996a; Kordsachia *et al.*, 1995).

La deslignificación en el blanqueo con oxígeno puede mejorarse sustancialmente (25% más de extracción) si se realiza una extracción alcalina previa. Estas pastas tienen mejores números kappas e índices de desgarró y tracción, pero son más difíciles de refinar (Li y McLeod, 1993). También se mejora el blanqueo con oxígeno, de pastas kraft, realizando una cloración previa con cloro y dióxido de cloro que eliminan trazas de metales. Al tiempo se aumenta la blancura y disminuye la degradación de los carbohidratos (Masura, 1993). Igual de efectivo es un pretratamiento con peroximonosulfato, si se eliminan previamente las trazas metálicas con DTPA o algún ácido mineral (Springer y McSweeny, 1993).

Se han planteado secuencias de blanqueo con más de una etapa de oxígeno. Por ejemplo, la secuencia OAE_{OP}QP (A: etapa con oxígeno activado, E_{OP}: extracción alcalina con oxígeno y peróxido de hidrógeno) rebaja el número kappa de pastas comerciales deslignificadas con oxígeno en más del 80% (Lee *et al.*, 1994). El ácido peroximonosulfúrico (Ps) aplicado entre dos etapas de deslignificación con oxígeno (OpsO), mejora la selectividad (eliminación del 70% de lignina) con unas pérdidas en las propiedades de resistencia del papel similares a las que suceden con una sola etapa de oxígeno (eliminación del 50% de lignina), y particularmente si se utiliza una etapa enzimática previa a la etapa Ps (Allison y McGrouther, 1995; Allison *et al.*, 1997). La secuencia (NO)DE_{OD} (NO: etapa con oxígeno y dióxido de nitrógeno, D: dióxido de cloro, E_O: extracción alcalina reforzada con oxígeno) consigue elevadas blancuras (91% ISO) sobre pastas kraft aunque origina productos gaseosos activos del ácido nítrico formado (Larsson y Samuelson, 1992). La secuencia OTO utiliza dimetildioxirano (T) como fuente de oxígeno activo y consigue números kappa y relaciones viscosidad/número kappa y viscosidad/blancura similares a las de la secuencia ODO (Hunt y Lee, 1995).

Sobre materiales alternativos a los madereros, el oxígeno se ha empleado como agente blanqueante sobre pasta kraft de paja de trigo (Abdulkarim y Rab, 1995; Roncero *et al.*, 2003) y pastas a la sosa de bagazo (Mohta *et al.*, 1998).

III.4.2. Blanqueo con ozono

Desde principios de siglo se conoce la capacidad deslignificante del ozono y también su condición de oxidante de la mayor parte de los constituyentes de las pastas celulósicas. De ahí el propósito de muchos estudios en los últimos años para identificar condiciones de operación que minimizen la degradación de los carbohidratos y con ello la pérdidas de propiedades mecánicas del papel y viscosidad

de las pastas (Liebergott *et al.*, 1992a; Liebergott *et al.*, 1992b). El ozono no solo produce efluentes sin compuestos organoclorados, no corrosivos y completamente reciclables (Byrd *et al.*, 1992), sino que además, respecto al oxígeno, produce un 60% menos de color y también la DQO es apreciablemente más baja (Bokstrom y Tuomi, 2001).

En las citadas revisiones bibliográficas de Liebergott y col., y Byrd y col. se condensan muchas de las ideas sobre mecanismos de la ozonización, actuación sobre diferentes tipos de pastas celulósicas e influencia y optimización de las variables de operación (concentración de ozono, temperatura y tiempo de operación, condiciones de mezclado, consistencia, efecto de las etapas de extracción alcalina, aditivos, pH, etc.). Mencionar también, por la especial influencia de la consistencia y protección de la fibra celulósica, sobre la selectividad en el blanqueo con ozono, los trabajos de Kappel *et al.*, 1994; Mielisch *et al.*, 1995; Chirat y Lachenal, 1995 y Bouchard *et al.*, 1995a.

La utilización de peroxoácidos (ácidos peracético y peroximonosulfúrico), ácido oxálico y agentes reductores (borohidruro sódico) después de las etapas de blanqueo con ozono, aumenta la blancura y mejora la viscosidad, la selectividad y propiedades de resistencia de las pastas (Ni *et al.*, 1996; Roncero *et al.*, 2000a; Odermatt *et al.*, 1998; Martens *et al.*, 1998; Saake *et al.*, 1998). También es conocida la mejora de la selectividad del blanqueo con ozono en pastas con bajos contenidos de lignina (Su y Hsieh, 1995). Todo ello ha llevado a diversos autores a centrar sus estudios en la influencia de otras etapas en secuencias de blanqueo que incorporen ozono (ZA, ZE, ZEP, ZED, ZEDD, ZEHD, ZEP, ZE/PDED, ZE/PHDH, ZEBP, ZEZ, ZEZEP, ZEZEZ, ZEZEZP, ZEZP, ZD, ZDED, ZDH, ZDP, ZDPD, ZH, ZHDEH, ZHDH, ZHP, ZOD, ZO_{ZW}PY, ZP, ZPH, ZPP, ZPZP, ZZZ, AZE, D/CZHD, DZ(DC)ZEH, DZED, DZEHD, EZEHD, NZE, NE/PDED, NE/PHDH, NOZE₀D, N/ZE/PDED, N/ZE/PHD, N/ZE/PHDH, OAZO, OAZQP, O(DZ)ED, O(DZ)(EOP)D(ED), O(OP)AZP, OPZED, OPZEP, OQPZP, OZ, OZD, OZDED, OZDPD, OZE, OZED, OZEDED, OZEOZDED, OZEP, OZEPD, OZE_bPY, OZH, OZP, OZPD, OZPY, OZPZP, OZQPP, PZ, PZEZ, QPQZ(PO), TOO(ZE)P(ZE)P, TOO(ZE)PP, donde A es una etapa con ácido peracético, H con hipoclorito, N con dióxido de nitrógeno, Y con ditionito sódico, T con un secuestrante y Q con un quelante (Liebergott *et al.*, 1992a; Liebergott *et al.*, 1992b; Byrd *et al.*, 1992; Teder y Sjostrom, 1996b; Rautonen *et al.*, 1996; Suss *et al.*, 1997; Vanlierop *et al.*, 1997; Strom, 1998).

Así, una etapa de extracción alcalina o de peróxido de hidrógeno, después de la etapa de blanqueo con ozono, despolimeriza fuertemente la celulosa debido a la presencia de grupos carbonilo e iones metálicos (Fe(II), Cu(II)), cuya concentración aumenta significativamente con el cierre de los circuitos en planta (Chirat y Lachenal, 1995). Ello puede resolverse mediante una etapa reductora con borohidruro sódico (Chirat y Lachenal, 1994, Chirat *et al.*, 1994). Además pueden utilizarse diversos aditivos en la extracción alcalina (borohidruro de sodio, peróxido de hidrógeno y oxígeno), que en general, reducen la disminución de la viscosidad o el valor del número kappa (Lindholm, 1993).

También se ha utilizado el blanqueo enzimático en etapa previa al blanqueo con ozono con varias enzimas comerciales. En general, se consigue un aumento de la blancura y una disminución del número kappa manteniendo similares propiedades de resistencia (Ragauskas *et al.*, 1994; Allison y Clark, 1994; Vicuna *et al.*, 1995).

III.4.3. Blanqueo con peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno tiene un efecto deslignificante en condiciones severas o de bajo contenido en lignina (pastas químicas), aunque puede utilizarse también en el blanqueo de pastas mecánicas, sin deslignificar y sin que sucedan pérdidas apreciables de rendimiento. Las ventajas de su utilización en el blanqueo de pastas celulósicas, radican en su facilidad de manipulación y aplicación, su versatilidad, en la naturaleza no tóxica de sus productos de reacción, su poca volatilidad y su fácil transporte y almacenamiento. Su principal problema está en su fácil descomposición, por lo que debe aplicarse en condiciones alcalinas controladas (Dence y Reeve, 1996). De ahí que en la mayoría de las secuencias de blanqueo, el peróxido de hidrógeno se aplique como última etapa, aumentando la blancura y estabilidad de las pastas; en las etapas de extracción alcalina, disminuyendo el amarilleamiento de las pastas y el consumo de dióxido de cloro posterior o como primera etapa para reducir o eliminar la cloración convencional (García y Vidal, 1984; Loras, 1990).

Un aspecto especialmente importante en el blanqueo de pastas celulósicas con peróxido de hidrógeno es la presencia en el medio de iones metálicos y enzimas que catalizan la dismutación del peróxido. Se evita mediante aditivos tales como los silicatos con pequeñas cantidades de Mg(II) (Hobbs y Abbot, 1994a). Al utilizar peróxido de hidrógeno en la primera etapa de blanqueo es preciso un pretratamiento ácido de la pasta o la adición de un quelante para eliminar los metales (Bouchard *et al.*, 1995b; Lapierre *et al.*, 1997). También se ha propuesto la adición de nitrato

alumínico, que modifica el comportamiento catalítico de los metales de transición presentes en la pasta (Hobbs y Abbot, 1994b), el cambio iónico para la eliminación de estos iones metálicos (Bryant y Edwards, 1996) o la utilización de zeolitas para inhibir la descomposición del peróxido de hidrógeno por los metales de transición (Dyhr and Sterte, 1998).

Se han propuesto otros aditivos como el tetraacetato de etilendiamina (EDTA), el ácido N-hidroxietilén diamina tetracético (HEDTA), el pentaacetato de dietilentriamina (DTPA), el triacetato de nitrilo (NTA), 1-5diacetil-2, 4 dioxohexahidro-1, 3, 4 triacina (DAHT), dietilenotriaminapentametileno-ácido fosfónico (DTPMPA) y otros poliacrilatos, organofosforados y polilactonas, para sustituir o utilizar conjuntamente con las sales de magnesio y disminuir en mayor extensión la degradación de los carbohidratos (Prasakis *et al.*, 1996).

Otros autores, han estudiado diferentes aspectos de la utilización del peróxido de hidrógeno encaminados a una mejor utilización de este agente en el blanqueo de pastas celulósicas. Por ejemplo, la sustitución del hidróxido sódico por carbonato sódico (decrece algo la blancura pero aumenta su estabilidad) u óxidos e hidróxidos de calcio y magnesio, que proporcionan mayor blancura y menor DQO del licor residual (Nystrom *et al.*, 1993).

Varios autores utilizan el peróxido de hidrógeno con un pretratamiento enzimático en el blanqueo de pastas de diversos materiales (pastas kraft de maderas duras y blandas, pastas de picea al sulfito, pastas de bagazo). Se han ensayado xilanasas, manasas, lignina-manganeso-peroxidasas, lacasas y pectinasas procedentes de *Trichoderma reesei*, *Dictyoglomus sp* y *Trametes versicolor* en etapas previas al blanqueo con peróxido de hidrógeno o en secuencias de blanqueo (XEP, XP, XQP, XPE, etc. En general, se consiguen blancuras más elevadas que si no se utilizase la etapa enzimática (Prasad *et al.*, 1996; Buchert *et al.*, 1993; Ratto *et al.*, 1994; Wong *et al.*, 1997; Zhan *et al.*, 1999; Reid y Ricard 2000).

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procesos y la metodología seguida para la obtención de los resultados experimentales. De esta manera se mencionarán los métodos utilizados para la evaluación de la producción y localización de la materia prima, podas de encina, así como las técnicas empleadas para su caracterización. También se detallará la metodología seguida para la obtención y blanqueo de pasta celulósica y los ensayos conducentes a la caracterización de las propiedades de dichas pastas así como de las hojas obtenidas a partir de ellas. En todos los casos se describirán los equipos utilizados para realizar los diferentes procesos

IV.1. ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El conocimiento de la cantidad, tanto actual como potencial, de una determinada materia prima es fundamental para poder afirmar si la misma es interesante para su utilización en la obtención de pastas celulósicas.

Asimismo, la distribución espacial de dicha producción nos indicará en que preciso lugar sería adecuado localizar una hipotética planta de producción de pasta celulósica a partir de dicha materia prima. De forma lógica, se supone que la ubicación de dicha planta estaría en un emplazamiento bien comunicado en el centro geográfico del área de producción, minimizándose así los costes de transporte.

En este apartado se expone la metodología empleada en la recopilación de datos sobre la producción y la distribución de los residuos de podas de encina, así como la localización de las masas de esta especie. Este análisis se particularizará de forma concreta para Andalucía, ya que esta región es la que presenta mayores superficies de encinar, y consecuentemente es la que genera mayores residuos provenientes de podas.

IV.1.1. Cuantificación y localización de residuos de poda de encina

Para estimar la cantidad de leña que se produce en Andalucía se utiliza un doble criterio:

- 1.- A partir de los datos recogidos en los datos del Anuario de Estadística Agraria. Se partirá de los datos de las leñas de quercíneas por año y provincia reflejados en los correspondientes anuarios (Ministerio de Agricultura, 2000; Instituto de Estadística de Andalucía, 1997-2002). Para determinar que cantidad del total de leñas de

quercíneas corresponde a la encina, se desglosan dichos datos en función de las superficies de encinar existentes en cada provincia respecto a la superficie total de montes de *Quercus* presentes en la misma.

2.- Producción potencial. Se estimará la producción de leña potencial de encina que pueden producir los montes andaluces promediando valores de producción por árbol y superficie aportados por diferentes autores (Cañellas, 1991; Montero y Currás, 1989)

Se justifica la utilización conjunta de los datos de las fuentes anteriormente citadas, por las deficiencias, que para obtener el conjunto de la superficie de encinar, presentan ambas fuentes. Por un lado las superficies disponibles en los datos proporcionados por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía no se desglosan los datos de encinar respecto al resto de quercíneas, mientras que en el Inventario Forestal (Ministerio de Medio Ambiente, 1997) sí se realiza dicho desglose, pero sin contabilizar las típicas formaciones de dehesa (encinar con pastizal).

IV.1.2. Caracterización química de la materia prima

La caracterización de la materia prima es el primer paso para verificar la posible aptitud de un material para la obtención de pastas celulósicas. De hecho, una vez conocidas las características de una determinada materia prima puede hacerse una aproximación de sí el mismo es un material apto para la obtención de celulosa, así como cual sería el proceso más idóneo para su elaboración.

Los diferentes componentes que constituyen la materia prima se dividen en dos grandes grupos, por un lado los fundamentales, tales como celulosa, hemicelulosa y lignina, y por otro, los minoritarios, dentro de los cuales se incluyen sustancias como resinas, grasas, ceras, taninos, colorantes, azúcares, sales minerales, etc.

La obtención de un valor para cada una de las propiedades de una determinada muestra o porción de materia prima, no garantiza que dicho dato sea invariable para otras muestras de la misma especie vegetal. Siempre hay que contar que la composición puede variar debido al clima, la época del año, la edad de la planta así como la parte del vegetal de donde se ha tomado la muestra. No obstante, estos datos, aún no siendo de carácter absoluto, dan la idea de la aptitud del material para la obtención de pasta celulósica así como para contrastarlos con los obtenidos en otros materiales.

La secuencia de los ensayos utilizados para caracterizar la materia prima aparece en la figura IV.1.1. Se mencionan entre paréntesis la metodología o norma internacional seguida en cada proceso o determinación.

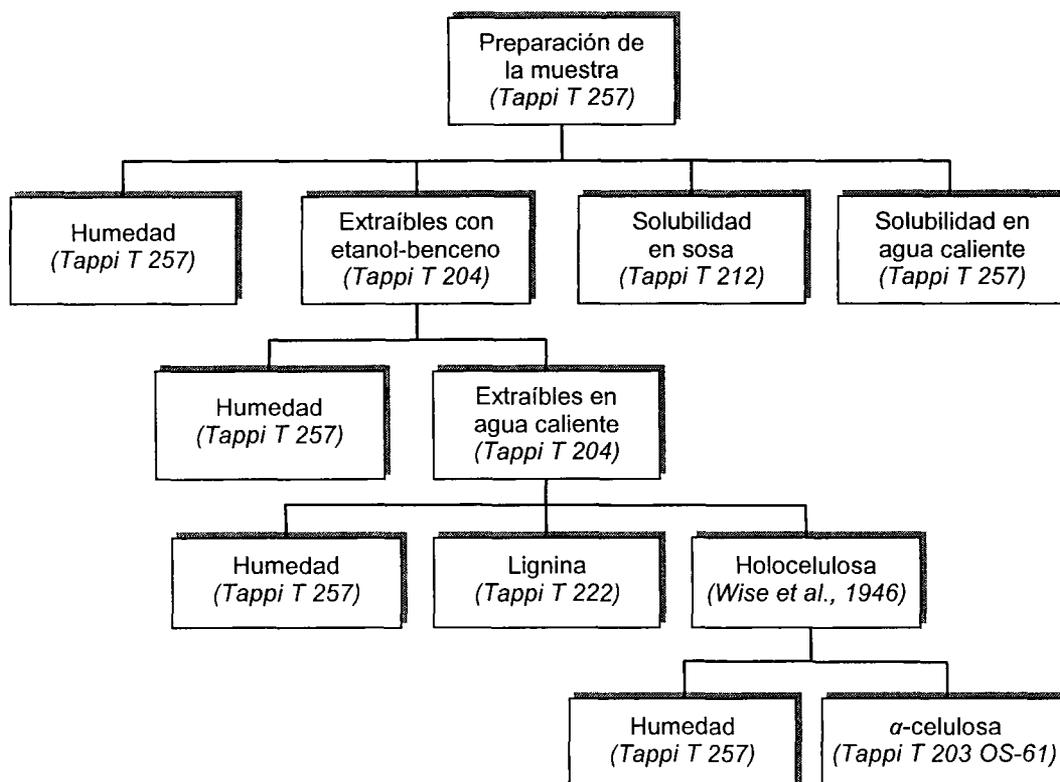


Figura IV.1.1. Caracterización de la materia prima

IV.1.2.1. Preparación de la muestra

Consiste en acondicionar la muestra según unas condiciones de tamaño y secado adecuadas para asegurar la homogeneidad de las alícuotas utilizadas.

Este proceso, para el caso de la madera procedente de podas de encina utilizadas en el presente estudio, se ha realizado con la secuencia de las operaciones que se describen a continuación:

Descortezado.

El descortezado no es una operación estrictamente necesaria para la elaboración de pasta de papel. No obstante, si resulta bastante recomendable debido a la cantidad de reactivos que normalmente consume la corteza, así como por la disminución de algunas propiedades físicas y aptitud para el blanqueo que conlleva la utilización de madera no descortezada.

El descortezado de la madera de poda utilizado en el presente trabajo se realizó de forma manual mediante el empleo de hachas de pequeño tamaño. (Figura IV.1.2). Existen descortezadoras industriales, actualmente en uso con otros materiales madereros, específicas para realizar esta función.



Figura IV.1.2. Madera procedente de poda de encina una vez descortezada

Astillado.

El astillado de la madera se realizó con una máquina astilladora semindustrial (Figura IV.1.3). Esta astilladora funciona con una base giratoria que está provista de cuchillas situadas de forma radial en su superficie y que sobresalen ligeramente de su plano. Mediante una cinta alimentadora el tronco o tablas inciden sobre el disco giratorio, habitualmente con un ángulo de unos 45° en relación con el eje de giro del disco. En la tolva de salida la astilladora dispone de un sistema de clasificación del material según su tamaño. Esto permite elegir astillas de diferentes dimensiones adecuadas para el pasteado posterior.

Se astilló, en fracciones separadas, tanto madera con corteza como madera previamente descortezada. De esta forma, posteriormente, se pudo hacer la caracterización de cada una de las fracciones de forma diferenciada, y comparar la influencia de la corteza en las propiedades generales de la materia prima.



Figura IV.1.3. Astilladora semindustrial utilizada para el astillado de la madera de encina

Molido y tamizado

Los ensayos para caracterizar la materia prima requieren que la muestra presente unas condiciones de secado y tamaño adecuadas. Para conseguir esto, la astilla conseguida en la fase de astillado se sometió a un secado previo, a temperatura ambiente, y posteriormente, a una molienda en frío.

La molienda se realizó en un molino de martillos (Figura IV.1.4)

La viruta obtenida a la salida del molino se tamizó, eligiéndose para los posteriores análisis la fracción comprendida entre 0,25 y 0,40 mm. Hay que considerar que las partículas mayores de 0,40 mm no son debidamente atacadas por los reactivos y las menores de 0,25 mm pueden ocasionar problemas en la filtración.

Se obtuvieron virutas de tres tipos diferentes: madera sin corteza, madera con corteza y corteza por separado.

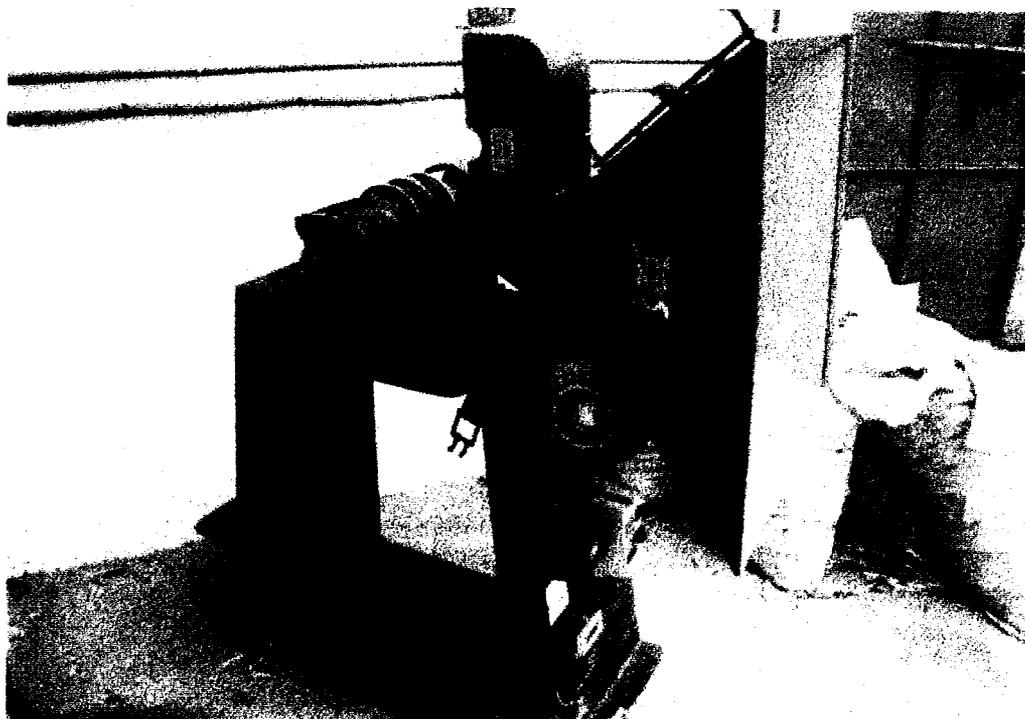


Figura IV.1.4. Molino de martillos utilizado para la preparación de la muestra de materia prima

IV.1.2.2. Humedad (Norma Tappi T 257)

Esta determinación es necesaria para poder referir los resultados de los análisis posteriores a muestra seca.

El modo de operar consiste en pesar 2 g aproximadamente de muestra en un pesasustancias e introducirlos en una estufa a 105 ± 3 °C durante 24 horas, hasta pesada constante. Generalmente la pérdida de volátiles no es apreciable. En el caso de materias primas con gran cantidad de resinas se ha de reducir la temperatura y secar en estufa de vacío.

IV.1.2.3. Solubilidad en sosa al 1% (Norma Tappi T 212)

El porcentaje de solubilidad de la muestra en sosa al 1% es inversamente proporcional a su rendimiento. En un vaso de precipitados se pesan 2 g aproximadamente de muestra y se añaden 100 ml de sosa al 1 %; se tapa con un vidrio de reloj y se calienta en baño maría durante una hora, con agitación esporádica. Se filtra en una placa del número 1 ó 2, lavándose con 50 ml de ácido acético 2 N y con agua caliente. Después se seca durante 24 h en estufa a 100 - 105 °C y se pesa. El resultado se expresa en % sobre base seca. Este ensayo mide el grado de

putrefacción del material por ataque de hongos, lo que hace descender el rendimiento en celulosa.

IV.1.2.4. Solubilidad en agua (Norma Tappi T 257)

Puede realizarse en caliente (100 °C) o en frío (temperatura ambiente). El agua caliente solubiliza o aumenta la solubilidad de sales minerales, almidón, proteínas, gomas, taninos, etc. y provoca una hidrólisis de polisacáridos a azúcares.

En el caso de materiales como la paja de cereales facilita el blanqueo posterior de la pasta, al eliminar ciertas sustancias. Ello economiza el proceso.

Para determinar la solubilidad en agua caliente se pesan 2 g aproximadamente de muestra en un vaso de precipitados añadiendo 100 ml de agua. En baño maría de glicerina se calienta a 100 °C durante 3 horas, tapando con vidrio de reloj y agitando esporádicamente. Se filtra con placa del número 2, previamente tarada, y se lava con agua caliente, secándose en estufa a 100-105 °C durante 24 horas y se pesa. El resultado se expresa en % sobre base seca.

IV.1.2.5. Extraíbles con etanol-benceno (Norma Tappi T 204)

Determinadas sustancias no solubles en agua, como resinas, ceras, grasas, aceites, clorofilas, gomas, etc., pueden precipitar ocasionando manchas en el papel y obturando las mallas metálicas en los procesos posteriores de cocción y blanqueo. La extracción de sustancias solubles en alcohol-benceno, permite además, eliminar sustancias que interfieren en análisis posteriores.

La extracción con etanol-benceno se realiza como sigue: se toma una muestra de 20 g aproximadamente en un cartucho de papel de filtro, previamente tarado, y se introducen en un extractar Soxhlet que se acopla a un matraz erlenmeyer de boca esmerilada y a un refrigerante. Se añade una mezcla etanol-benceno (1:2) hasta una sifonada y algo más de media. Se realizan extracciones hasta que no se aprecie coloración en el sifón, aunque no debe sobrepasarse de 6 horas. Se retira el disolvente y se deja el extracto hasta que se tenga un pequeño volumen en el matraz, dejándolo un tiempo, a temperatura ambiente, para su evaporación e introduciéndolo en una estufa a 100-105 °C hasta punto de caramelo. Como el matraz estaba tarado se pesa una vez frío, obteniéndose por diferencia el contenido de extracto. Después se extiende la muestra y se deja secar a temperatura ambiente. El resultado se expresa en % sobre base seca.

IV.1.2.6. Lignina (Norma Tappi T 222)

Se pesa 1 g aproximadamente de muestra colocándolo en un vaso de precipitados, al que se añaden 15 ml de ácido sulfúrico al 72%, agitando esporádicamente durante 2 horas a 12-15 °C. Después se trasvasa el contenido del vaso a un matraz, completando el volumen hasta 600 ml con agua destilada. Se hierve a reflujo durante 4 horas. Se filtra en una placa del número 3, previamente tarada, y se lava con agua caliente hasta pH neutro. Se seca en estufa a 100-105 °C durante 24 horas, pesándose una vez frío. Los resultados se expresan en % sobre base seca y sin extraer mediante la expresión:

$$\% \text{ lignina} = \frac{h \cdot P_1}{P_2}$$

Donde: h es el peso obtenido en el ensayo, P₁ el % de muestra sin extractos y P₂ el peso de la muestra seca.

IV.1.2.7. Holocelulosa (Método de Wise *et al.*, 1946)

Se basa en que el dióxido de cloro desprendido en sucesivos tratamientos con clorito sódico, ataca y disuelve selectivamente la lignina, permaneciendo inalterables los hidratos de carbono.

Se pesan 5 g aproximadamente de muestra y se llevan a un erlenmeyer, añadiendo 160 ml de agua. Una vez calentados en baño maría a 75-80 °C se añaden 1,5 g de clorito sódico y 10 gotas de acético glacial concentrado. Se agita periódicamente y cada hora se añade otra dosis de clorito y acético, hasta 3 tratamientos. Se continúa si no se blanquea. Después se enfría y filtra en una placa del número 2, previamente tarada, a la que se añade un poco de acetona y se lava con agua fría. Se seca en estufa a 100-105 °C durante 24 horas y se pesa. Los resultados se expresan en % sobre base seca y sin extraer. Siempre se ha de adicionar el acético antes que el clorito. Para seguir con los análisis de la celulosa (α , β y γ) es preferible no dejar secar totalmente la muestra.

IV.1.2.8. α -celulosa (Norma Tappi T 203 OS-61)

Se pesan aproximadamente 3 g de muestra, colocándolos en un vaso de precipitados al baño maría a 20 °C. Se miden 75 ml de sosa al 17,5 %, que se añaden de la siguiente forma:

- 15 ml y agitar durante 1 minuto
- 10 ml y agitar durante 45 segundos
- 10 ml y agitar durante 15 segundos

Se deja reposar durante 1 minuto, y se continúa de la siguiente manera:

- 10 ml y agitar durante 2,5 minutos
- A los 2,5 minutos añadir 10 ml
- A los 2,5 minutos añadir 10 ml
- A los 2,5 minutos añadir 10 ml y agitar 2,5 minutos

Después se cubre con un vidrio de reloj y se deja reposar 30 minutos. Se añaden 100 ml de agua y se agita rápida y vigorosamente. Se deja reposar durante 30 minutos y se filtra en placa del número 2 sobre un kitasato limpio; se lava el vaso con 25 ml de sosa al 8,3 % y se filtra, durante 5 minutos. Después de lavar 5 veces con porciones de 50 ml de agua (de este filtrado pueden determinarse la β y γ -celulosa), nuevamente se lava con 400 ml de agua sobre otro kitasato. Sin vacío, se llena la placa con ácido acético 2N y se deja 5 minutos, antes de aspirar. Se lava con agua hasta que no dé reacción ácida. Finalmente se seca, enfría y pesa. Se expresa el resultado en % sobre materia seca, previa deducción de las cantidades de lignina y cenizas. Durante todo el procedimiento debe mantenerse la disolución de sosa, el agua destilada y el ácido acético a 20 °C.

IV.1.3. Caracterización física de la materia prima. Longitud de fibras.

La característica física más importante de cara a la obtención de pasta celulósica es la longitud de fibra (García, 1986).

La longitud de fibra de la materia prima de la madera procedente de podas de encina se ha realizado con un microscopio con conexión a un PC, lo que ha permitido la captura de imágenes y realizar mediciones sobre las mismas.

Para efectuar los ensayos de longitud de fibras de las materias primas se procede como sigue. Primero se individualizan las fibras, tomando una pequeña porción de materia prima e introduciéndola en un tubo de ensayo con un tercio de volumen de disolución de Schultz (200 ml de agua, 80 ml de ácido nítrico concentrado y 4 g de clorato potásico). El conjunto se introduce en un baño maría durante del tiempo necesario para su disgregación. Después de filtra y lava el contenido del tubo de ensayo, tomando una porción de las fibras depositadas en el filtro que se suspende en agua para conseguir la máxima individualización de las fibras. Posteriormente se ponen unas gotas de esta suspensión en un portaobjetos y se adecua para su posterior estudio microscópico.

Para la medida de la longitud de las fibras se ha utilizado un micrómetro dividido en unidades de 100μ . Colocado sobre el portaobjetos ha permitido efectuar las mediciones directamente sobre las imágenes capturadas por el ordenador. Se ha procedido a la medición de un total de 100 fibras siendo elegidas las mismas al azar entre las que claramente se observaba que no presentaban roturas y que sus extremos estaban intactos.

IV.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PASTA CELULÓSICA

IV.2.1. Preparación de la materia prima.

Como primer proceso para la obtención de pasta celulósica hay que realizar una preparación de la materia prima, en nuestro caso madera procedente de poda de encina, que se va a utilizar en la cocción.

Las labores de preparación de la muestra consistirán en un descortezado y un astillado, similares a los descritos en el apartado IV.1.2 para la caracterización química de la materia prima. El astillado se realiza mediante un astillador semindustrial mediante el cual se consiguen astillas de 20 a 30 mm de ancho, 40 a 50 mm de largo y un grosor de 2 a 3 mm.

IV.2.2. Operaciones previas a la cocción.

Una vez obtenida la astilla que se va a emplear en el proceso de pasteado y antes de proceder al mismo se deben preparar las lejías de cocción y realizar un prelavado de las astillas dentro del digestor.

Mencionar que en cada una de los ensayos realizados se ha utilizado una cantidad de materia de 1.500 g de materia seca. La humedad se ha determinado de acuerdo al apartado IV.1.2.

IV.2.2.1. Prelavado

El prelavado consiste en una precocción de la materia prima en un medio acuoso ácido con el objeto de impregnar la madera, eliminar suciedad y facilitar la deslignificación en la cocción posterior. El medio ácido puede conseguirse con los ácidos liberados por la madera o con aditivos ácidos añadidos para aumentar la intensidad del tratamiento. Este pretratamiento origina diversos efectos positivos sobre las propiedades de las pastas celulósicas obtenidas. Así, se logra una pasta con una mayor proporción de α -celulosa, poco degradada, y con mejores propiedades mecánicas (Sarkanen, 1980; Aravamuthan *et al.*, 1989; Papaptheophanus *et al.*, 1995)

En nuestro caso el prelavado se ha realizado introduciendo la materia prima en el digestor completando con agua hasta un nivel de 12 l. Se ha puesto en marcha el digestor permaneciendo activo hasta que la temperatura ha alcanzado los 130 °C, momento en que se ha apagado dejándolo enfriar el mínimo tiempo posible para proceder a su apertura. Posteriormente, se ha eliminado el líquido de la precocción y

se ha procedido a pesar las astillas resultantes. El tiempo de calentamiento hasta el final de la precocción ha sido de 20 a 25 minutos.

IV.2.2.2. Preparación de lejías y disolvente.

Se definen algunos parámetros que caracterizan al licor de cocción o al disolvente empleados en los diferentes procesos de cocción ensayados.

Concentración de hidróxido sódico

Para la determinación de la concentración de hidróxido sódico en las lejías blancas del proceso a la sosa se toman 10 ml de lejía y se valoran con ácido clorhídrico hasta pH = 9,3. El hidróxido sódico, expresada como gramos de óxido sódico, en tanto por ciento sobre materia prima (madera de poda de encina) seca, viene dada por la ecuación:

$$\text{Na}_2\text{O}(\text{g}) = \frac{(A \times N_{\text{HCl}} \times 3,09 \cdot V_T) \times 100}{P}$$

Donde A son los ml de ácido clorhídrico consumido, N_{HCl} la normalidad del ácido, V_T el volumen total de lejía que se ha de preparar y P el peso de materia prima seca utilizado.

Álcali activo

El álcali activo se define como el porcentaje de hidróxido sódico y sulfuro sódico, expresados como óxido sódico, sobre materia prima seca.

En las lejías kraft, el álcali activo se valora tomando 5 ml de lejía, añadiendo 50 ml de agua y 25 ml de cloruro de bario al 10%, y titulando con ácido clorhídrico hasta pH 9,3; el volumen de ácido gastado se denomina A. Después se añaden 5 ml de formaldehído al 40% y se continúa la valoración hasta pH de 9,3; el ácido gastado se denomina B. El porcentaje de álcali activo, sobre materia prima seca, viene dado por:

$$\text{Alcali activo} = \frac{(B \times N_{\text{HCl}} \times 30,9 \cdot V_T) \times 100}{P \times V}$$

Donde: B es el valor antes mencionado, N_{HCl} la normalidad del ácido clorhídrico, V_T el volumen total de lejía que se desea preparar, P el peso de materia prima seca utilizado y V los ml de lejía valorados.

Sulfidez

Se define como el porcentaje de óxido sódico respecto al álcali activo, expresados ambos como óxido sódico.

Se calcula mediante la expresión:

$$\text{Sulfidez} = \frac{2 \times (B - A) \times 100}{B}$$

Donde A y B tiene el significado señalado en el apartado anterior.

Concentración de disolvente (etilenglicol)

La cantidad de etilenglicol a utilizar en el proceso de cocción viene determinada por la concentración que vayamos a utilizar en cada ensayo, y referida a la cantidad de materia prima seca.

Se calcula mediante la expresión:

$$\text{EG} = \text{Conc EG} \times P / 100$$

Donde EG es la cantidad, en gramos, de etilenglicol a introducir en el digestor, Conc EG es la concentración, en tanto por ciento, de etilenglicol, y P el peso, en gramos, de materia prima seca utilizado.

IV.2.3. Proceso de cocción.

La cocción o pasteado ha de realizarse en un digestor capaz de aguantar las temperaturas y presiones generados en el proceso de cocción. El digestor utilizado en el presente trabajo, figura IV.2.1, consta de un reactor cilíndrico con una capacidad de 15 litros. Dicho reactor está rodeado por una camisa constituida por un sistema de resistencias eléctricas que le proporcionan el calor necesario para alcanzar la temperatura programada en cada experimento. El reactor está dotado de un giro continuo, transmitido por un eje que está unido a la unidad de control del digestor. Como medida de seguridad, el reactor lleva en su parte superior una válvula de expansión, para el caso de que se sobrepase el umbral máximo de presión, establecido en 15 kg/cm².

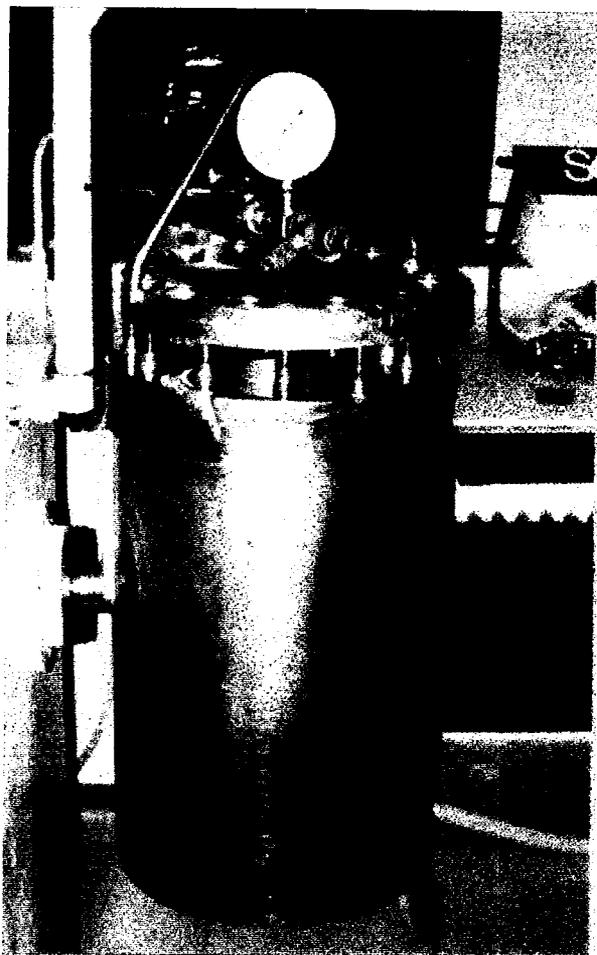


Figura IV.2.1. Digestor utilizado para la obtención de pastas.

IV.2.4. Tratamientos posteriores a la cocción.

Una vez finalizada la cocción se procede a la toma de muestras de las lejías negras y al lavado de las pastas obtenidas. El lavado se realiza con abundante agua en bandejas dotadas en su fondo con un tamiz de luz de malla de 0,16 mm, que impide el paso de la pasta celulósica. En el lavado de la pasta obtenida en el proceso con etilenglicol, previo al lavado con agua, se realiza un lavado previo con una mezcla de etilenglicol / agua al 50%. Este lavado se hace necesario, ya que en medio ácido la lignina disuelta que queda en el interior de las astillas cocidas se encuentra protonada, y por tanto precipitaría si el lavado se realizase simplemente con agua.

Las pastas ya lavadas se someten a diferentes operaciones de

tratamiento mecánico y de separación. Estas operaciones, cuya secuencia se refleja en la figura IV.2.2, son las siguientes:

Desintegrado

Consiste en una primera desintegración en húmedo de la pasta obtenida en la cocción, que se realiza mediante un desintegrador de materiales cocidos (figura IV.2.3) El desfibrador consta de un recipiente cilíndrico, con una capacidad de 30 litros, provisto en su parte inferior de una hélice accionada por un motor que gira a 1.450 r.p.m. Debajo de esta hélice, en la parte más baja del recipiente cilíndrico, se sitúa un tubo de vaciado con su correspondiente válvula de cierre. La pared interior del recipiente está provista de dos perfiles rectangulares cortacorrientes. Debido a la forma y diseño de la hélice agitadora y a la existencia de los cortacorrientes, la

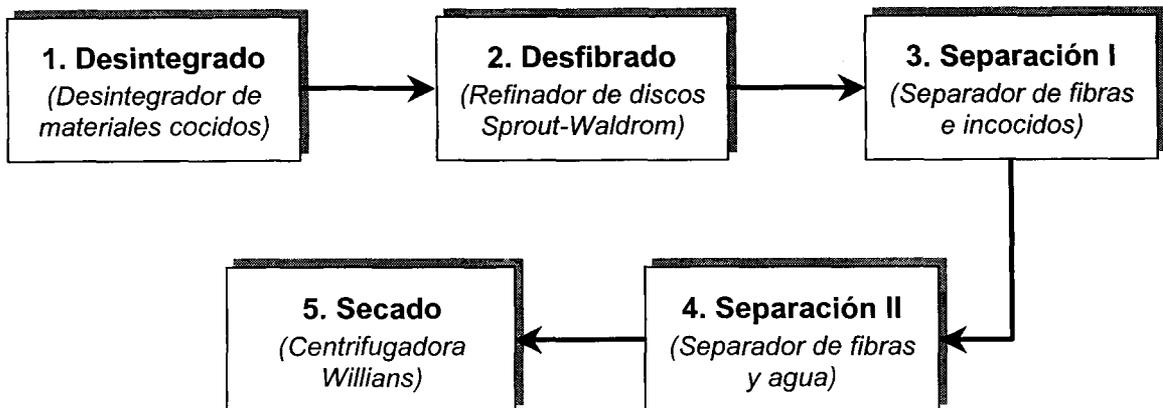


Figura IV.2.2. Secuencia de operaciones posteriores a la cocción

desintegración de los materiales celulósicos es muy eficaz, no ocasionando cortes en las fibras de celulosa ni produciendo un refinado no deseable de la pasta

Desfibrado

Después de la desintegración, la pasta pasa a un refinador de discos del tipo Sprout -Waldron. Esta unidad, además de realizar el refinado de cualquier tipo de fibra, puede también utilizarse para la preparación de la materia prima y en el desfibrado de materiales cocidos. El sistema de discos refinadores es accionado mediante un motor de 25 CV. La alimentación puede realizarse manualmente, accionando una manivela que actúa sobre un tornillo sin fin, o más comúnmente mediante motor eléctrico. El equipo completo, así como uno de los discos refinadores se presenta en la figura IV.2.4.

Separación de fibras

Después de haber pasado por el refinador de discos la pasta se hace pasar por un separador de fibras e incocidos y por un separador de fibra y agua. El separador de fibras e incocidos está formado por un recipiente cilíndrico de 40 cm de diámetro con una capacidad de 20 litros. En su base inferior existe un filtro constituido por una placa metálica circular atravesado por ranuras longitudinales rectas de 0,4 mm de anchura, distribuidas en dos secciones semicirculares (figura IV.2.5). Debajo de este filtro existe una cámara donde pasa la pasta, libre ya de incocidos, junto con el agua utilizada en la separación.

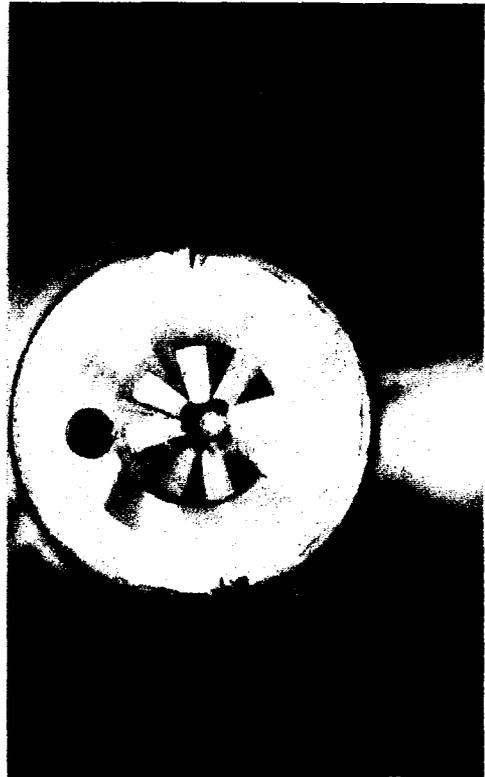
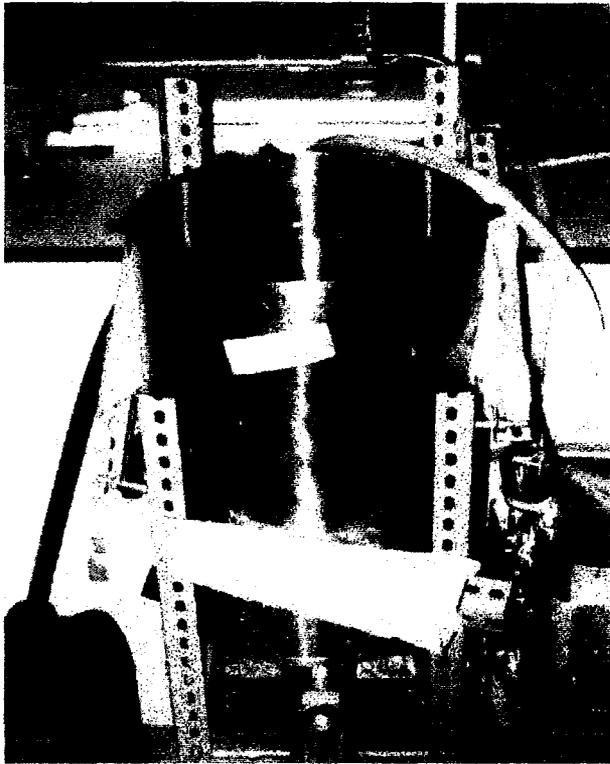


Figura IV.2.3. Desintegrador de materiales cocidos. Vista exterior e interior

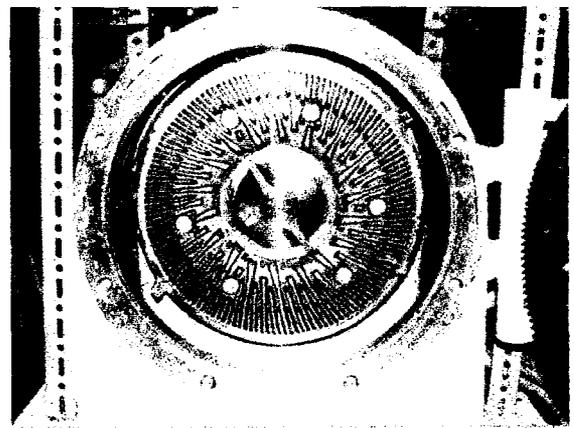
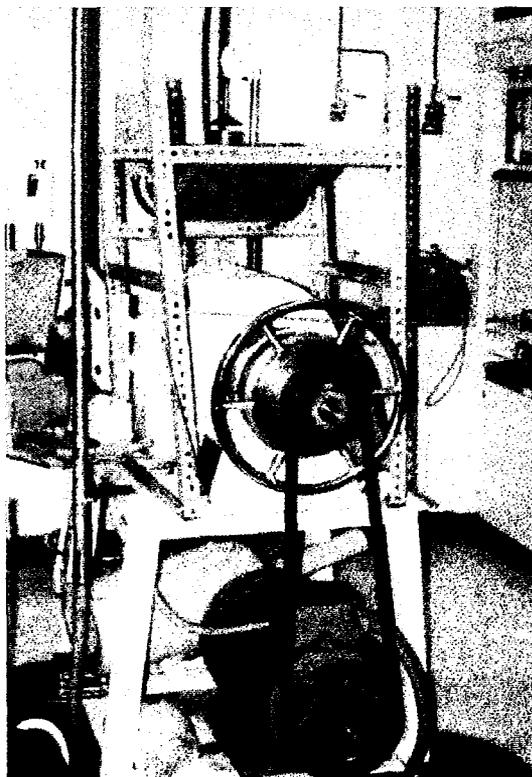


Figura IV.2.4.
Refinador Sprout - Waldron. Vista externa y detalle del disco refinador

Para el empleo del separador de fibras e incocidos se vierte por la parte superior del cilindro el material cocido y desfibrado procedente del refinador. Dicho material va pasando paulatinamente a través de las ranuras del filtro mediante la adición de agua y manteniendo una agitación constante para evitar el taponamiento del filtro. Durante el trascurso de la operación las fibras van pasando a través del filtro, mientras que los incocidos y otras impurezas se retienen sobre el mismo. Una vez pasada toda la fibra, los incocidos que quedan sobre el filtro se recogen y se introducen en estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Con el peso seco de los incocidos se determinará el porcentaje de rechazos habidos en el ensayo.

Las fibras procedentes del separador de fibras e incocidos, se vierten sobre el separador de fibras y agua (figura IV.2.6). Este consta de un tamiz fino (luz de malla de 0,16 mm), en el que se separan las fibras.

Secado

Una vez filtrada el agua de la pasta se elimina la humedad restante de la misma mediante el empleo de una centrifuga (figura IV.2.7). La centrifuga esta constituida por un recipiente cilindrico donde se introduce una malla con la pasta en su interior. Una vez cerrado el recipiente se acciona el motor a 3000 r.p.m. saliendo el agua a traves de un desagüe situado en la parte inferior del recipiente. La humedad aproximada de la pasta una vez terminada la acción de la cenrifuga es del 30%.

El secado se completa a temperatura ambiente extendiendo la pasta en finas capas sobre bandejas de papel secante (figura IV.2.8). La humedad final de la pasta, variable según la humedad atmosferica, se estabiliza en torno al 8 ó 10%.

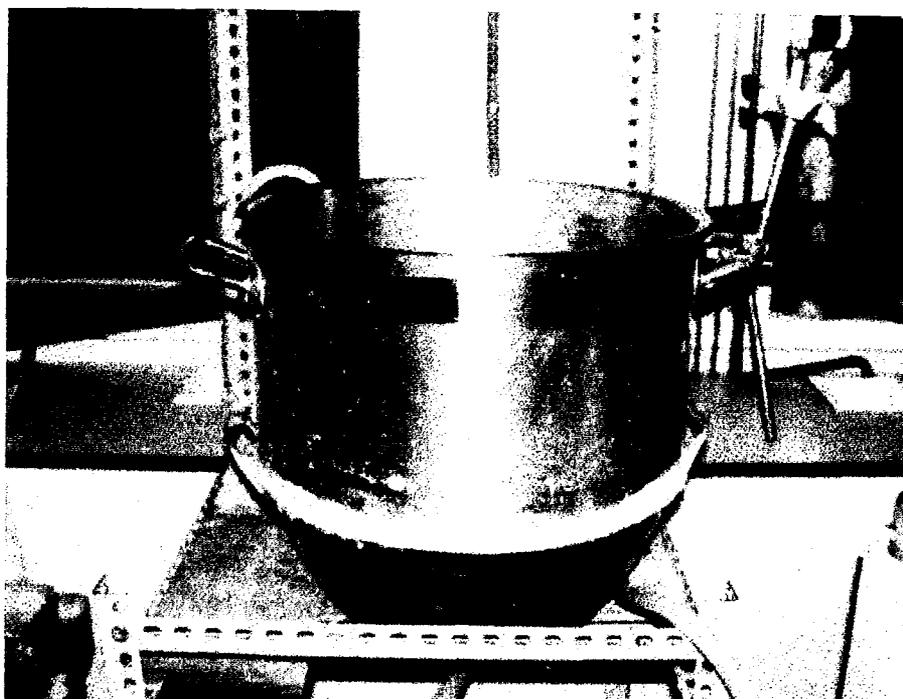


Figura IV.2.5. Separador de fibras e incocidos

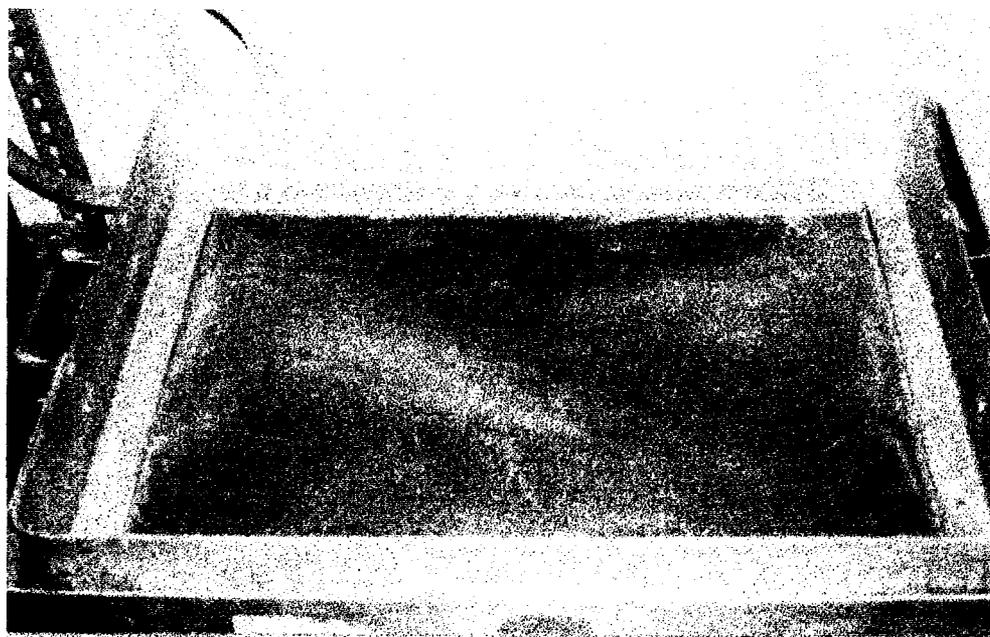


Figura IV.2.6. Separador de fibras y agua

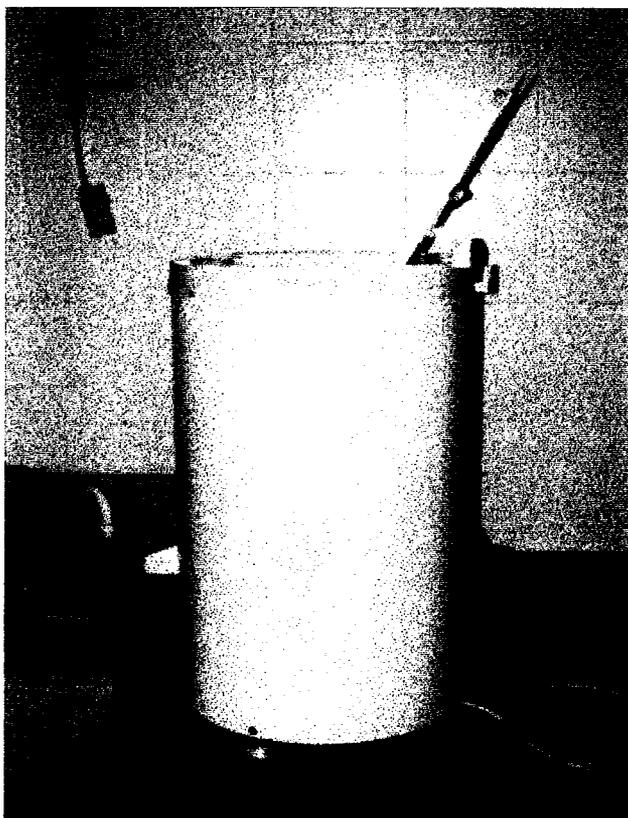


Figura IV.2.7.
Centrífuga utilizada en el
secado de pastas

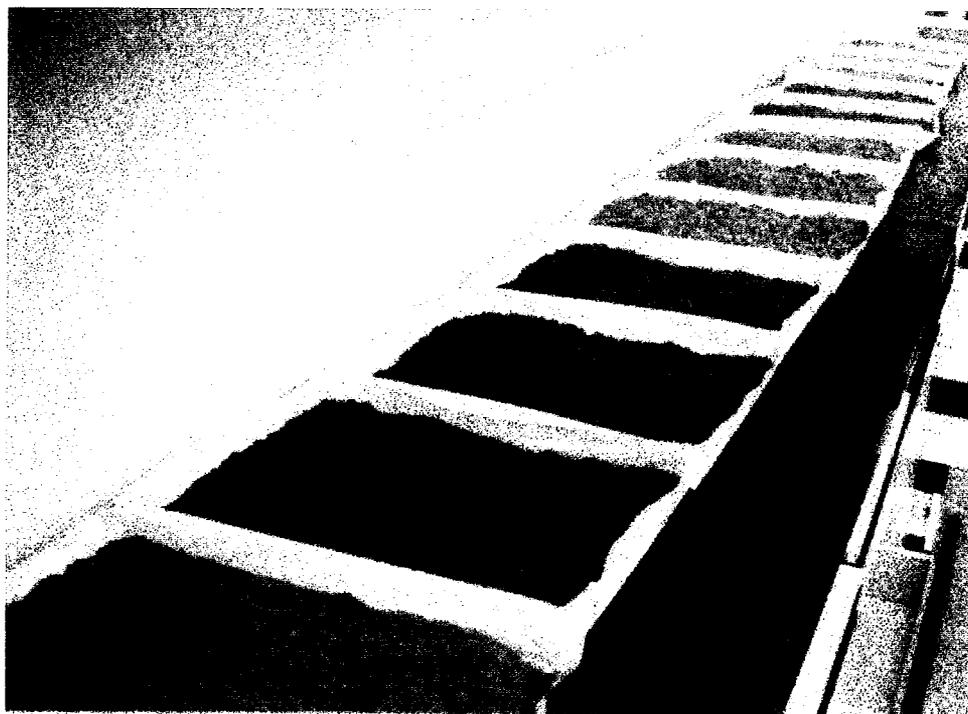


Figura IV.2.8. Secado final a temperatura ambiente

IV.2.5. Lejías residuales.

De la lejía residual que se obtiene en el reactor al final del proceso de cocción (lejía negra) se toma una muestra de 25 ml. De esta muestra se halla el valor del pH mediante un pH-metro Crison 501.

IV.2.6. Caracterización de las pastas

IV.2.6.1. Análisis químico

En la caracterización de las pastas celulósicas se sigue el mismo esquema indicado para la materia prima (Figura IV.1.1)

Los métodos de análisis se realizan siguiendo las mismas normas indicadas en el caso de la materia prima, excepto para el caso de la determinación de lignina, que se realiza siguiendo la variante de la Norma Tappi T13-59: se pesan 2 g aproximadamente de muestra y se llevan a un vaso de precipitados añadiendo 40 ml de ácido sulfúrico al 72%, agitándose esporádicamente durante 2 horas a 12-15 °C. Se trasvasa a un matraz de 2 litros con 1500 ml de agua y se hierve a reflujo durante 4 horas. Se filtra en una placa del número 3, previamente tarada, continuando como en el caso del análisis de la materia prima.

Además de la caracterización química de las pastas obtenidas se hallan otras propiedades de las mismas como el grado de refinado, número kappa y viscosidad.

IV.2.6.2. Número kappa (Norma Tappi T-236)

El número kappa es un indicador del contenido de lignina y de la aptitud para el blanqueo que presenta una pasta. No obstante no existe una relación general y precisa entre el número kappa y el contenido de lignina de una pasta. Esa relación varía con la materia prima y el procedimiento de deslignificación empleado.

Según la norma Tappi T-236 el número kappa se define como los mililitros de disolución de permanganato potásico 0,1 N consumidos por gramo de pasta seca, bajo las condiciones especificadas en la norma. El procedimiento operativo para su determinación se comienza pesando una cantidad de 3-4 g de muestra. Dicha pasta se desintegra en 500 ml de agua destilada, hasta que no haya aglomerados de fibras y evitando métodos de desintegración que ocasionen un corte excesivo de las fibras. Se transfiere la pasta desintegrada a un vaso de reacción de 1500 ml y se lava el desintegrador con agua suficiente hasta llevar el volumen total a 790 ml.

Se coloca el vaso de reacción en un baño termostático, ajustado para que la temperatura de reacción se mantenga en $25 \pm 0,2$ °C durante toda la reacción. Se ajusta el agitador para obtener un vórtice de unos 25 mm de depresión en la disolución.

En un matraz de 250 ml se añaden 100 ml de una disolución de permanganato potásico 0,1 N y 100 ml de ácido sulfúrico 4 N. Esta mezcla se añade a la muestra de ensayo desintegrada, poniendo en marcha el cronómetro. Se enjuaga el matraz de 250 ml con 10 ml de agua destilada y se añade el agua de lavado a la mezcla reaccionante. El volumen total debe ser de 1000 ml. Al cabo de 10 minutos, se detiene la reacción, añadiendo 20 ml de disolución 1 N de yoduro potásico. Inmediatamente se valora el yodo libre con disolución de tiosulfato sódico 0,1 N.

Se realiza también un ensayo en blanco, procediendo de la misma forma indicada anteriormente pero omitiendo la pasta.

En todos los casos se efectúan dos mediciones. Si la diferencia entre ambas determinaciones es superior al 2 %, se incluye una tercera determinación en el cálculo del valor medio del número kappa.

El número kappa (NK), expresado como valor numérico sin unidades, viene dado por la ecuación:

$$NK = \frac{V_1 \times d}{m} \quad \text{Siendo} \quad V_1 = \frac{(V_2 - V_3) \times c}{0,02 \times 5}$$

Donde:

V_1 = volumen de disolución de permanganato potásico consumido en la determinación (en ml)

V_2 = volumen de disolución de tiosulfato sódico consumido en blanco (en ml)

V_3 = volumen de disolución de tiosulfato sódico consumido en la determinación (ml)

c = concentración de la disolución de tiosulfato sódico (en moles / litro)

d = factor de corrección (tabulado en la norma)

m = masa de la muestra de pasta, al seco absoluto (en g)

IV.2.6.3. Viscosidad (Norma UNE 57-025)

La viscosidad intrínseca de las pastas se determina en una disolución de cuprietilendiamina, siguiendo los pasos indicados en la norma UNE 57-025.

El procedimiento operativo para la determinación de la viscosidad comienza pesando, en un frasco de disolución de 50 ml, aproximadamente 0,1 g de pasta seca. Se añaden 4 barritas de cobre y 25 ml de agua destilada. Se tapa el frasco y se agita durante 15 minutos. Una vez acabada la agitación se añaden 25 ml de cuprietilendiamina 1 N previamente filtrada, expulsando el aire remanente oprimiendo el frasco. Después se introduce el frasco en un baño termostático a 25 °C. Cuando la muestra está equilibrada con dicha temperatura se quita el tapón del frasco y se introduce la disolución en un vaso de 50 ml, succionando una porción de ésta a través del viscosímetro. Se determina el tiempo de efusión a 25 °C. Se realiza también un ensayo en blanco mediante una disolución de 25 ml de agua destilada y 25 ml de cuprietilendiamina 1 N obtenido un tiempo t_0 .

La viscosidad intrínseca (η) se define por la expresión:

$$\eta = \frac{\eta_{\text{especifica}}}{[\text{concentracion}]} \quad \text{Donde } \eta_{\text{especifica}} = \frac{t_{\text{muestra}} - t_{\text{blanco}}}{t_{\text{blanco}}}$$

Midiéndose el tiempo en segundos y la concentración en gramos de pasta seca por mililitro de disolución. De esta manera las unidades de la viscosidad intrínseca son ml/g.

IV.2.6.4. Grado de refinado. (Norma UNE 57-025)

Para determinar el grado de refinado se utiliza el método del desgote, cuyo principio consiste en hacer desgotar una suspensión fibrosa a través de una torta que se va formando sobre una malla metálica y medir el volumen que rebosa de un cono provisto de un agujero calibrado, que actúa a modo de viscosímetro empírico. En este trabajo se utiliza el aparato denominado Shopper-Riegler (figura IV.2.9), midiéndose el grado de refinado en unidades °SR.

El medidor Shopper-Riegler consta de una cámara de desgote provista de una tela metálica, un cono de cierre y un embudo, todo ello dispuesto en un soporte adecuado. La cámara de desgote es de forma cilíndrica acabada en su parte inferior en un cono con un ángulo de 45°. Esta última tiene un rebaje donde se apoya el cono de cierre. En el interior de la cámara se sitúa la tela metálica que es de bronce

fosforoso para evitar su corrosión. En el embudo existe una salida lateral de dimensiones estandarizadas, existiendo otra salida en la parte inferior.

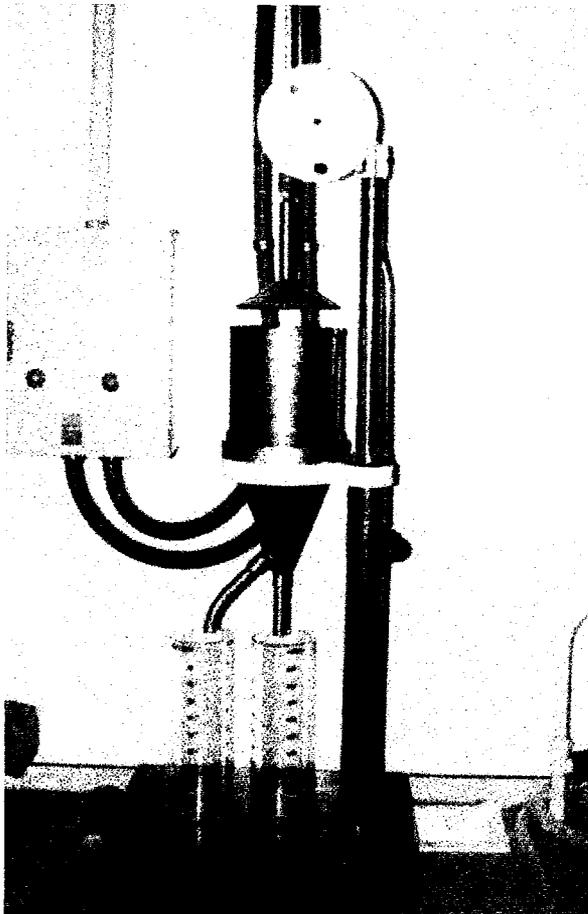


Figura IV.2.9.
Shopper-Riegler para la
determinación del grado
de refinado

El fundamento consiste en que un volumen conocido de suspensión de pasta en agua desgote a través de la torta de pasta formada sobre la tela metálica durante el ensayo. El filtrado que sale por la salida lateral se recoge en una probeta especial, graduada en unidades °SR. Una descarga de un litro corresponde a 0 °SR, mientras que una descarga de cero litros corresponde a 100 °SR.

IV.3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE PAPEL

A continuación se describen brevemente los distintos ensayos utilizados para la obtención y caracterización de las hojas de papel.

IV.3.1. Preparación de la pasta (Norma UNE 57-026)

Previo a la formación de las hojas se hace necesario realizar la desintegración de la pasta. Para dicho proceso se toman 30 gramos de pasta y se introducen en un desintegrador normalizado durante 30 minutos a 3000 r.p.m., añadiendo el agua necesaria para alcanzar una consistencia del 1,5%. El desintegrador (figura IV.3.1) consta de un vaso y un eje rotor, de dimensiones estandarizadas de acuerdo con la norma UNE antes citada y de un motor que da la potencia para el giro del rotor.

IV.3.2. Obtención de las hojas

Una vez desintegrada la pasta se procede a la formación de las hojas de papel. Para dicha operación se emplea un formador de hojas ENJO-F-39 (figura IV.3.2), que consta de un depósito metacrilato transparente y una tela metálica montada sobre un disco taladrado, que hace de soporte de las hojas. Completa la instalación un sistema de aspiración para la entrada de agua a la tolva a través de la tela metálica y un sistema de desagüe.

Como medida de control previa a la formación de la hoja, se comprueba que la tolva esté bien sujeta sobre la tela metálica. La tolva se fija o se suelta mediante unas manillas situadas e su parte inferior haciéndolas girar en un sentido o en otro se desee su apertura o cierre. Luego se cierra la válvula de desagüe y se abre la de entrada de agua produciéndose el llenado de la tolva. Es en ese momento cuando se introduce una pasta por la parte superior de la tolva. La cantidad de pasta a introducir dependerá del gramaje que queramos obtener en la hoja de ensayo. Para el gramaje estándar de 65 g/m^2 se ha de introducir un equivalente de 2,2 g de pasta seca.

Una vez introducida la pasta, mediante un agitador se somete a cinco agitaciones con objeto de que la mezcla agua-pasta se homogenice en todo su volumen. Inmediatamente después de finalizada la última agitación, se abre la válvula de desagüe permitiendo la rápida salida del agua a través de la tela metálica, quedando en está la hoja ya formada mediante el entrelazado de las fibras que se depositan en su superficie.

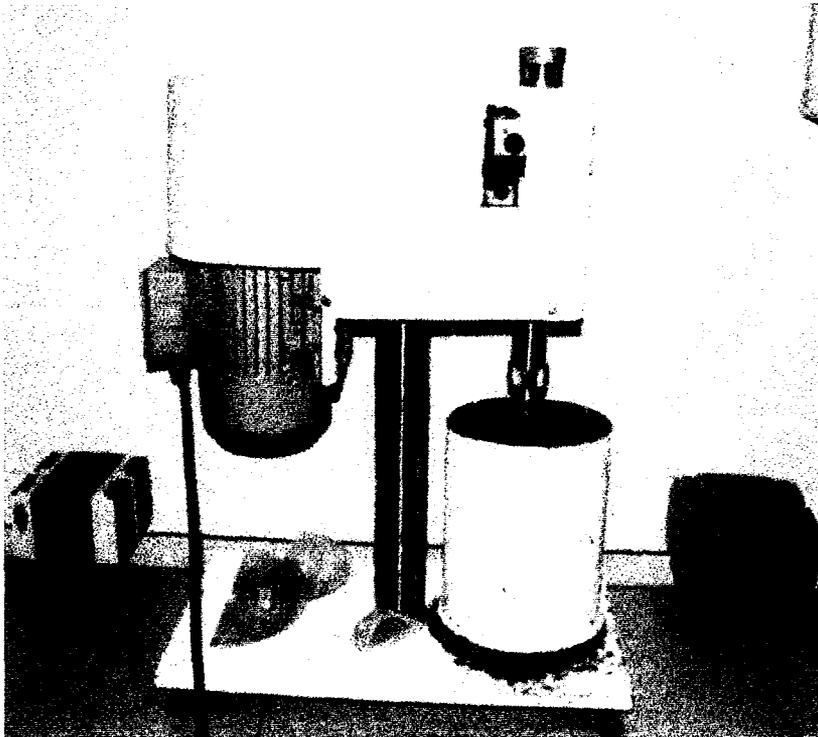
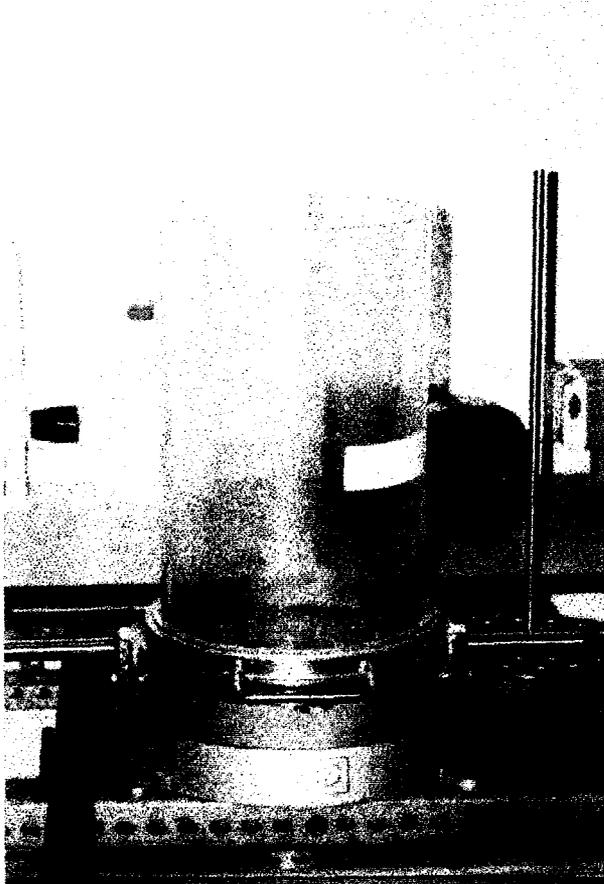


Figura IV.3.1. Desintegrador de pastas celulósicas



**Figura IV.3.2.
Formador de hojas**

Una vez obtenida la hoja de ensayo se procede al prensado de la misma con el fin de reducir su humedad y completar la operación de eliminación de agua. Se utiliza la prensa modelo PR.03 de la figura IV.3.3. Consta de una superficie superior que es accionada manualmente, mediante una manivela, para ajustar el cierre sobre la hoja de ensayo, y de una inferior que presiona la misma al accionar también manualmente un mecanismo constituido por un cilindro interior lleno de aceite mineral. El sistema lleva acoplado un manómetro para medir y ajustar la presión de trabajo requerida ($3,5 \text{ kg/cm}^2$). Las hojas de ensayo se introducen en la prensa de forma que por una cara de la misma lleven papel secante y por la otra una placa circular metálica de igual diámetro que el de la hoja.

Por último, una vez prensada la hoja de ensayo se procede a su secado a temperatura ambiente. Para realizar el mismo, se utiliza un juego de placas y aros secadores. Las hojas de papel, colocadas sobre las placas, se intercalan entre dos aros, dejándolas reposar en los mismos hasta su secado completo de equilibrio con la humedad atmosférica.

A partir de estas hojas de papel se efectuarán los correspondientes ensayos para su caracterización física. Para conseguir diferentes muestras para estos ensayos es conveniente obtener un número suficiente de hojas de papel de al menos ocho hojas por cada una de las pastas realizadas dentro del diseño experimental elegido.

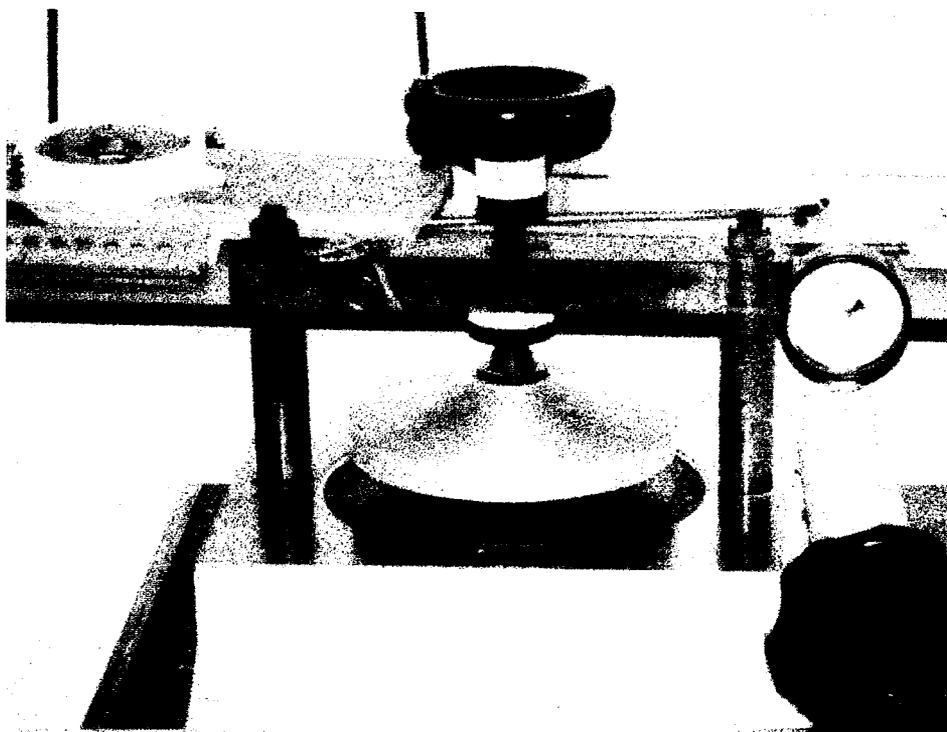


Figura IV.3.3. Prensa utilizada para la formación de hojas de papel

IV.3.3. Caracterización de las hojas

IV.3.3.1. Acondicionamiento

Una vez obtenidas las hojas según el procedimiento explicado en el apartado anterior, y como paso previo a la realización de los ensayos conducentes a su caracterización, se procede a su acondicionamiento con objeto de que la humedad y temperatura de la hoja se estabilice y permita la comparación de las medidas obtenidas con los ensayos realizados con hojas de papel procedentes de otras pastas celulósicas. El acondicionamiento consiste en mantener las hojas de papel en una cámara acondicionada con una atmósfera del 65% de humedad relativa y una temperatura de 20°C, durante al menos 4 horas. Estas mismas condiciones de humedad y temperatura serán bajo los cuales se efectúen los ensayos de caracterización que a continuación se pasa a describir.

El acondicionamiento de las hojas de ensayo se rige por las normas UNE 57-042 y UNE 57-001.

IV.3.3.2. Gramaje

Se utiliza la norma UNE 57-014-74. Consiste en medir el área de una probeta de papel y su masa. Conocida, por pesada, la masa de la probeta de papel (m en g) y la superficie de la misma (A en cm^2), el gramaje (G) viene dado en g/m^2 por la expresión:

$$G = m/A$$

IV.3.3.3. Índice de tracción

La resistencia a la ruptura por tracción de un papel se define por la longitud de una tira o banda del mismo que, suspendida por uno de sus extremos, se rompe por su propio peso.

Cuando una tira de papel, fijada por un extremo, se somete a un esfuerzo de tracción por el otro, se rompe; la fuerza necesaria para ello se denomina carga de ruptura. Dado que esta carga de ruptura depende del gramaje, es más práctico utilizar el índice de ruptura o tracción:

$$I_T = \frac{F_r}{a \times G}$$

Donde I_T , viene dado en kN m/kg , F_r es la lectura del dinamómetro en N, a la anchura de la probeta de papel en m y G el gramaje en g/m^2 .

Para este ensayo se siguen las normas UNE 57054 y UNE 57-028.

IV.3.3.4. Índice de estallido

Cuando un papel se somete a una presión uniforme repartida sobre una parte circular de su superficie, de un diámetro determinado, llega un momento en que por efecto de la presión el papel estalla. La presión a que se produce este hecho es el valor del estallido del papel. Como el estallido depende del gramaje, se utiliza más frecuentemente el índice de estallido, que se define como la relación entre la presión de estallido y el gramaje.

Los aparatos utilizados llevan un diafragma circular elástico que, por efecto de una presión hidráulica, se va hinchando. Sobre este diafragma se coloca la hoja de papel que se sujeta rígidamente en su periferia, dejando libre la parte central, para que pueda expandirse, combándose, con el diafragma. Se bombea entonces el fluido hidráulico, a velocidad constante, expandiéndose el diafragma hasta que se rompa el papel. La resistencia al estallido del papel es el valor máximo que alcanza la presión hidráulica aplicada.

Se utiliza un aparato de la firma J. Bot S.A. siguiendo la norma UNE 57-058. El índice de estallido, I_E (MPam²/kg) se calcula por la expresión:

$$I_E = E / G$$

Donde E es la resistencia al estallido, en kN/m², y G el gramaje, en g/m².

IV.3.3.5. Índice de desgarro

La resistencia al desgarro se define como la fuerza media requerida para continuar, una vez iniciado, el desgarro o rasgado de una hoja de papel.

Para efectuar este ensayo se realiza un corte inicial en la probeta de papel y se desgarra ésta a lo largo de una distancia fija, utilizando un aparato previsto de un péndulo para aplicar la fuerza de desgarro. El trabajo efectuado para desgarrar la probeta viene dado por la pérdida de energía potencial del péndulo. La escala del péndulo está calibrada de forma que indica la fuerza media ejercida (trabajo efectuado dividido por la distancia desgarrada). El papel se ajusta por medio de dos mordazas: una unida al bastidor del aparato y la otra al péndulo.

Se utiliza un aparato de la firma Messmer y se sigue la norma UNE 57-033.

La resistencia al desgarro se expresa como índice de desgarro (I_d en $N\ m^2/kg$) según la expresión:

$$I_d = 100 F_d / G$$

Donde F_d es la resistencia al desgarro, en N, y G el gramaje, en g/m^2 .

IV.3.3.6. Blancura. (Norma UNE 57-062).

Para la medida del índice de claridad o blancura de las hojas de papel se utiliza un equipo Elrepho y un reflectómetro digital modelo DS 29 Unigalgo, calibrado sobre un blanco para el 100% de luz reflejada, utilizando un fondo blanco que refleja el 69,4%.

IV.4. BLANQUEO DE PASTAS CELULÓSICAS

IV.4.1. Blanqueo con oxígeno

Antes y después de proceder a la deslignificación con oxígeno y peróxido, la pasta se desintegra en un desintegrador de pastas para papel y se trata con ácido oxálico. El ácido oxálico es un potente quelante orgánico, que además protege a la celulosa de la degradación en la etapa de blanqueo con ozono. Se utiliza una concentración del 4% sobre materia seca de ácido oxálico que proporciona un pH aproximado de 2,5. El tratamiento se realiza a 20°C, durante 30 minutos en bolsas de polietileno.

Después de filtrar la pasta tratada, se le adicionan los reactivos: hidróxido sódico, sulfato de magnesio y DTPA, y se ajusta la consistencia al 10%.

Tras este pretratamiento, la pasta se introduce en el reactor y se le aplica una presión de 6 MPa de oxígeno, agitando continuamente durante un tiempo de 60 minutos. Después de vaciar la carga, se extrae la lejía y la pasta se lava, seca y homogeneiza.

IV.4.1.1. Reactor para el blanqueo con oxígeno

Está constituido por un cilindro de 12 l de capacidad, rodeado de una camisa de aceite con pared exterior de acero inoxidable e interior de teflón. El aceite usado soporta altas temperaturas y es calentado mediante una resistencia en un dispositivo exterior y recirculado continuamente por una bomba, para proporcionar las necesidades energéticas durante el blanqueo.

La tapa de cierre del reactor, que lleva varios tornillos para el adecuado sistema de cierre, puede elevarse mediante una grúa. En esta tapa existe una válvula de seguridad para controlar la presión del aceite en la camisa (hasta 3,5 kg/cm²) y otra para la presión del oxígeno en el interior del reactor (hasta 12 kg/cm²).

La pasta a blanquear se alimenta por la parte superior y el vaciado por el fondo o por volcado, pues el reactor se soporta sobre un eje transversal que descansa sobre dos bases metálicas que permiten su giro hasta 120°. El sistema de agitación consiste en un agitador de paletas movido, a través de la tapa, mediante un motor de 0,37 kW.

La instalación completa se presenta en la fotografía de la figura IV.4.1.

IV.4.2. Blanqueo con ozono

La pasta se diluye hasta conseguir la consistencia deseada y se introduce en el reactor, procediendo a la operación de blanqueo con ozono con las condiciones que se especifiquen.

A posteriori, se realiza un tratamiento reductor con borohidruro sódico y carbonato sódico necesario para reducir los grupos carbonilo y estabilizar la celulosa durante la etapa de peróxido. Se realiza en bolsas de polietileno termostatzadas a 20°C durante 60 minutos y 10% de consistencia (Pedrola *et al.*, 1996).

IV.4.2.1. Instalación para el blanqueo con ozono

El blanqueo con ozono se lleva a cabo en una instalación automatizada (figura IV.4.2) formada por dos reactores (para alta y baja consistencia), un generador de ozono, dos analizadores, un caudalímetro y un ordenador que dirige la instalación y que permite conocer en todo momento la cantidad de ozono consumida por la pasta.

IV.4.3. Blanqueo con peróxido de hidrógeno

Para el blanqueo de la pasta con peróxido de hidrógeno, se introduce ésta, junto con los reactivos peróxido de hidrógeno, hidróxido sódico, sulfato de magnesio y DTPA, y tras ajustar a una consistencia del 10%, en dobles bolsas de polietileno resistentes al calor, manteniendo la temperatura a 85°C durante 2,5 horas, en un baño termostático.

Una vez terminado el proceso se extrae la lejía de la pasta mediante una placa filtrante y se lava la pasta para posteriormente secarla y homogeneizarla, antes de proceder a su caracterización.

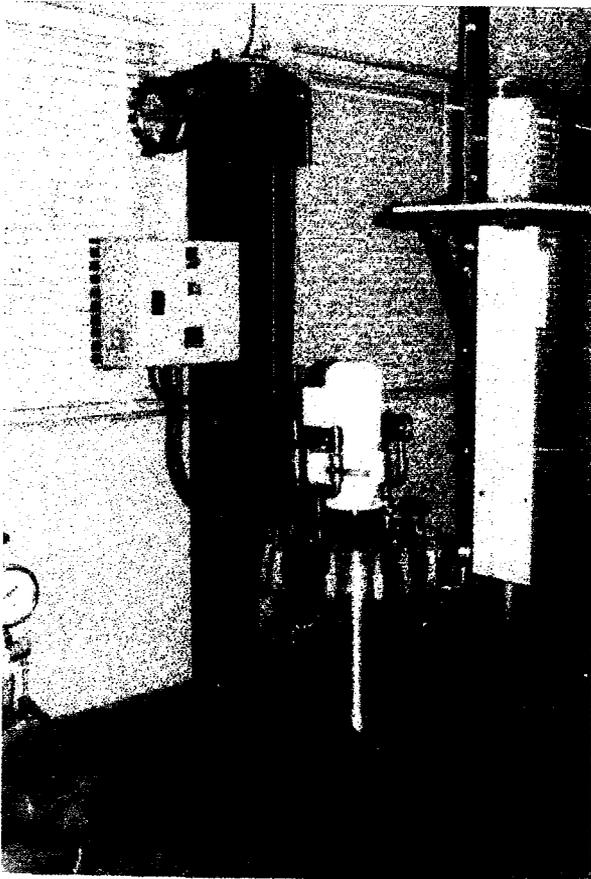
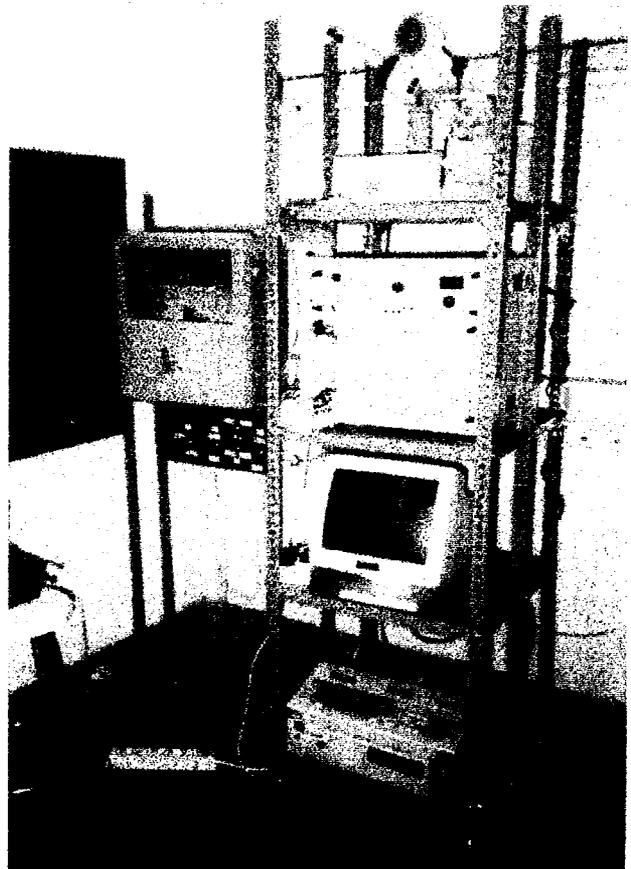


Figura IV.4.1.
Reactor para blanqueo
con oxígeno

Figura IV.4.2.
Instalación para blanqueo
de pastas con ozono



V. RESULTADOS

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Se presentan y discuten los resultados experimentales de acuerdo a los puntos que se citan a continuación:

- 1.- Análisis de la producción y distribución de la materia prima utilizada como base para la producción de pasta celulósica (podas de encina).
- 2.- Caracterización de la materia prima.
- 3.- Obtención de pastas celulósicas utilizando el proceso de pasteado a la sosa con antraquinona. Caracterización de dichas pastas así como de las hojas de papel obtenidas en el proceso.
- 4.- Obtención de pastas celulósicas utilizando el proceso de pasteado kraft. Caracterización de dichas pastas así como de las hojas de papel obtenidas en el proceso.
- 5.- Obtención de pastas celulósicas utilizando el proceso de pasteado organosolv con etilenglicol. Caracterización de dichas pastas así como de las hojas de papel obtenidas en el proceso.
- 6.- Comparación de los resultados del pasteado en los tres métodos ensayados (sosa con antraquinona, kraft y organosolv con etilenglicol)
- 7.- Blanqueo de pastas celulósicas obtenidas mediante procesos TCF (oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno)

V.1. PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

V.1.1. Análisis de la producción y localización

En la tabla V.1.1 se presentan los datos de producción de leña de quercíneas en las provincias andaluzas desde el año 1974 al 1998 (Ministerio de Agricultura, 2000; Instituto de Estadística de Andalucía, 1997-2002). Se deduce que la producción media anual de leña de quercíneas contabilizada en Andalucía sobrepasa los 211.000 estéreos.

Tabla V.1.1. Datos de producción de leña de quercíneas por provincias en Andalucía (estéreos = m³ de leña apilada)

	Almería	Cádiz	Córdoba	Granada	Huelva	Jaén	Málaga	Sevilla	Andalucía
1975		10.400	76.374	1.800	41.000	8.135	19.812	59.785	217.306
1976		10.476	60.260	2.766	12.347	2.781	23.777	75.124	187.531
1977		8.690	58.567	515	22.396	1.207	11.171	73.963	176.509
1978		21.980	32.422	373	7.351	921	3.998	26.218	93.263
1979		9.282	51.442	495	19.294	5.674	934		145.777(*)
1980		6.747	46.957	2.473	9.292	20.064	1.040		145.229(*)
1981		10.268	84.011	2.346	7.689	10.943	2.916	84.000	202.173
1982		12.794	62.594	3.346	7.223	16.358		61.391	172.460(*)
1983		5.619	83.098	7.956	10.342	8.063	1.502	63.750	180.330
1984		12.441	71.478	10.981	15.148	4.745	2.376	57.375	174.544
1985		7.479	96.985	3.000	34.859	4.170	6.244	7.115	159.852
1986	400	11.010	180.746	9.738	55.118	15.390	8.887	130.967	411.256
1987		4.248	149.197	9.975	48.451	14.522	7.838	134.782	369.013
1988		10.085	108.947	7.604	66.590	789	12.687	99.532	306.234
1989	10	22.245	67.870	7.826	75.467	573	14.547	50.665	239.293
1990		18.192	84.418	14.691	56.529	7.123	4.941	59.900	245.794
1991		35.909	60.818	1.309	40.016	5.744	11.489	49.825	205.110
1992		2.184	40.905	23.676	54.457	67.654	45.660	74.044	308.580
1993		6.030	37.757	3.522	48.000	20.585	3.678	23.260	142.832
1994		2.107	43.973	11.832	35.659	20.585	40.271	40.271	194.698
1995	250	3.030	37.832	364	92.736	1.923	10	202.698	338.243
1996	100	2.442	60.086	760	73.453	5.764	2.266	38.019	182.890
1997		3.249		6.332	29.697	5.127	772	26.266	126.303(*)
1998		28	49.634	4.171	6.406		794	86.118	156.721(*)
MEDIA	29	9.113	63.322	5.302	33.443	9.571	8.754	58.656	211.748

(*) Se han ponderado los resultados totales asignando valores medios de la provincia en los años en que no se dispone de datos de producción. No se ha considerado la producción de la provincia de Almería

Del análisis de las cifras se observan las grandes fluctuaciones existentes en años sucesivos. Estas fluctuaciones además de poder estar motivadas por factores de carácter estacional, también son debidas a la falta de datos o a errores en la toma de los mismos. Esta opinión viene corroborada por la falta de producción en algunos años en determinadas provincias, que en cambio en otros años son las que presentan mayores cifras, tal es el caso de Córdoba en el año 1997 o de Sevilla en los años 1979 y 1980.

En la tabla V.1.2 se presentan los valores de la superficie de encinar y de quercíneas en las provincias andaluzas en 1999 (Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía, 2002; Ministerio de Medio Ambiente, 1997)

Tabla V.1.2. Superficies de quercíneas y encinar en Andalucía

		Almería	Cádiz	Córdoba	Granada	Huelva	Jaén	Málaga	Sevilla	Andalucía
Quercíneas	ha	17.769	185.802	480.381	69.158	265.302	169.090	78.894	270.865	1.537.260
Encinar denso	ha	1.971	5.784	16.628	4.313	12.760	3.348	7.484	12.613	64.901
Encinar matorral	ha	15.429	13.687	187.278	57.104	73.214	83.714	31.032	118.630	580.088
Encinar pastizal	ha	349	2.464	270.405	2.791	70.677	33.965	3.149	91.475	475.275
Encinar total	ha	17.749	21.935	474.311	64.208	156.651	121.027	41.665	222.718	1.120.264
	%	100	11,8	98,7	92,8	59,0	71,6	52,8	82,2	72,9

Combinando los datos de producción de leña de quercíneas (tabla V.1.1) y los datos de superficies de encinar en Andalucía (tabla V.1.2) puede hacerse una estimación anual de la cantidad de leña de encina en cada provincia y en Andalucía. Se obtiene una producción media en el periodo considerado, 1975-98, de 155.698 estéreos/año. Este cálculo ha sido realizado asumiendo que la cantidad de leña de encina respecto al total de leñas de quercíneas va a presentar igual relación que el cociente superficie de encinar/superficie de quercíneas.

Para la estimación futura de la producción de leña de quercíneas se ensaya un modelo matemático de series temporales tipo ARMA, utilizando el paquete estadístico Time Serial Processor. Este modelo incluye términos de autorregresión (AR) y de medias móviles (MA). Los términos de autorregresión de orden n , $AR(n)$, se corresponden con el valor real de n años anteriores al que se desea estimar, y los términos de las medias móviles de orden n , $MA(n)$, se corresponden con las

desviaciones del valor real respecto al valor calculado n años antes (Dios-Palomares, 1994).

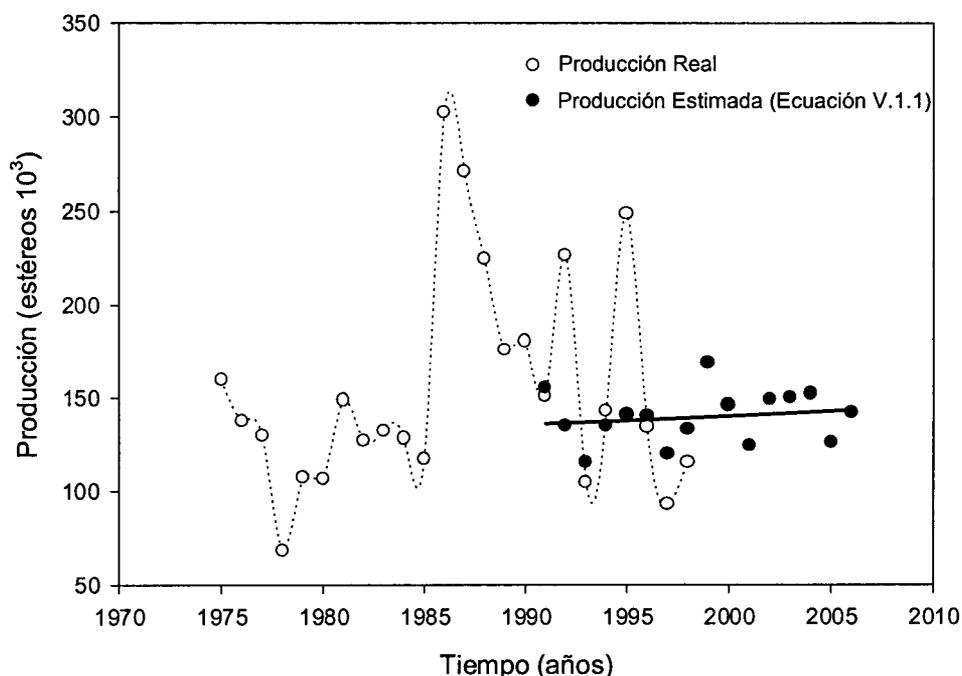
El modelo con el que se obtiene la mejor correlación viene dado por la ecuación:

$$PA(n) = -0,9187 MA(8) + 1,0937 * AR(8); \quad r^2 = 0,92 \quad (\text{Ecuación V.1.1})$$

Donde $PA(n)$, es la producción de leña de encina en Andalucía en el año n (en estéreos) y $AR(8)$ y $MA(8)$ representan la producción de leña de encina y el error en el año $n-8$ respecto al año en que se realiza la estimación. Puede observarse la dependencia cíclica de la producción de leña de encina con las producciones de 8 años anteriores.

La figura V.1.1 presenta la evolución de las producciones reales y estimadas para los períodos 1975-1998 y 1991-1998 en Andalucía respectivamente.

Figura V.1.1. Evolución de la producción de leñas de podas de encina en Andalucía.



Se estiman también las producciones de leña de encina hasta el año 2006. Si se utilizara un valor promedio de las desviaciones, podrían estimarse las producciones de años posteriores. La media de los años 1999 a 2006 es de 144.943 estéreos, lo que indica una tendencia prácticamente mantenida, en la producción de leña de encina en los próximos años pero como se observa en la figura V.1.1 y dados los

supuestos con los que se ha realizado esta estimación (no se han considerado los picos superiores de producción) cabría esperar una tendencia ligeramente creciente de la producción en el futuro.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que las superficies de encinar de Andalucía se presentan en tres tipos de formaciones diferentes: arbolado denso, matorral con arbolado y pastizal con arbolado, cuya distribución aparece en la tabla V.1.2.

De estas formaciones, las zonas identificadas como típicas dehesas (pastizal con arbolado) son podadas de forma generalizada. Sin embargo, en los terrenos de encinar con matorral hay que contar que la poda sólo se realizará cuando interese incrementar la producción de bellota o se pretenda el saneamiento de la masa. También en los encinares con matorral, caso de tratarse de monte bajo, suele hacerse necesaria la aplicación de otros tratamientos selvícolas, como resalveos, que al igual que las podas generan maderas de pequeñas dimensiones.

No es fácil precisar de forma general en que porcentaje de los terrenos poblados de encinar con matorral será necesario efectuar podas y/o resalveos y en cuales no. Con un criterio conservador la poda sería necesaria solo en el 25 % de estas superficies y como máximo en el 75% de las mismas.

En los terrenos catalogados como encinar denso no se debe considerar la producción de leña. Las podas no son generalizadas y la saca de la leña del monte es difícil. El problema de la saca también podría tener lugar en algunas de las superficies de encinar con matorral. En todo el conjunto andaluz no puede establecerse en que porcentaje del total de estas formaciones sería viable el desembosque de las leñas. Este valor sería estimable sólo en el ámbito comarcal haciendo un pormenorizado estudio de las características propias de cada monte: pendiente, red de vías, densidad de arbolado...

Para el cálculo de la producción potencial de podas de encina, consideramos que la poda racional de una dehesa de encina puede producir de 8.000 a 10.000 kg/ha (San Miguel, 1994), y asumiendo que las podas sucesivas se realizan en intervalos de unos 6-12 años (se toma el valor de 12 años) se obtienen los valores presentados en la tabla V.1.3 (se divide entre 12 la producción media de 9.000 kg/ha). En las superficies de encinar con matorral se ha considerado que la producción de los tratamientos, podas y/o resalveos, es la mitad de la estimada para el caso de las dehesas.

Tabla V.1.3. Producción potencial de leña de encina (T/año).

	Almería	Cádiz	Córdoba	Granada	Huelva	Jaén	Málaga	Sevilla	Andalucía
Mínima	1.708	3.131	220.361	7.447	59.872	33.322	5.271	79.728	410.840
Máxima	4.890	5.954	258.987	19.224	74.972	50.588	11.671	104.195	530.483
Media	3.299	4.543	239.674	13.336	67.422	41.955	8.471	91.962	470.661

El dato medio de producción de leña de encina (470.661 toneladas/año) es bastante superior que el obtenido al basarse en los datos de los Anuarios de Estadística. Ello es probablemente debido a la falta de datos en numerosos encinares particulares, y a que muchas superficies de dehesa y de encinar con matorral no son tratadas regularmente, pese a que ello contribuiría a su mantenimiento y óptimo aprovechamiento.

Por provincias se observa que la provincia con mayor capacidad de producción es Córdoba, con casi 240.000 toneladas anuales (el 50,9% del total); por detrás, aunque a bastante distancia, se encuentran Sevilla y Huelva con 92.000 (19,5%) y 67.000 (14,3%) toneladas anuales, respectivamente. Estas provincias son las que presentan unas mayores extensiones de dehesas de encina, el 91,0% del total de las existentes en Andalucía, formación donde es bastante generalizada la realización de labores de poda.

En Cádiz pese a presentar también grandes superficies de dehesas, es más común que las mismas sean de alcornoque que de encina, por lo que las producciones de leña de esta última no son altas.

V.1.2. Caracterización de la madera de residuos de poda de encina

Antes de iniciar los ensayos de pasteado se realizó la caracterización química y física de la materia prima. Este paso es importante dentro del estudio de aptitud de un determinado material de cara a su posterior utilización para la obtención de pasta celulósica. De esta manera puede contrastarse la efectividad de los diferentes procesos de pasteado y compararse con los datos de partida de la materia original.

Los datos obtenidos para la madera procedente de podas de encina se han comparado con los de otros materiales utilizados en la obtención de pulpa, tanto de especies madereras como de otros residuos agrícolas y forestales.

V.1.2.1. Caracterización de la muestra.

La muestra utilizada para la realización de todos los ensayos realizados en el presente trabajo, ha sido residuos de podas de encina procedentes de una finca situada en el término municipal de Almodóvar del Río en la provincia de Córdoba. La muestra total, unos 500 kg, estaba compuesta por trozas de 5 a 11 cm de diámetro con una longitud de 40 a 60 cm.

Para la caracterización química de la materia prima se realizaron una serie de operaciones previas conducentes a la preparación de la muestra, tales como descortezado, astillado y molido. Se consigue así que la muestra presente unas condiciones homogéneas de tamaño y secado.

En esta etapa de preparación se midieron algunos parámetros, tales como el porcentaje de corteza presente en los residuos de poda respecto a su peso total, su humedad y su densidad.

V.1.2.1.1. Porcentaje de corteza

En la operación de descortezado se observa un desprendimiento irregular de la corteza, ya que mientras algunas trozas presentaban una menor adherencia entre la corteza y la madera, en otras ésta era mayor, desprendiéndose la corteza con cierta dificultad. Se constata el hecho de que de forma general, en las trozas de menor diámetro el descortezado se produce con mayor dificultad.

No cabe duda de que la realización de las podas en invierno, cuando existe un paro vegetativo, aumenta la adherencia entre la madera y la corteza, al contrario de lo que ocurre cuando hay plena actividad vegetativa, tal y como se observa en el caso del descorche del alcornoque, en el que la corteza, en este caso el corcho, se

desprende con bastante facilidad. No obstante, el posible descortezado mediante descortezadoras de tambores, similares a las utilizadas en el caso del eucalipto, podría dar buenos resultados, y sin llegar a descortezados totales, se podría desprender elevados porcentajes de la corteza inicial.

Para determinar la cantidad de corteza respecto al peso total, se han descortezado trozas de diferentes tamaños, con diámetros de 5 a 11 cm y longitudes de 40 a 60 cm, valorándose separadamente la fracción de corteza y la madera de cada una de las mismas. En la tabla V.1.4. se detallan los resultados obtenidos.

Tabla V.1.4. Medidas de la corteza en la materia prima utilizada

Muestra	Madera descortezada		Corteza		Madera sin descortezar (kg)
	Peso (kg)	% total	Peso (kg)	% total	
Troza 1	1,07	77,5%	0,31	22,5%	1,38
Troza 2	1,80	79,6%	0,46	20,4%	2,26
Troza 3	1,99	77,1%	0,59	22,9%	2,58
Troza 4	2,29	84,8%	0,41	15,2%	2,70
Troza 5	2,50	84,7%	0,45	15,3%	2,95
Troza 6	2,82	82,9%	0,58	17,1%	3,40
Troza 7	3,08	86,5%	0,48	13,5%	3,56
Troza 8	3,88	85,9%	0,64	14,1%	4,52
TOTAL	19,43	83,2%	3,92	16,8%	23,35

Los % están hallados sobre la madera sin descortezar

Como se observa en la tabla V.1.4, el porcentaje de corteza media de todas las trozas descortezadas es del 16,8% sobre el total del peso de las trozas, siendo el 83,2% restante correspondiente al peso de su madera. Este porcentaje no es similar en todas las trozas ya que las de menor peso, consecuentemente de menor tamaño, el porcentaje de la corteza es superior al 20%.

De esta manera en aquellas trozas con un peso total inferior a 2,5 kg, de forma general aquellas con diámetros de 5 a 8 cm, el porcentaje medio de corteza es del 21,9% sobre el peso total, mientras que en las de peso superior a 2,5 kg, con diámetros de 8 a 11 cm, el porcentaje de corteza es del 14,9%. Este mayor porcentaje de corteza presente en los residuos de poda de menor tamaño está motivado

justamente por su menor diámetro, ya que si bien es verdad que el espesor de corteza aumenta con el diámetro, este aumento es de menor proporción que el aumento que igualmente se produce en la cantidad de madera al incrementarse el diámetro de la troza.

V.1.2.1.2. Humedad.

El porcentaje de humedad se ha hallado pesando cinco de las trozas una vez que han permanecido en estufa a 105°C hasta peso constante.

La humedad se halla mediante la ecuación:

$$H (\%) = \frac{P_H - P_O}{P_H} \times 100$$

Donde: H (%) es la humedad de la muestra referida al peso húmedo; P_H es el peso húmedo de la muestra (en nuestro caso de la troza) y P_O su peso anhidro.

La humedad media de las cinco mediciones efectuadas es del 16,5%. En este caso no se observan diferencias atribuibles al peso de la troza, como en el caso anterior del porcentaje de corteza. El tiempo transcurrido desde la poda hasta la realización de los ensayos, tres meses, hace que, dado el no excesivo diámetro de las muestras, la humedad de las diferentes trozas sea bastante homogénea y próxima a la humedad de equilibrio higroscópico. Esta humedad de equilibrio con las condiciones ambientales, viene a ser para el caso de la madera de encina, del orden del 12 al 15%, dependiendo de la temperatura y humedad atmosférica existente.

Caso de haberse hallado el porcentaje de humedad al poco tiempo de realizarse la poda, el valor hubiese sido superior al 16,5% obtenido. Así, en mediciones de humedad sobre ramas de encina, con distintos diámetros y en diversas épocas, realizadas en la provincia de Huelva los contenidos de humedad referidos a peso húmedo han variado de 20,0% a 28,6% (Gómez y Valverde, 2002). En estos ensayos la medición de la humedad fue determinada inmediatamente después de realizarse la poda.

V.1.2.1.3. Densidad.

Otra magnitud que fue determinada en la muestra, antes de realizarse su descortezado y posterior astillado, fue la densidad de la madera. Esta característica de la madera puede ser importante a la hora de establecer los costes de transporte desde

la zona de producción al centro de transformación, ya que a mayor densidad, y por consiguiente mayor peso a igualdad de volumen, se consiguen abaratar dichos costes.

Para la determinación de la densidad se tomaron cinco trozas de podas de encina, hallando el peso de cada una de ellas. El volumen se halló a partir de la medición del diámetro medio y de la longitud de las trozas, tomando como diámetro medio la media de los dos diámetros extremos y el correspondiente a la mitad de la longitud.

La densidad media resultante fue establecida en 1.055 kg/m^3 .

V.1.2.2. Caracterización química.

En la tabla V.1.5 se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de podas de encina tanto para la madera como para la corteza, realizados de acorde a la metodología detallada en el apartado IV.1.2. Asimismo en las tablas V.1.6 y V.1.7 se detallan los resultados obtenidos por diferentes autores en la caracterización química de distintas clases de materias primas utilizadas para la obtención de pasta celulósica. En la primera tabla se recogen especies de madera y en la segunda diversos residuos agrícolas.

De la observación de la tabla V.1.5 se deduce que la corteza de las podas de encina presenta un menor contenido en holocelulosa y α -celulosa que la madera de la poda de encina. Consecuente con el papel protector de la corteza frente a agentes externos bióticos y abióticos, los contenidos de solubles en agua caliente, extraíbles en alcohol-benceno y lignina son mayores para la corteza que para la madera (64,3%, 147,1% y 86,5% mayor respectivamente).

Estos datos, junto con la mayor resistencia a la solubilización alcalina de la fracción de corteza, aconsejarían el fraccionamiento de la poda de encina desechando la corteza para la fabricación de pasta celulósica.

Tabla V.1.5. Resultados de las características químicas de la madera procedente de podas de encina (% s.m.s.)

	Extraíbles alcohol-benceno	Solubilidad sosa al 1%	Solubilidad agua caliente	Holocelulosa	Lignina	α -Celulosa
Poda encina (madera)	3,4	34,1	5,6	71,2	16,3	42,9
Poda encina (corteza)	8,4	18,8	9,2	60,3	30,4	40,6

Comparando los resultados obtenidos en la caracterización de las podas de encina con otras maderas de coníferas y frondosas (Tabla V.1.6) y otros materiales obtenidos de residuos agrícolas (Tabla V.1.7) se observa:

Tabla V.1.6. Resultados de las características químicas de la madera de diferentes especies (% s.m.s.).

	Extraíbles alcohol- benceno	Solubilidad sosa al 1%	Solubilidad agua caliente	Holoce- lulosa	Lignina	α -Celulosa
<i>Quercus Ilex</i> (Encina)	4,5	20,8	8,3	73,9	20,3	
	0,3	20,6	9,0	73,8	20,6	-
Barbadillo; 1967; Bustamante, 1974						
<i>Quercus suber</i> (Alcornoque)	0,2	17,3	5,4	74,0	20,0	-
Bustamante, 1974						
<i>Pinus pinaster</i>	2,6	8,0	2,0	69,6	26,2	55,9
				60,5	30,2	42,9
Alonso, 1976; Parajó, 1993.						
Media Coníferas (11 especies)	1,3	10,3	2,0	67,6	28,8	-
Alonso, 1976						
<i>Eucalyptus globulus</i>	1,2	12,4	2,8	58,3-90,6	17,9-23,3	42,3-54
Alonso, 1976; Pereira, 1998; Botello, 1999.						
Media Frondosas (11 especies)	2,1	14,7	4,2	77,2	25,5	-
Alonso, 1976						

Tabla V.1.7. Resultados de las características químicas de diferentes residuos agrícolas (% s.m.s.).

	Extraíbles alcohol- benceno	Solubilidad sosa al 1%	Solubilidad agua caliente	Holoce- lulosa	Lignina	α -Celulosa
Podas de olivo	12,2	30,0	17,3	69,1	17,6	41,0
Pérez, 1999 ; Eugenio, 2001.						
Paja de trigo	4,0	41,5	12,3	76,2	17,3	39,7
Sarmientos de vid	4,6	29,3	11,6	74,8	23,4	35,6
Tallos de sorgo	8,0	41,6	21,7	65,9	15,6	41,5
Tallos de girasol	4,1	47,8	22,7	71,8	13,4	42,1
Sánchez, 1991; Martínez, 1995.						

Las sustancias extraíbles en alcohol-benceno son mayoritarias en los materiales con un menor período de crecimiento. Destacan las podas de olivo con un contenido 3,6 veces mayor que el de la madera de podas de encina. El valor de las podas de encina es 1,6 veces superior que la media de los extraíbles en alcohol-benceno de las especies de frondosas. Las maderas de especies de *Quercus* referenciadas, presentan los valores más bajos de sustancias extraíbles en alcohol-benceno acorde con el mayor tiempo de desarrollo vegetativo de estas.

La solubilidad en sosa al 1% presenta un comportamiento similar a los extraíbles en alcohol-benceno. Las podas de encinas y de olivar son 2,3 y 2 veces más solubles en sosa al 1% que la media de las frondosas. La solubilidad en sosa de las maderas de especies de *Quercus* se sitúa en un nivel intermedio entre el de las podas y las maderas de coníferas o frondosas.

La solubilidad en agua caliente más elevada corresponde a las podas del olivar y a las del resto de residuos agrícolas. Tanto los resultados de las maderas de *Quercus* como los resultados obtenidos para las maderas de podas de encina son 2,8 veces superiores a los de las coníferas, pero relativamente similares a la media de las especies de frondosas.

Los contenidos en holocelulosa de la madera de poda de encina y de las maderas de *Quercus* son similares entre sí y al del resto de las maderas. Ligeramente superior al de las coníferas (5,3%) e inferior al resto de las frondosas (8,4%). El contenido más bajo de holocelulosa corresponde a las podas del olivar y a los tallos de sorgo.

Los contenidos en lignina de las maderas de podas de encina son los más bajos de los mostrados. Las coníferas y las frondosas presentan un contenido en lignina un 76,7% y 56,4% mayores que la madera de poda de encina.

Los contenidos en α -celulosa son menores para los materiales de podas que para el resto de las maderas. El *Pinus pinaster* y el *Eucalyptus globulus* presenta un contenido del 30,3% y 23,1% mayores que la madera de poda de encina. Respecto a los residuos agrícolas presenta contenidos bastante similares, salvo en el caso de sarmientos de vid, que presenta contenidos un 14,6% inferiores.

V.1.2.3. Caracterización física. Análisis de las fibras

Operando de acuerdo con lo indicado en el apartado IV.1.3 se realiza la medida de las fibras de madera de podas de encina.

En la figura V.1.2 se presenta una fotografía de una de las preparaciones realizadas.

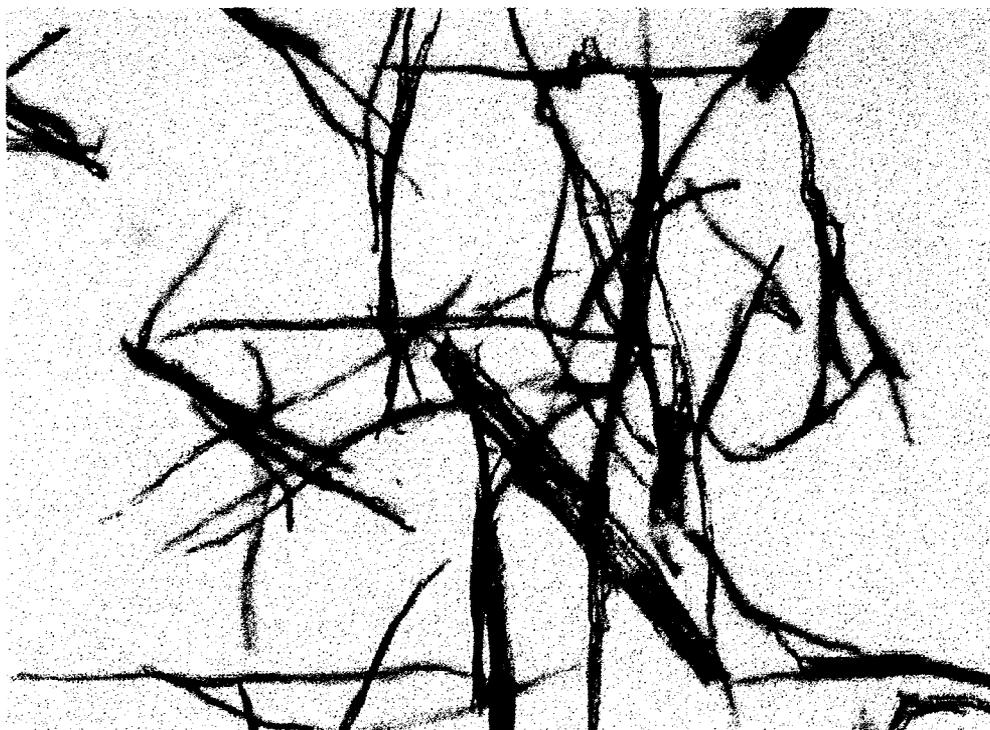


Figura V.1.2. Fibras de madera de residuos de poda de encina

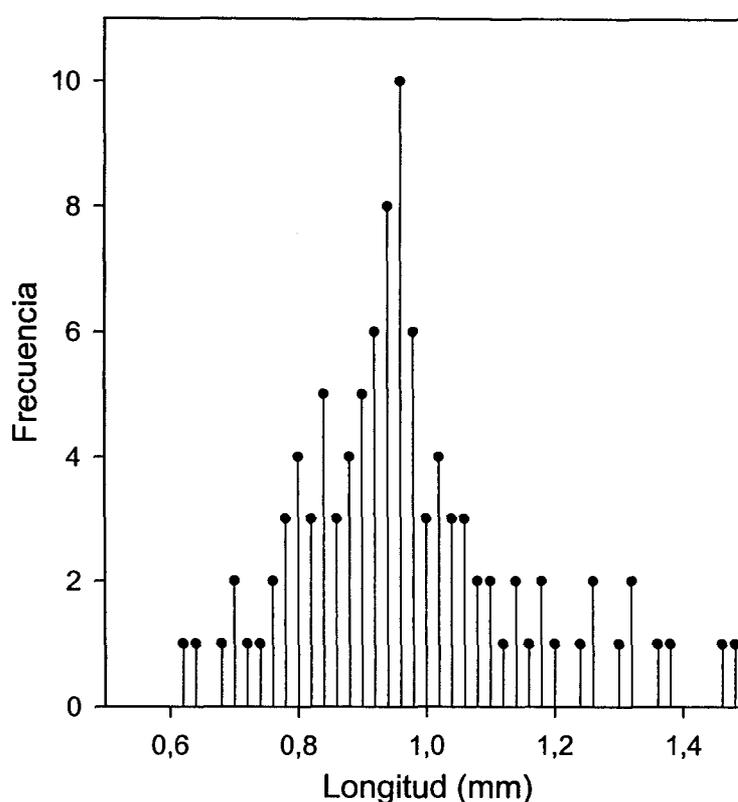
Una vez realizadas las mediciones sobre un total de 100 fibras, se procedió a su análisis estadístico, obteniéndose los parámetros indicados en la tabla V.1.8

Tabla V.1.8. Análisis estadístico de los valores de longitud de fibra de madera de poda de encina

Longitud media (mm)	0,967
Error estándar	0,017
95% de confianza, inferior	1,002
95% de confianza, superior	0,933
Mediana (mm)	0,950
Error estándar	0,020
Longitud máxima (mm)	1,480
Longitud mínima (mm)	0,620
Desviación típica	0,175

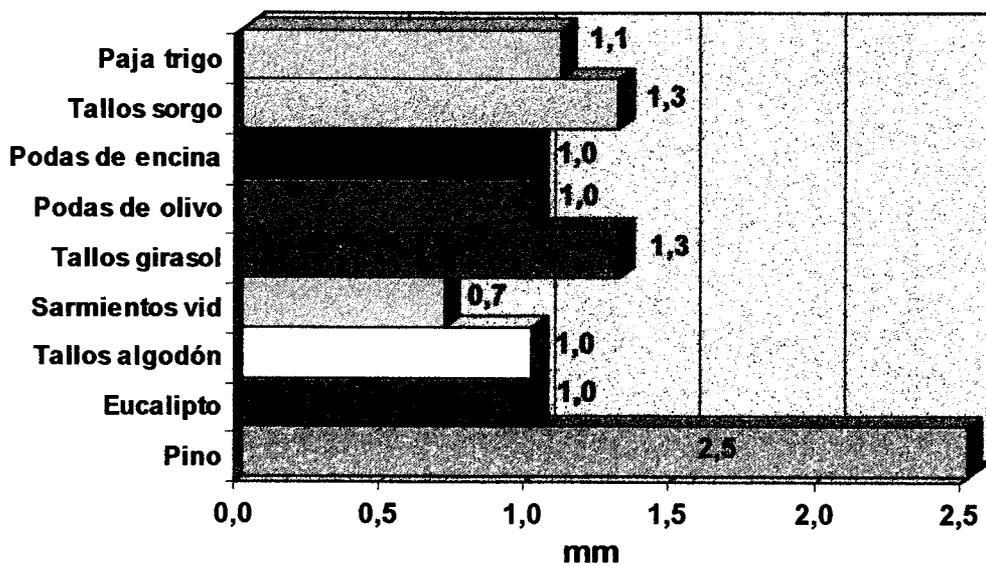
En la figura V.1.3 se muestra la distribución de longitudes de fibras para la madera de podas de encina. Los coeficientes de asimetría de Shewness y de Kurtosis de la curva son 0,70 y 0,74, respectivamente.

Figura V.1.3. Distribución de longitudes de fibra para la madera de podas de encina



En la figura V.1.4 se presentan, junto a la de podas de encina, las longitudes medias de diferentes fibras madereras: una conífera (*Pinus pinaster*), una frondosa (*Eucalyptus globulus*) y diferentes residuos agrícolas utilizados en la obtención de pasta celulósica (Sánchez, 1991). Se observa que el valor de la longitud de fibras de la madera de podas de encina es del mismo orden que las presentadas por la madera de eucalipto, paja de trigo, tallos de algodón y podas de olivo, superior a la de sarmientos de vid e inferior a los de tallos de girasol y de sorgo y, especialmente, a la longitud de fibra presentada por la madera de pino.

Figura V.1.4. Longitudes de fibra de diferentes materias primas



V.2. PROCESO A LA SOSA

V.2.1. Variables del proceso a la sosa.

No se tienen referencias de estudios previos de pasteado de podas de encina mediante proceso a la sosa. Si en cambio, existen autores que han estudiados otros procesos con materia prima procedente de esta especie, como kraft, sosa en frío y sulfito (Barbadillo *et al.*, 1967; Bustamante, 1974). No obstante, hay que mencionar, que todos estos ensayos fueron realizados con madera procedente de tronco o de ramas de encina de grandes dimensiones, nunca con el material resultante de podas. Por este motivo, los resultados obtenidos en los ensayos mencionados pueden marcar una referencia, pero no tienen porque ser similares a los obtenidos en el presente trabajo, todos ellos realizados con materia prima procedente de residuos de poda de encina.

Si se han realizado estudios de pasteado a la sosa con materias primas muy próximas a la encina, como el alcornoque (*Quercus suber*) (INIA, 1975). Se realizaron un total de cuatro experimentos, con valores de cocción fijos para todas las pastas: 8% de concentración de álcali activo sobre madera seca, 170 °C de temperatura de cocción, 60 minutos de rampa de calentamiento y una relación líquido / sólido de 3,5:1. Los tiempos de cocción a la temperatura de operación fueron de 15 y 30 minutos. Los autores concluyen que con elevados porcentajes de sosa, por encima del 10-11%, se obtendrían mejores propiedades de las pastas, a costa de obtener menores rendimientos.

En este trabajo se estudia el proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera procedente de podas de encina tomando como variables de operación: la temperatura de cocción, el tiempo y la concentración de hidróxido sódico. Se han elegido rangos de operación acordes a los propuestos por diversos autores para diferentes materias primas procedentes de residuos agrícolas y forestales. (Feng y Alen, 2001a; Khirstova *et al.*, 2002; Iñiguez-Covarrubias *et al.*, 2001. Los rangos propuestos para dichas variables son los siguientes:

- Temperatura de cocción: de 135 a 195°C
- Tiempo de cocción: de 30 a 90 minutos
- Concentración de hidróxido sódico: de 10 a 20 % sobre materia seca

En todos los ensayos realizados se han fijado algunos de los valores de las variables que intervienen en el proceso de cocción de menor influencia sobre las características de las pastas celulósicas y hojas de papel que las variables

seleccionadas. Así, para todas las pastas obtenidas la relación líquido / sólido ha sido de 4:1, valor muy común en la elaboración de pastas celulósicas con materias madereras a escala industrial (Bryce, 1990). El tiempo necesario para alcanzar la temperatura de trabajo ha oscilado entre 25 y 35 minutos y se ha utilizado una cantidad constante de antraquinona del 0,05% en peso sobre materia seca.

V.2.2. Resultados del diseño experimental aplicado al proceso a la sosa

De acuerdo con el diseño experimental propuesto se han realizado 16 ensayos. En cada uno de los mismos se han tomado diferentes valores de las variables independientes consideradas: temperatura y tiempo de operación y concentración de álcali activo, salvo en el punto central que al ser ensayado por duplicado se repiten dichos valores. En la tabla V.2.1 se muestran las condiciones de operación para cada uno de los ensayos de pasteado realizados.

Tabla V.2.1. Condiciones de operación del proceso a la sosa con antraquinona con madera de podas de encina.

Ensayo	Variables independientes			Ensayo	Variables independientes		
	T	t	A		T	t	A
+1, +1, +1	195	90	20	+1, 0, 0	195	60	15
+1, +1, -1	195	90	10	-1, 0, 0	135	60	15
+1, -1, +1	195	30	20	0, +1, 0	165	90	15
+1, -1, -1	195	30	10	0, -1, 0	165	30	15
-1, +1, +1	135	90	20	0, 0, +1	165	60	20
-1, +1, -1	135	90	10	0, 0, -1	165	60	10
-1, -1, +1	135	30	20	0, 0, 0	165	60	15
-1, -1, -1	135	30	10	0, 0, 0	165	60	15

T = Temperatura (°C) t = tiempo (min) A = Concentración de álcali activo (% sobre materia seca)

En la tabla V.2.2 se muestran las condiciones de operación normalizadas para cada uno de los puntos del diseño experimental propuesto (15 ensayos), así como los resultados de las variables independientes relacionadas con las características químicas de las pastas celulósicas: rendimiento, holocelulosa, α -celulosa, lignina, número kappa, sustancias extraíbles en agua caliente y etanol-benceno, solubles en sosa al 1%, viscosidad y grado de refinado.

Tabla V.2.2.a. Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso a la sosa con antraquinona de madera de podas de encina

Variables independientes normalizadas: X_T, X_t, X_A	Rendimiento (%)	Holocelulosa (%)	α -celulosa (%)	Lignina (%)	Número kappa
+1, +1, +1	34,4	93,3	74,5	4,6	23,7
+1, +1, -1	42,6	86,7	71,3	9,4	55,4
+1, -1, +1	36,1	92,8	79,5	4,4	34,6
+1, -1, -1	43,8	85,8	70,0	8,8	69,4
-1, +1, +1	47,6	81,8	65,9	12,8	49,4
-1, +1, -1	55,1	78,7	58,5	16,5	56,1
-1, -1, +1	51,6	76,9	58,4	18,5	66,8
-1, -1, -1	54,6	76,0	53,1	19,9	67,8
+1, 0, 0	38,3	91,2	74,2	7,2	34,1
-1, 0, 0	52,1	78,9	59,7	16,3	57,5
0, +1, 0	41,0	92,9	76,6	4,2	33,7
0, -1, 0	45,0	88,4	69,8	7,1	48,5
0, 0, +1	40,0	90,1	74,5	9,0	48,6
0, 0, -1	49,6	83,4	65,6	12,1	62,0
0, 0, 0	44,2	90,7	75,2	7,1	45,3

X_T, X_t, X_A : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de álcali activo, respectivamente

Tabla V.2.2.b. Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso a la sosa con antraquinona de madera de podas de encina. (Continuación)

Variables independientes normalizadas: X_T, X_t, X_A	Extraíbles en agua caliente (%)	Extraíbles en etanol-benceno (%)	Solubles en NaOH (1%) (%)	Viscosidad (ml/g)	Grado de refinado (°SR)
+1, +1, +1	0,31	0,62	2,29	926	17,0
+1, +1, -1	0,93	1,42	2,81	1139	13,0
+1, -1, +1	0,60	0,67	1,19	881	13,5
+1, -1, -1	1,07	1,21	3,91	904	11,5
-1, +1, +1	1,31	0,61	1,35	464	12,0
-1, +1, -1	0,57	0,75	3,82	397	9,5
-1, -1, +1	0,90	0,54	1,03	348	11,5
-1, -1, -1	0,59	0,72	4,06	333	9,0
+1, 0, 0	0,30	0,82	1,52	1145	12,0
-1, 0, 0	0,41	0,68	1,33	385	10,0
0, +1, 0	0,85	0,69	1,53	1189	12,5
0, -1, 0	0,85	0,66	1,83	770	11,5
0, 0, +1	0,45	0,43	1,93	428	12,0
0, 0, -1	0,58	0,96	3,47	444	9,0
0, 0, 0	0,58	0,65	2,48	682	11,0

X_T, X_t, X_A : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de álcali activo, respectivamente

Los valores de las características físicas de las hojas de papel (índice de tracción, índice de estallido, índice de desgarró y blancura) aparecen en la tabla V.2.3.

También se incluye en la tabla V.2.3 el valor del pH de la lejía residual obtenida a la salida del reactor una vez finalizada la cocción.

Tabla V.2.3. Características físicas de las hojas de papel y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso a la sosa con antraquinona de madera de podas de encina

Variables independientes normalizadas: X_T, X_t, X_A	Blancura (%)	Índice de tracción (kN m/kg)	Índice de estallido (MPa m ² /kg)	Índice de desgarró (kN m ² /kg)	pH lejía residual
+1, +1, +1	24,1	11,62	0,42	0,86	12,42
+1, +1, -1	13,2	8,15	0,33	0,61	10,49
+1, -1, +1	24,0	10,49	0,39	0,84	12,52
+1, -1, -1	15,4	7,36	0,35	0,72	11,18
-1, +1, +1	17,6	7,52	0,24	0,66	12,90
-1, +1, -1	18,6	3,79	0,19	0,69	12,25
-1, -1, +1	17,2	4,76	0,21	0,55	13,16
-1, -1, -1	18,5	1,49	0,19	0,62	12,38
+1, 0, 0	21,2	10,89	0,37	0,62	11,49
-1, 0, 0	18,2	5,53	0,21	0,49	12,47
0, +1, 0	21,6	7,19	0,32	0,62	11,96
0, -1, 0	20,2	5,76	0,26	0,61	12,42
0, 0, +1	21,0	9,39	0,35	0,74	12,84
0, 0, -1	15,6	5,96	0,21	0,61	11,94
0, 0, 0	21,3	7,28	0,32	0,56	12,55

X_T, X_t, X_A : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de álcali activo, respectivamente

V.2.3. Influencia de las variables de operación sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel.

Para estudiar la influencia que tienen las variables independientes del proceso de pasteado (temperatura, tiempo y álcali activo) sobre cada una de las características de las pastas celulósicas y de las hojas de papel obtenidas: rendimiento, contenido en holocelulosa, α -celulosa y lignina, número kappa, sustancias extraíbles en agua caliente y en etanol-benceno y solubles en sosa al 1% , viscosidad, grado de refinado, índice de tracción, índice de estallido, índice de desgarró, blancura y pH de las lejías residuales, se realiza en primer lugar un análisis de regresión múltiple para cada una de estas variables. También se estudian dos relaciones establecidas entre las variables dependientes: rendimiento/ número kappa y blancura / número kappa. Estas dos nuevas variables están especialmente indicadas para establecer la aptitud de las pastas celulósicas para su posterior blanqueo

En la tabla V.2.4 se recogen los modelos polinómicos obtenidos para cada una de las variables independientes consideradas. Hay que mencionar que en ningún caso las diferencias entre los valores experimentales de los ensayos y sus correspondientes valores estimados por las ecuaciones de regresión fueron superiores al 10%.

El análisis directo de las ecuaciones obtenidas, V.2.1 a V.2.17, no nos permite identificar de forma simple, como ocurriría con el caso de ecuaciones lineales, cual de las variables independientes influye en mayor o menor medida sobre el valor de las variables dependientes. Esto es debido a la existencia de términos cuadráticos y de interacción entre dos variables independientes.

Para evidenciar la influencia relativa de las variables independientes se representan las áreas de la figura V.2.1 (a, b, y c). Cada área se corresponde con un plano de variación de cada variable dependiente cuando las dos variables independientes diferentes de la representada evolucionan dentro del rango normalizado considerado [de -1 a +1]. En cada gráfica, la diferencia entre los valores máximos y mínimos, diferencia entre ordenada máxima y mínima, para un determinado valor de la variable independiente, se identifica con la influencia relativa que las variables independientes distintas a la representada tiene sobre la variable dependiente correspondiente. De esta manera, en una determinada gráfica, cuanto mayor sea la diferencia de la ordenada máxima y mínima para un valor concreto de la variable independiente (abscisa), mayor será la influencia de la suma de las otras dos variables y, consecuentemente, menor la influencia de la variable representada.

Tabla V.2.4. Modelos polinómicos para las variables dependientes del proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera de podas de encina

Ecuación	F	r ²
$RE = 44,0 - 6,6 X_T - 1,0 X_t - 3,6 X_A + 1,7 X_T^2$ (Ec.V.2.1)	77,8	0,97
$HO = 90,0 + 5,6 X_T + 1,4 X_t + 2,4 X_A - 4,0 X_T^2 - 2,3 X_A^2 + 1,2 X_T X_A$ (Ec.V.2.2)	42,2	0,97
$\alpha C = 72,3 + 7,4 X_T + 1,6 X_t + 3,4 X_A - 5,8 X_T^2 - 2,1 X_T X_t$ (Ec.V.2.3)	35,5	0,95
$LI = 7,8 - 5,0 X_T - 1,1 X_t - 1,7 X_A + 3,8 X_T^2 - 2,3 X_t^2 + 2,6 X_A^2 + 1,2 X_T X_t - 0,5 X_T X_A$ (Ec.V.2.4)	102,3	0,99
$NK = 43,81 - 8,03 X_T - 6,88 X_t - 8,77 X_A + 9,57 X_A^2 - 7,34 X_T X_A$ (Ec.V.2.5)	51,2	0,97
$EAC = 0,51 - 0,06 X_T - 0,12 X_T^2 + 0,38 X_t^2 - 0,10 X_T X_t - 0,27 X_T X_A$ (Ec.V.2.6)	27,1	0,94
$EEB = 0,68 + 0,14 X_T - 0,22 X_A + 0,13 X_T^2 - 0,13 X_T X_A$ (Ec.V.2.7)	40,1	0,94
$SS = 1,74 - 1,03 X_A + 0,85 X_A^2 + 0,28 X_T X_A + 0,35 X_t X_A$ (Ec.V.2.8)	26,9	0,91
$VI = 738,4 + 306,8 X_T + 87,9 X_t + 239,7 X_t^2 - 303,6 X_A^2$ (Ec.V.2.9)	32,8	0,93
$SR = 10,8 + 1,5 X_T + 0,7 X_t + 1,4 X_A + 1,3 X_t^2 + 0,5 X_T X_t$ (Ec.V.2.10)	44,7	0,96
$BL = 20,5 + 0,8 X_T + 2,3 X_A - 2,0 X_A^2 + 2,7 X_T X_A$ (Ec.V.2.11)	42,5	0,94
$IT = 7,60 + 2,54 X_T + 0,84 X_t + 1,70 X_A + 0,53 X_T^2 - 1,21 X_t^2 - 0,39 X_T X_t$ (Ec.V.2.12)	422,8	0,99
$IE = 0,29 + 0,08 X_T + 0,04 X_A$ (Ec.V.2.13)	62,1	0,92
$ID = 0,58 + 0,06 X_T + 0,04 X_A + 0,09 X_A^2 - 0,03 X_T X_t + 0,06 X_T X_A$ (Ec.V.2.14)	20,7	0,92
$pH = 12,28 - 0,51 X_T - 0,16 X_t + 0,56 X_A - 0,27 X_T^2 + 0,14 X_A^2 + 0,23 X_T X_A$ (Ec.V.2.15)	35,4	0,96
$RE / NK = 0,99 + 0,05 X_T + 0,12 X_t + 0,11 X_A + 0,07 X_t^2 - 0,15 X_A^2 + 0,14 X_T X_A$ (Ec.V.2.16)	27,9	0,95
$BL / NK = 0,49 + 0,12 X_T + 0,06 X_t + 0,10 X_A - 0,10 X_A^2 + 0,23 X_T X_A$ (Ec.V.2.17)	35,4	0,96
<p>RE = Rendimiento (%); HO = Holocelulosa (%); αC = α-celulosa (%); LI = Lignina (%) NK = Número kappa; EAC = Extraíbles en agua caliente (%); EEB = Extraíbles en etanol benceno (%); SS = Solubles en sosa al 1% (%); VI = Viscosidad (ml/g); SR = Grado de refinado (°SR); BL = Blancura (%); IT = Índice de tracción (kN m/kg); IE = Índice de estallido (MPa m²/kg); ID = Índice de desgarró (Nm²/kg); pH = pH lejía residual; RE/ NK = Rendimiento/núm. kappa; BL / NK = Blancura / número kappa.</p>		

Figura V.2.1.a. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera con podas de encina

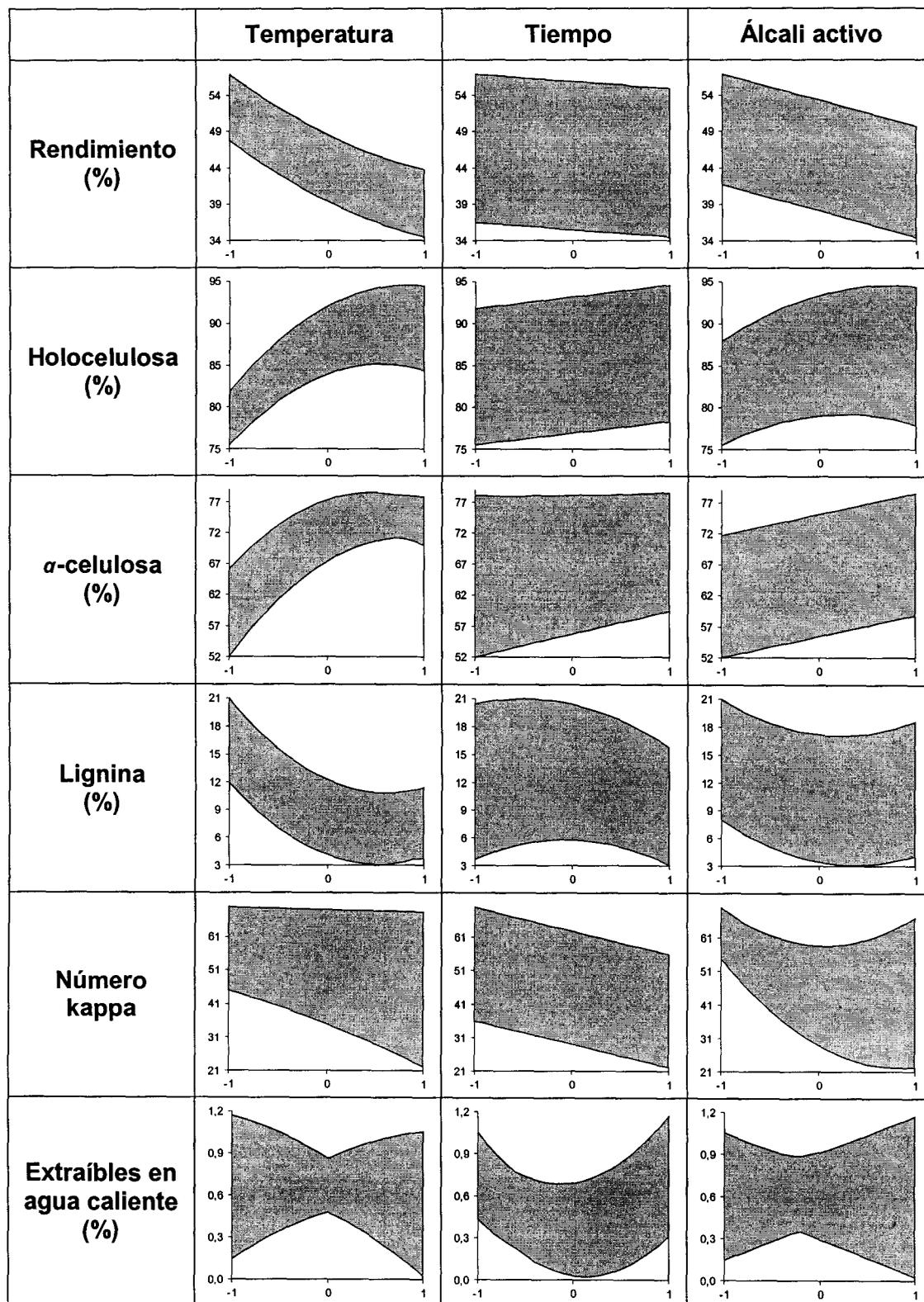


Figura V.2.1.b. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera con podas de encina

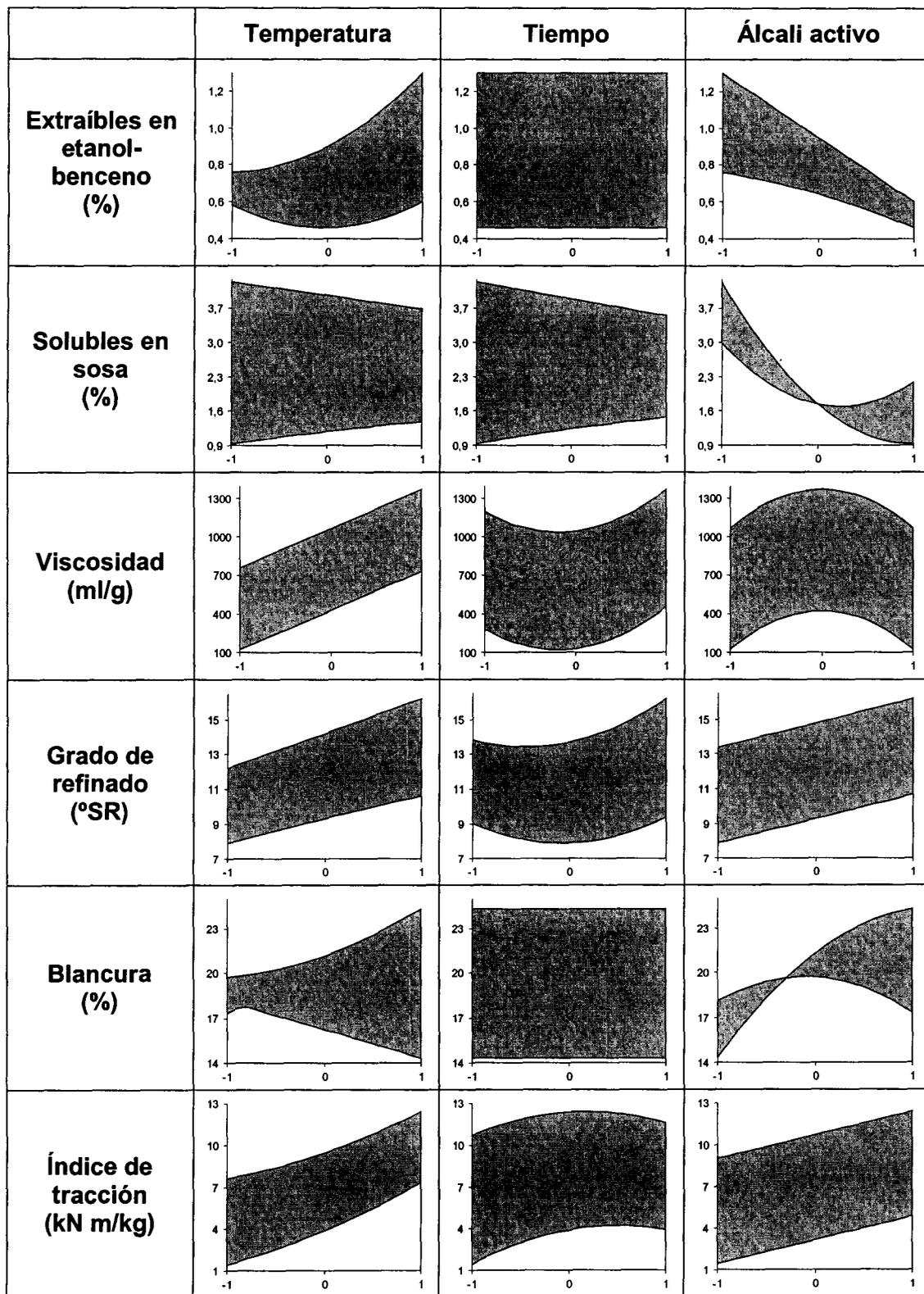
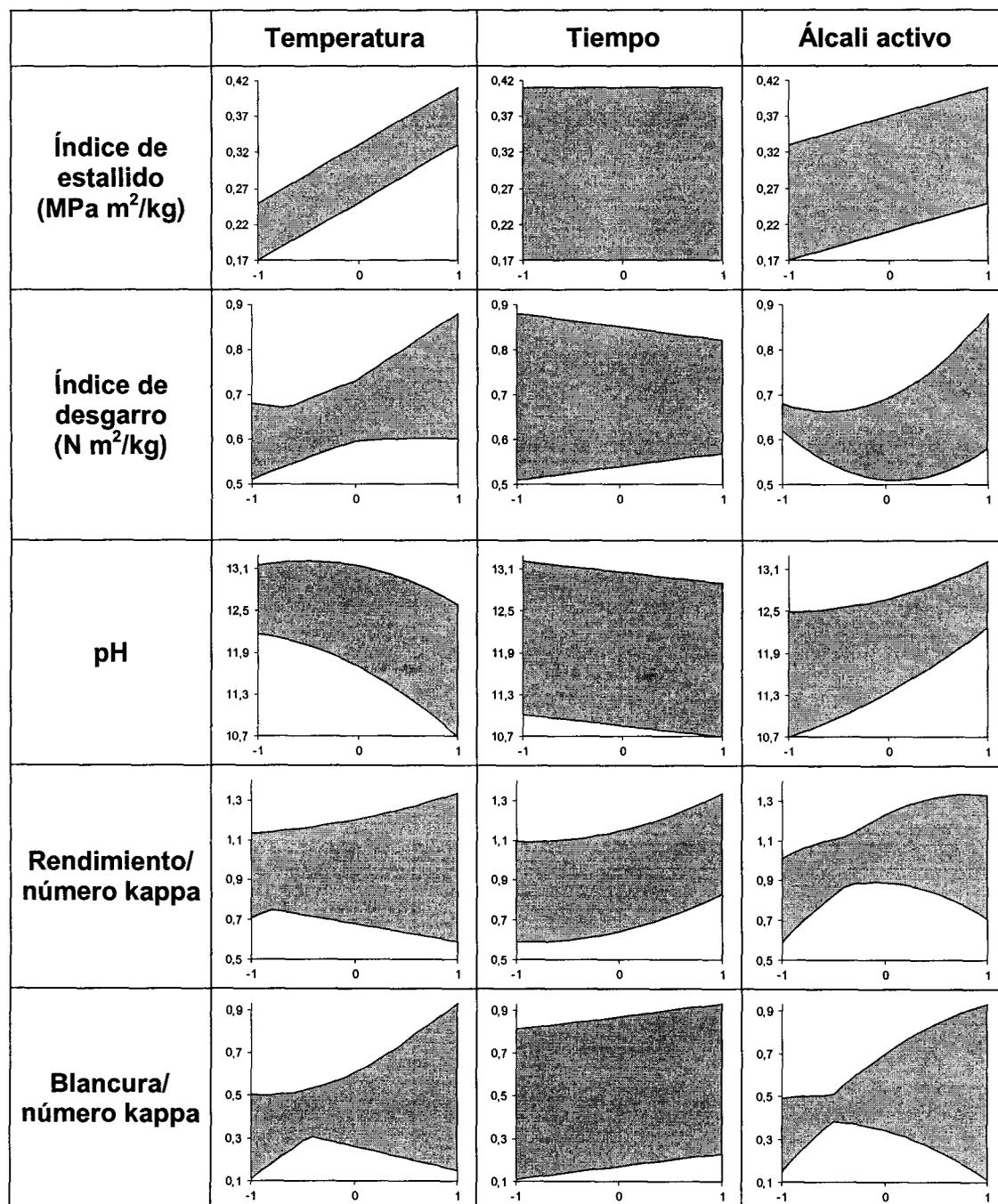


Figura V.2.1.c. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera con podas de encina



Como para cada valor de la variable independiente representada, la influencia de las restantes variables sobre la variable dependiente puede ser distinta, se halla la variación media, en el rango normalizado $[-1$ a $+1]$, que viene dada por:

$$\frac{\int_{(X_{ni})_{\min}}^{(X_{ni})_{\max}} [Z(X_{ni})_{\max} - Z(X_{ni})_{\min}] dX_{ni}}{[(X_{ni})_{\max} - (X_{ni})_{\min}]} \quad (\text{Ecuación V.2.18})$$

Donde:

$Z(X_{ni})_{\max}$ = Valor máximo de la variable dependiente Z para un determinado valor $n \in [-1, +1]$ de la variable independiente X_i .

$Z(X_{ni})_{\min}$ = Valor mínimo de la variable dependiente Z para un determinado valor $n \in [-1, +1]$ de la variable independiente X_i .

$(X_{ni})_{\max}$ = Valor máximo de la variable independiente X_i dentro del rango considerado $[-1, +1]$. En nuestro caso coincide con $+1$.

$(X_{ni})_{\min}$ = Valor mínimo de la variable independiente X_i dentro del rango considerado $[-1, +1]$. En nuestro caso coincide con -1 .

La variación media de la variable dependiente al ir variando la variable independiente en todo su rango de valores normalizados (de -1 a $+1$), se hallaría con la diferencia entre las ordenadas máximas y mínimas absolutas y la expresión anterior, quedando por tanto una ecuación de la siguiente forma:

$$DZ_i = \left\{ [Z(X_{ni})_{\max}]_{\max} - [Z(X_{ni})_{\min}]_{\min} \right\} - \frac{\int_{(X_{ni})_{\min}}^{(X_{ni})_{\max}} [Z(X_{ni})_{\max} - Z(X_{ni})_{\min}] dX_{ni}}{[(X_{ni})_{\max} - (X_{ni})_{\min}]} \quad (\text{Ecuación V.2.19})$$

Los valores de DZ_i se reflejan en la tabla V.2.5. A partir de estos valores se hallan las influencias relativas, expresadas en tantos por ciento, de cada variable independiente respecto a la variación media de cada una de las variables dependientes. Estos valores aparecen también en la tabla V.2.5.

Tabla V.2.5. Influencias relativas de las variables independientes del proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera procedente de podas de encina.

Variables	Rango de valores	Temperatura	Tiempo	Álcali activo
Rendimiento (%)	56,9 - 34,5	13,2 (58,9%)	2,0 (8,9%)	7,2 (32,1%)
Holocelulosa (%)	94,5 - 75,5	11,0 (59,2%)	2,8 (15,1%)	4,8 (25,7%)
α -celulosa (%)	78,5 - 52,0	16,2 (60,2%)	3,9 (14,5%)	6,8 (25,3%)
Lignina (%)	21,0 - 3,1	9,7 (57,0%)	3,1 (18,3%)	4,2 (24,7%)
Número kappa	69,7 - 22,1	13,1 (29,2%)	13,8 (30,9%)	17,8 (39,9%)
Extraíbles en agua caliente (%)	1,20 - 0,05	0,4 (34,6%)	0,5 (36,6%)	0,4 (28,8%)
Extraíbles en etanol-benceno (%)	1,30 - 0,46	0,4 (43,4%)	0,0 (0%)	0,5 (56,6%)
Solubles en sosa 1% (%)	4,25 - 0,93	0,5 (13,6%)	0,6 (16,7%)	2,7 (69,7%)
Viscosidad (ml/g)	1327 - 120	613,6 (49,0%)	335,6 (26,8%)	303,6 (24,2%)
Grado de refinado ($^{\circ}$ SR)	16,2 - 7,9	3,4 (39,0%)	2,5 (28,8%)	2,8 (32,2%)
Blancura (%)	24,3 - 14,3	4,7 (40,0%)	0,0 (0%)	7,1 (60,0%)
Índice de tracción (kN m/kg)	12,4 - 1,5	5,4 (47,7%)	2,5 (22,1%)	3,4 (30,3%)
Índice de estallido (MPa m ² /kg)	0,41 - 0,17	0,2 (66,6%)	0,0 (0%)	0,1 (33,3%)
Índice de desgarro (N m ² /kg)	0,86 - 0,49	0,2 (44,3%)	0,1 (13,3%)	0,2 (42,4%)
pH lejía residual	13,21 - 10,69	1,1 (42,1%)	0,3 (12,4%)	1,2 (45,5%)
Rendimiento/ número kappa	1,33 - 0,59	0,2 (26,3%)	0,2 (30,3%)	0,4 (43,4%)
Blancura/ número kappa	0,90 - 0,08	0,4 (43,0%)	0,1 (13,0%)	0,4 (44,0%)

Como se desprende del análisis de los datos de la tabla V.2.5., la temperatura es la variable que más influye en un mayor número de propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel. Es la variable más influyente para nueve de las variables dependientes estudiadas: rendimiento, contenido de holocelulosa, α -celulosa y lignina, viscosidad y grado de refinado, así como en las propiedades físicas de

resistencia de las hojas de papel: índice de tracción, índice de desgarro e índice de estallido.

La concentración de álcali activo es la siguiente variable independiente, que cuenta con una mayor influencia en un más alto número de las variables dependientes que han sido estudiadas. Son siete las variables en las que el valor de la concentración de álcali activo es el más decisivo: número kappa, extraíbles en alcohol-benceno, solubles en sosa al 1%, blancura, pH de la lejía residual y las razones rendimiento /número kappa y blancura /número kappa.

El tiempo es la variable independiente que, de forma general, menos influencia tiene en el conjunto de las propiedades de las pastas y hojas de papel estudiadas. Sólo sobre los extraíbles en H₂O caliente, el tiempo es la variable independiente más decisiva.

Para determinar que rangos de valores de las variables independientes proporcionan resultados óptimos en las distintas propiedades estudiadas, se han hallado dos superficies de respuesta para cada variable dependiente (figuras V.2.2 a V.2.18). Estas superficies se han obtenido a los valores extremos normalizados [-1 y +1] de la variable independiente que tiene mayor influencia de acuerdo con la tabla V.2.5. Cada una de estas superficies de respuesta representa la variación de la variable dependiente en función de las dos variables independientes representadas en los ejes horizontales. En el caso de las variables en las cuales una de las variables independientes no ha sido estadísticamente significativa, extraíbles en etanol-benceno, blancura e índice de estallido (ecuaciones V.2.7, V.2.11 y V.2.13), se representa una única superficie de respuesta (Figuras V.2.8, V.2.12 y V.2.14).

De la observación de las superficies de respuesta de las figuras V.2.2 a V.2.18 pueden deducirse los rangos de las variables independientes en los cuales se obtienen los valores óptimos de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel obtenidas de ellas.

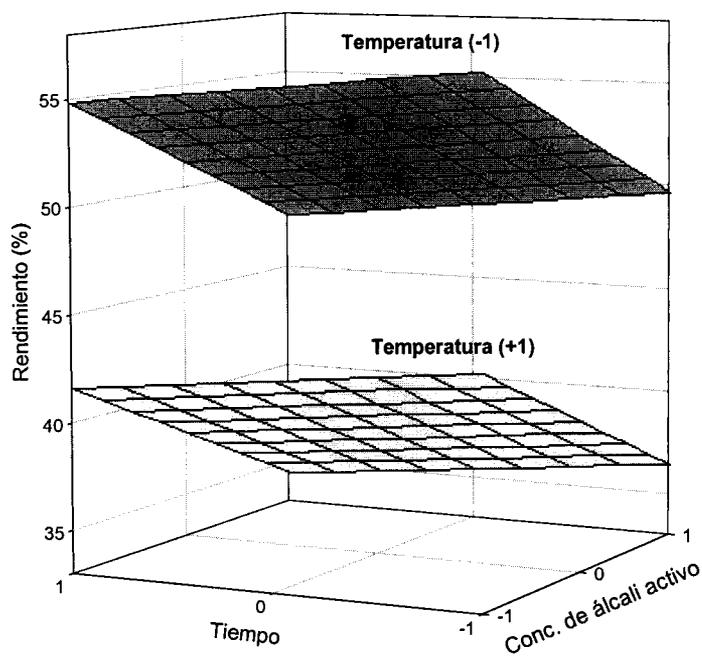


Fig. V.2.2. Variación del rendimiento con el tiempo y la concentración de álcali activo

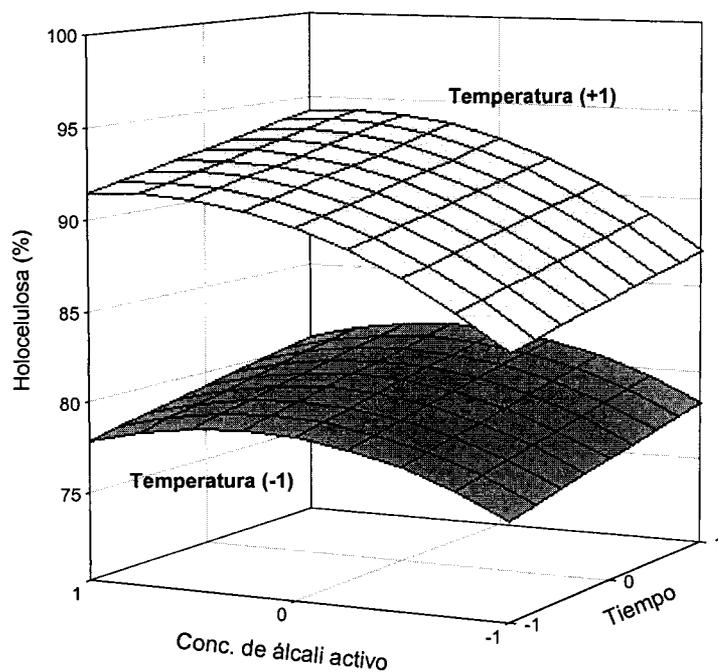


Fig.V.2.3. Variación del contenido de hemicelulosa con el tiempo y la concentración de álcali activo

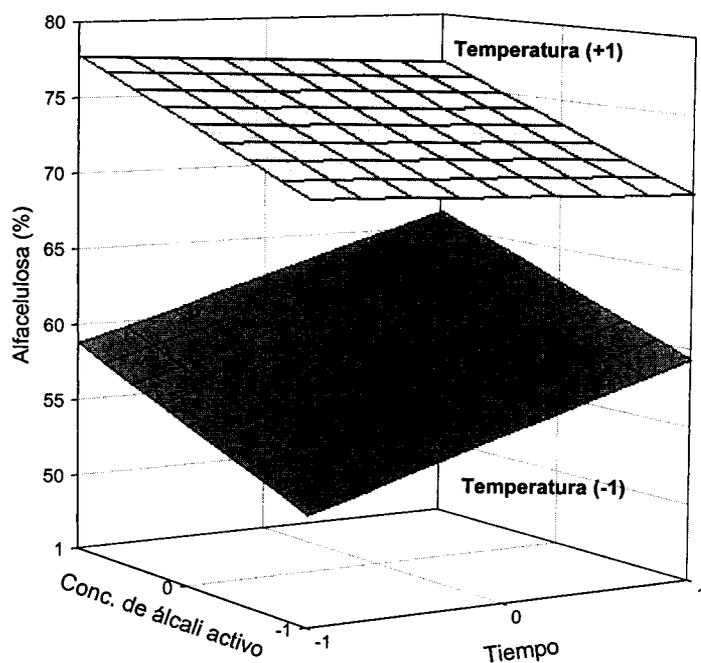


Fig.V.2.4. Variación del contenido de alfacelulosa con el tiempo y la concentración de álcali activo

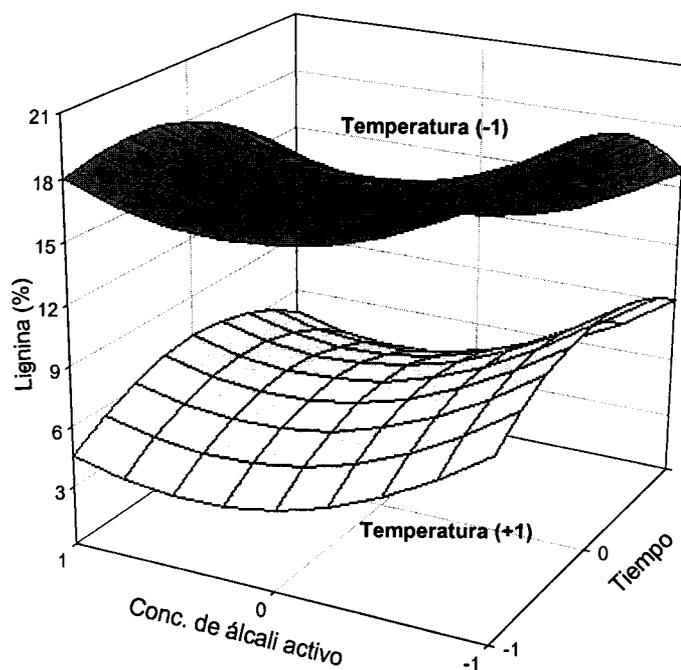


Fig. V.2.5. Variación del contenido de lignina con el tiempo y la concentración de álcali activo

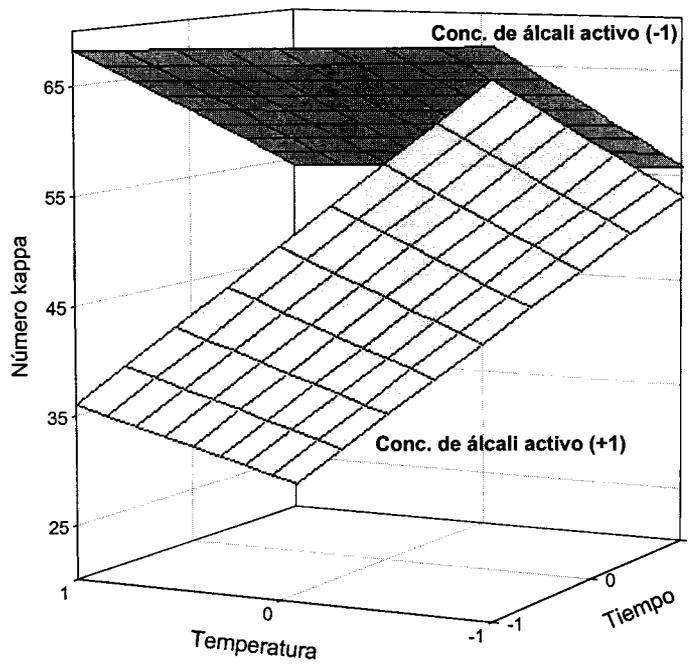


Fig. V.2.6. Variación del número kappa con la temperatura y el tiempo

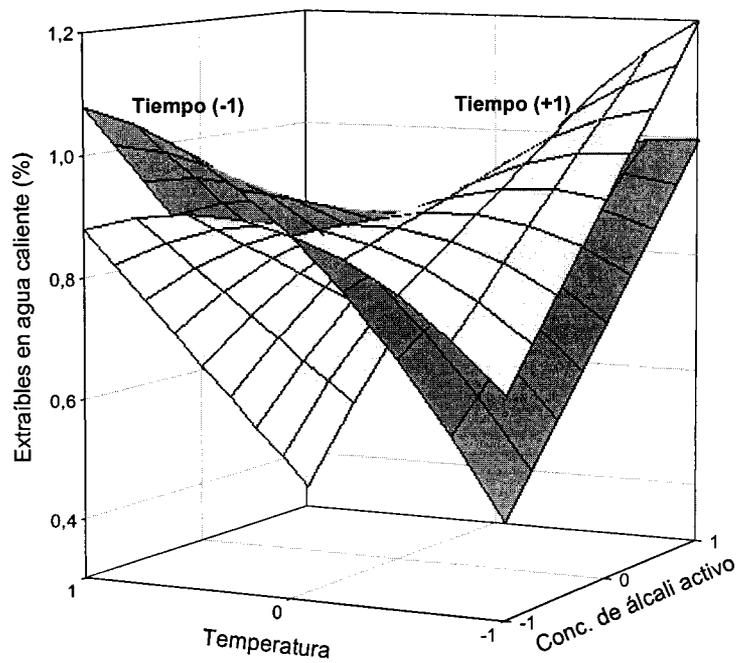


Fig. V.2.7. Variación de los extraíbles en agua caliente con la concentración de álcali activo y la temperatura

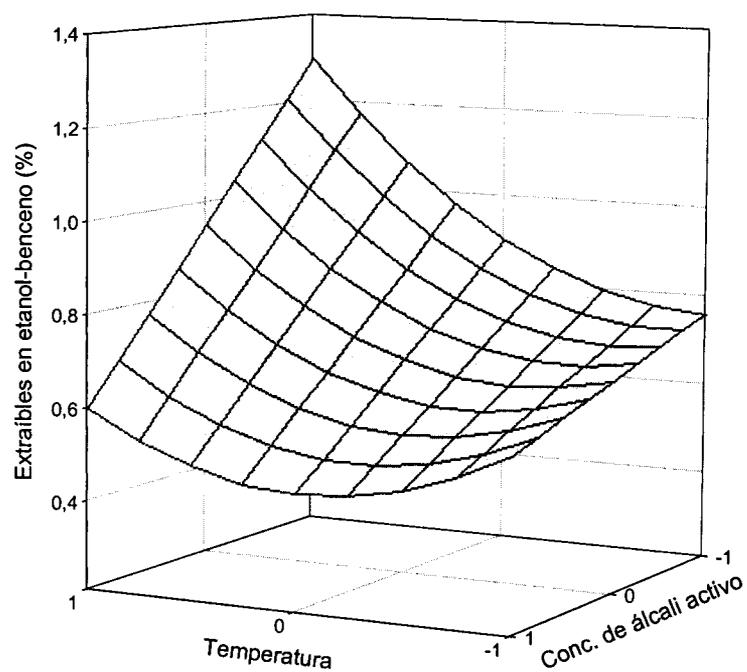


Fig. V.2.8. Variación de los extraíbles en etanol-benceno con la temperatura y la concentración de álcali activo

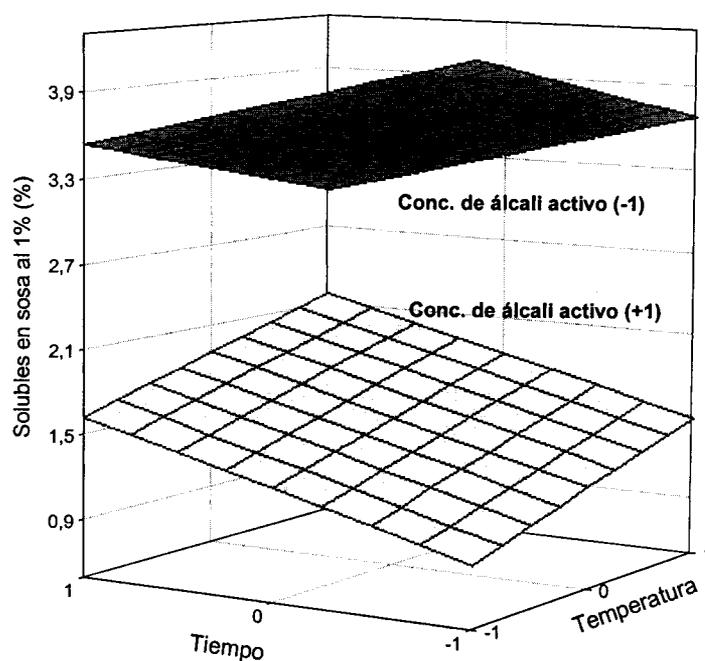


Fig. V.2.9. Variación de solubles en sosa (1%) con el tiempo y la temperatura

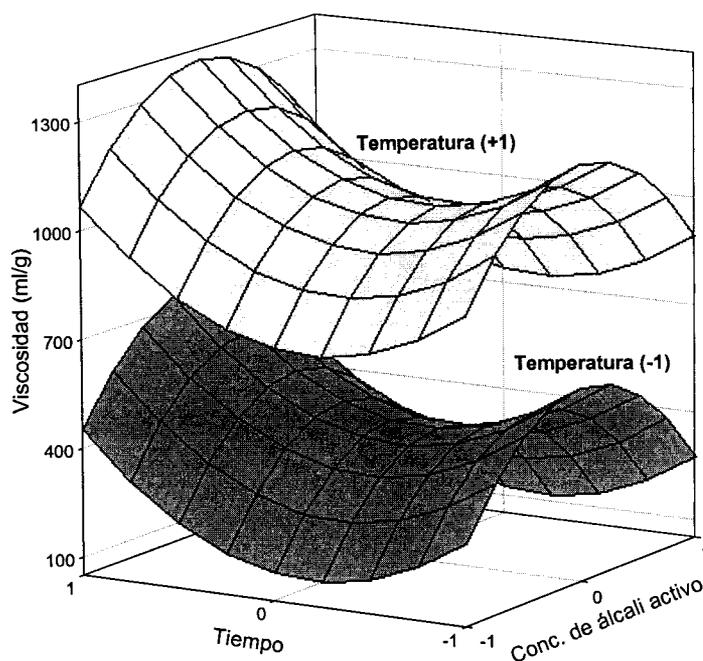


Fig. V.2.10. Variación de la viscosidad con la concentración de álcali activo y el tiempo

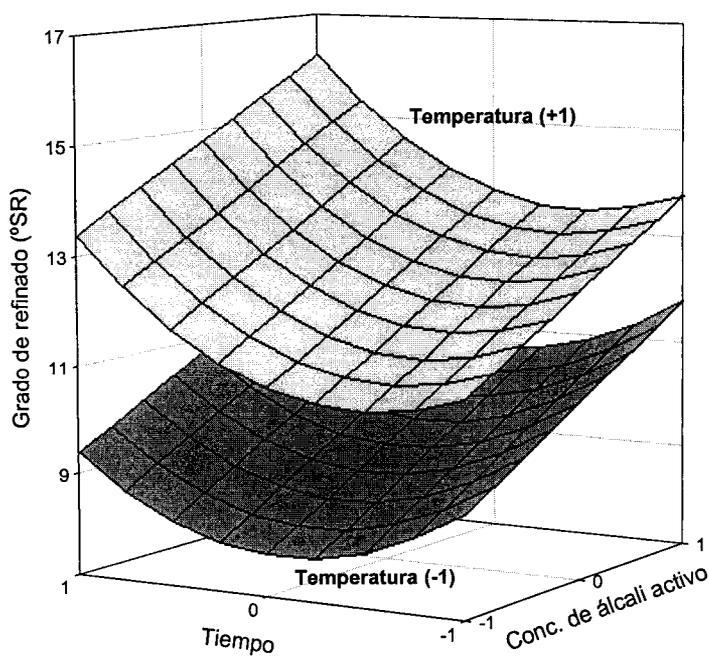


Fig. V.2.11. Variación del grado de refinado con la concentración de álcali activo y el tiempo

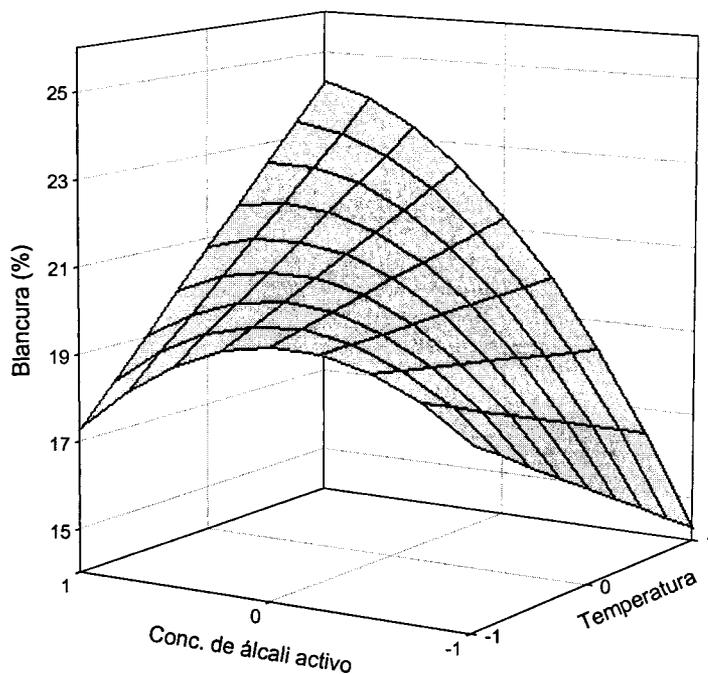


Fig. V.2.12. Variación de la blancura (%) con la temperatura y la concentración de álcali activo

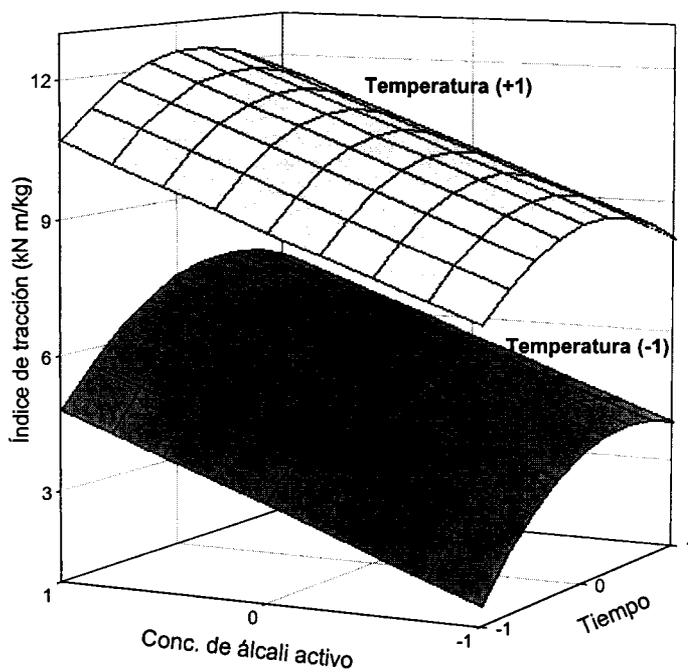


Fig. V.2.13. Variación del índice de tracción con el tiempo y la concentración de álcali activo

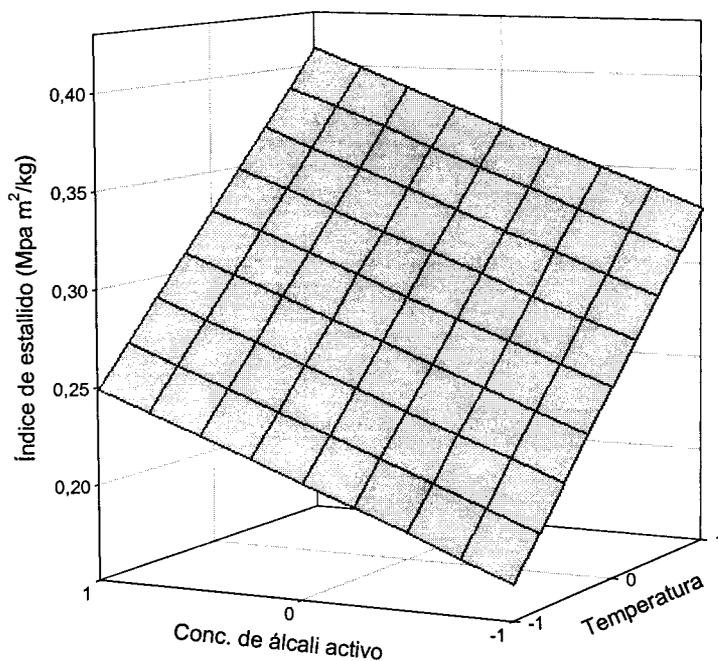


Fig. V.2.14. Variación del índice de estallido con la temperatura y la concentración de álcali activo

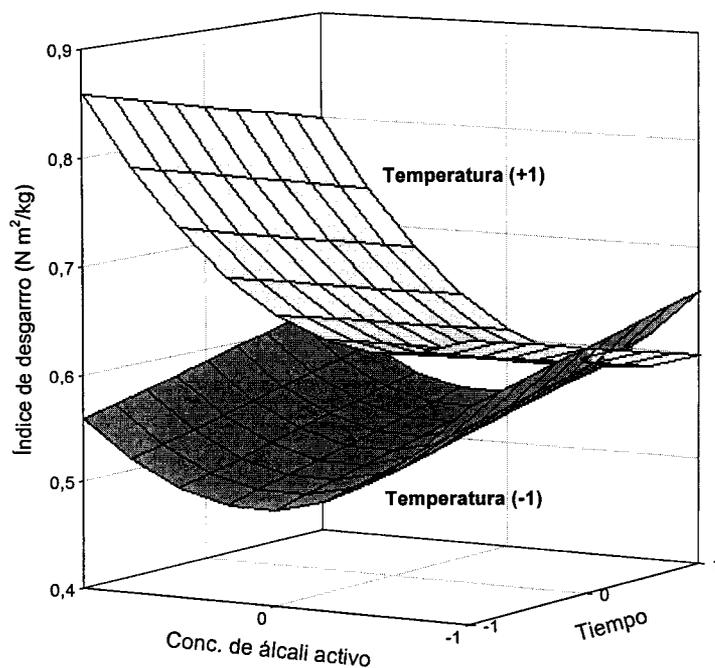


Fig. V.2.15. Variación del índice de desgarro con el tiempo y la concentración de álcali activo

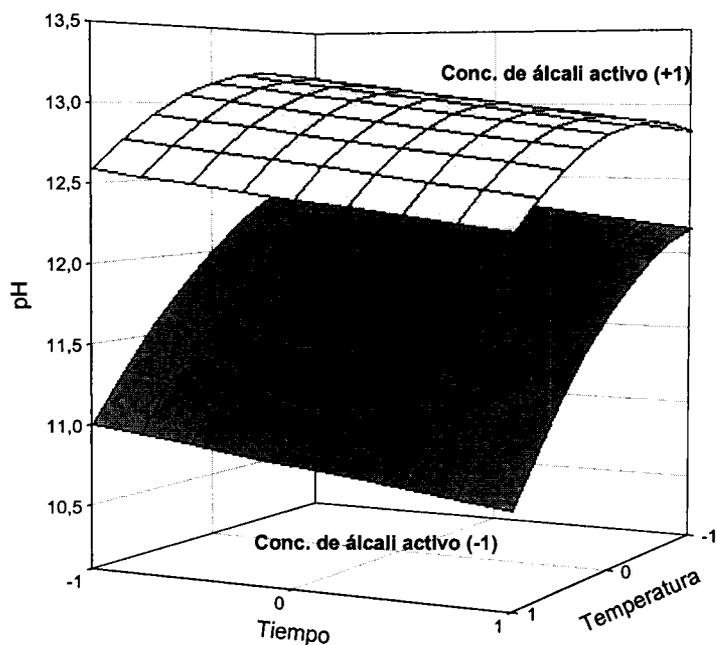


Fig V.2.16. Variación del pH con la temperatura y el tiempo

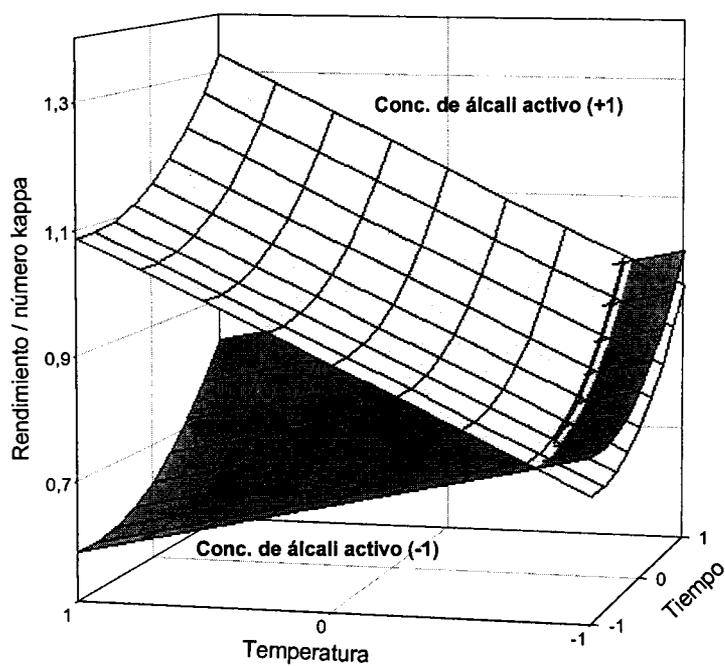


Fig. V.2.17. Variación de la razón rendimiento/ número kappa con el tiempo y la temperatura

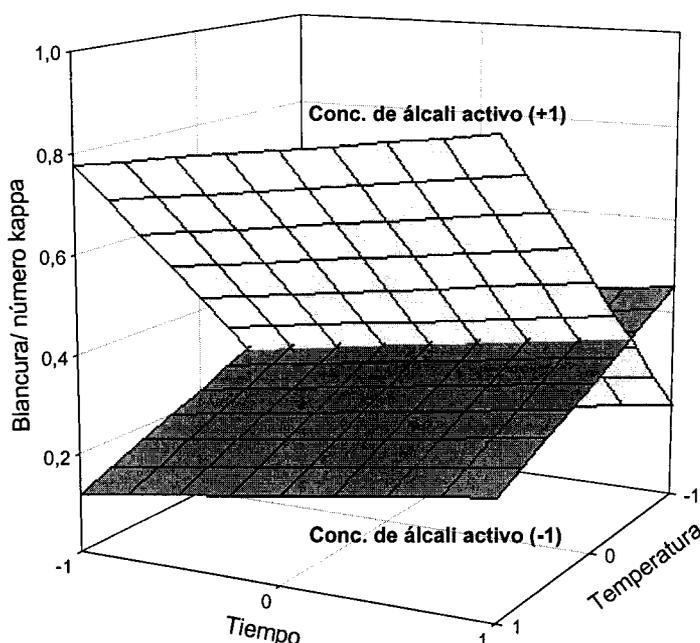


Fig. V.2.18. Variación de la razón blancura / número kappa con la temperatura y el tiempo

De la figura V.2.2. se desprende que para obtener rendimientos elevados es conveniente trabajar con temperaturas y concentraciones de álcali activo bajas (135 °C y 10%). En cuanto al tiempo, los máximos absolutos se obtendrían utilizando un tiempo de operación bajo (30 min), si bien al tener, de acuerdo con la tabla V.2.5., esta variable una influencia muy baja sobre el rendimiento, inferior al 10%, sería factible trabajar con tiempos intermedios o incluso altos sin producirse variaciones significativas del rendimiento (no superiores al 2%).

En cuanto al contenido de holocelulosa y de α -celulosa, analizando las figuras V.2.3 y V.2.4, se observa, que para el caso de la temperatura, se obtienen los mejores resultados de ambas variables operando con valores próximos a los máximos dentro del rango de operación considerado (180 a 190 °C). La concentración de álcali activo debe ser elevada para el caso de la α -celulosa (20%) y media-elevada (18,5%) para la holocelulosa. Ello sugiere un posible inicio de hidrólisis de las holocelulosas en los rangos elevados de concentración de álcali activo. Al igual que para el caso del rendimiento, el tiempo de operación es la variable independiente con una menor influencia en ambas magnitudes, por lo que pese a ser los tiempos elevados los que dan los valores óptimos, se podría trabajar con tiempos intermedios sin que disminuyan apreciablemente los contenidos de holocelulosa y de α -celulosa.

Para conseguir los mínimos contenidos de lignina, de acuerdo con la superficie de respuesta de la figura V.2.5, conviene operar con temperaturas medio-altas y concentraciones de álcali activo intermedias (180 °C y 17%). La baja influencia de la variable tiempo permite operar con rangos medios o bajos de la misma.

Tal y como se observa en la figura V.2.6, para la obtención de valores bajos del número kappa es necesario operar con concentraciones de hidróxido sódico elevadas (19%). Esto es debido a la alta significación estadística que presenta el término lineal, cuadrático y el de interacción con la temperatura de dicha variable (Ecuación V.2.5). También se han de utilizar temperaturas y tiempos de operación altos, (195 °C y 1,5 h) aunque en estos casos, al ser dichas variables menos influyentes que la concentración de álcali activo, se puede optar por trabajar con tiempos algo menores sin producirse un aumento considerable del número kappa. Parecidas conclusiones se obtienen con la observación de las superficies de respuesta de las razones rendimiento /número kappa y blancura /número kappa (figuras V.2.17 y V.2.18), donde los valores óptimos se consiguen con valores elevados de la concentración de álcali activo (19 a 20%).

Analizando los contenidos de extraíbles, tanto en agua caliente como en etanol-benceno, y los solubles en sosa al 1%, (figuras V.2.7 a V.2.9) se observa que los valores mínimos se obtienen con una concentración elevada de álcali activo (20%), siendo para las dos últimas magnitudes esta la variable independiente que ejerce una mayor influencia en sus valores. Para la temperatura de operación el comportamiento es bastante diferente, ya que para obtener valores bajos de extraíbles en etanol-benceno se requiere operar con temperaturas medias (165 °C), mientras que los mínimos de extraíbles en agua caliente y en sosa al 1% se obtienen operando con temperaturas altas (195 °C) en el primer caso y bajas (135 °C) en el segundo.

Según la figura V.2.11 los mayores valores del grado de refinado se obtienen con valores altos de las tres variables independientes, de acuerdo con el signo positivo de todos los coeficientes estadísticamente significativos que aparecen en la ecuación V.2.10. Para el caso de la viscosidad (figura V.2.10), la variable con mayor influencia estadística es la temperatura, siendo necesario para obtener valores altos de la viscosidad operar con temperaturas y tiempos elevados (195 °C y 1,5 h) y concentraciones de álcali activo intermedias (15%).

En cuanto al análisis de las propiedades de resistencia de las hojas de papel, determinada por los índices de tracción, estallido y desgarró, de las figuras V.2.13, V.2.14 y V.2.15 se desprende que en todos los casos es conveniente trabajar a temperaturas altas (195 °C), siendo además esta variable del proceso (tabla V.2.5) la

que presenta una mayor influencia sobre el valor de las tres propiedades físicas mencionadas, siendo especialmente alta para el caso del índice de estallido. La concentración de álcali activo ha de mantenerse en rangos elevados (20%), pudiéndose no obstante disminuir a valores medios-altos por tener en los tres casos una influencia absoluta menor que la presentada por la temperatura. Los tiempos de operación son bajos para el caso del índice de desgarro (30 min) e intermedios (65 min) para el índice de tracción, no teniendo esta variable influencia estadísticamente significativa para el caso del índice de estallido. Para favorecer el conjunto de las propiedades físicas de las hojas de papel, sería factible trabajar con tiempos de cocción bajos, dado que para el caso del índice de tracción la influencia de dicha variable independiente es bastante pequeña.

Para el caso de la última característica estudiada de entre las propiedades de las hojas de papel, la blancura, la superficie de respuesta de la figura V.2.12 y la ecuación V.2.11, se concluye que la variable tiempo no presenta ninguna influencia estadísticamente significativa. Los valores máximos de la blancura se obtienen con condiciones de temperatura y álcali activo elevados (195 °C y 20%).

Por último, respecto al pH de la lejía residual, de acuerdo con la superficie de respuesta representada en la figura V.2.16, los valores máximos de pH se obtienen trabajando con concentraciones de hidróxido sódico altas (20%) y con temperaturas y tiempos de operación cercanos a los mínimos (145 °C y 30 min), mencionando que en el caso del tiempo se producen variaciones poco importantes de pH, al tener el mismo una influencia bastante menor que las otras dos variables independientes. En cualquier caso, y en todo el rango de variación elegido de las variables independientes, se garantiza la consecución de un pH suficientemente alcalino al final del proceso de cocción.

Tal como se ha mencionado anteriormente los valores máximos de las propiedades físicas de las hojas de papel se obtienen con rangos de temperatura y álcali activo elevados. Para el tiempo, siendo ésta la variable independiente que, en conjunto, presenta menor influencia, los mejores valores corresponden a rangos intermedios, caso del índice de tracción y bajos para el índice de estallido.

V.2.4. Rangos de operación que favorecen la economía del proceso a la sosa.

El análisis realizado en el capítulo anterior ha permitido el establecer las condiciones de operación para las cuales se obtienen los valores óptimos de las variables dependientes estudiadas. No obstante, pueden establecerse otros rangos de operación menos restrictivos que, manteniendo los resultados de las características físicas de las hojas de papel o de otras propiedades de las pastas celulósicas en valores cercanos al óptimo, consigan beneficios suplementarios, tales como mejorar los valores de otras variables dependientes o repercutir favorablemente en la economía del proceso, a costa de disminuir el valor de las variables independientes implicadas en el mismo.

Se proponen cuatro rangos de operación, dos de ellos tendentes a mantener las propiedades físicas dentro de un intervalo cercano al óptimo y otros dos tendentes a conseguir pastas celulósicas con buenas características para su posterior blanqueo.

1. Rango de las variables independientes que cumple que los valores de resistencia de las hojas de papel (índice de tracción, índice de desgarro e índice de estallido) no disminuyan por debajo del 15% de su valor idóneo y que el tiempo sea el menor posible.
2. Rango de las variables independientes que cumple que los valores de resistencia de las hojas de papel (índice de tracción, índice de desgarro e índice de estallido) no disminuyan por debajo del 15% de su valor idóneo y que la concentración de álcali activo sea la menor posible.
3. Rango de las variables independientes que cumple que los valores que determinan unas buenas aptitudes para el blanqueo de las pastas celulósicas (contenido de lignina, número kappa y blancura) no disminuyan por debajo del 25% de su valor idóneo y que la temperatura sea la menor posible.
4. Rango de las variables independientes que cumple que los valores que determinan unas buenas aptitudes para el blanqueo de las pastas celulósicas (contenido de lignina, número kappa y blancura) no disminuyan por debajo del 25% de su valor idóneo y que la concentración de álcali activo sea la menor posible.

En la tabla V.2.6. se muestran los rangos de las variables independientes para las cuatro situaciones propuestas. Los valores límite de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel se detallan en tabla V.2.7.

Tabla V.2.6. Rangos de las variables independientes para las distintas situaciones propuestas

	Propiedades de resistencia de las hojas no distan más del 15% del valor óptimo			Propiedades de aptitud para el blanqueo no distan más del 25% del valor óptimo		
	Valor óptimo A	Situación 1 (Tiempo mínim.)	Situación 2 (Álcali mínimo)	Valor óptimo B	Situación 3 (Tiempo mínim.)	Situación 4 (Álcali mínimo)
X_T	+1	+1	+1	+0,8	+0,8 a 0,3	+0,8
X_t	-0,1	-0,1 a -1	-0,7	+1	+1	+1
X_A	+1	+1 a +0,9	+1 a +0,4	+0,6	+0,6	+0,6 a -0,1
<p>Valor óptimo A: Valores de las variables independientes para los cuales se obtiene de forma conjunta los mejores valores de resistencia de las hojas de papel (índices de tracción, de estallido y de desgarró)</p> <p>Valor óptimo B: Valores de las variables independientes para los cuales se obtiene de forma conjunta los mejores valores de las propiedades que determinan la aptitud de blanqueo de las pastas celulósicas (número kappa, contenido de lignina y blancura)</p>						

De los resultados de las tablas V.2.6 y V.2.7 nuevamente se deduce que, para la obtención de pastas celulósicas con las óptimas propiedades físicas de las hojas de papel, conviene trabajar a temperaturas altas, tiempos bajos o intermedios y concentración de álcali activo elevada. No obstante, se puede trabajar en tiempos bajos, del orden de 30 minutos, sin producirse grandes disminuciones, no superiores al 15%, en las características físicas de las hojas de papel. Es el caso de la situación 1, donde los rangos de las diferentes propiedades de las pastas celulósicas son los detallados en la tabla V.2.7. Parece adecuado operar según los valores determinados en este supuesto ya que rebajando poco los valores de resistencia, se consiguen importantes disminuciones en el tiempo de cocción, lo que permitiría importantes ahorros energéticos en el proceso de pastado.

En la situación 2, se llega a operar con concentraciones de álcali activo intermedias, lo que supone un ahorro de reactivo que puede llegar hasta el 17%. En este supuesto nuevamente se exige que las propiedades de resistencia de las hojas de papel no difieran en ningún caso en más de un 15% del valor óptimo.

Tabla V.2.7. Valores de las variables dependientes para las distintas situaciones propuestas

Variables dependientes	Situación 1	Situación 2	Situación 3	Situación 4
Rendimiento (%)	35,6 - 37,0	35,6 - 38,2	36,6 - 38,9	36,6 - 39,0
Holocelulosa (%)	92,8 - 91,6	92,8 - 91,7	94,5 - 93,6	94,5 - 93,1
α-celulosa (%)	77,4 - 77,3	77,4 - 75,7	76,5 - 77,1	76,5 - 74,2
Lignina (%)	6,97 - 4,23	6,97 - 4,90	3,49 - 3,45	3,49 - 3,92
Número kappa	29,9 - 35,9	29,9 - 35,5	25,1 - 31,4	25,1 - 31,4
Extraíbles en agua caliente (%)	0,07 - 0,58	0,07 - 0,48	0,55 - 0,78	0,55 - 0,70
Extraíbles en etanol-benceno (%)	0,60 - 0,65	0,60 - 0,80	0,67 - 0,57	0,67 - 0,89
Solubles en sosa 1% (%)	1,81 - 1,42	1,81 - 1,47	1,78 - 1,70	1,78 - 1,77
Viscosidad (ml/g)	735 - 972	735 - 1046	1195 - 1042	1195 - 1310
Grado de refinado (°SR)	13,6 - 13,6	13,6 - 12,7	15,3 - 14,3	15,3 - 14,3
Blancura (%)	24,3 - 24,1	24,3 - 23,1	23,1 - 21,9	23,1 - 20,9
Índice de tracción (kN m/kg)	12,31 - 10,47	12,31 - 10,48	10,34 - 8,98	10,34 - 9,19
Índice de estallido (MPa m²/kg)	0,41 - 0,40	0,41 - 0,39	0,38 - 0,34	0,38 - 0,35
Índice de desgarro (N m²/kg)	0,83 - 0,82	0,83 - 0,72	0,69 - 0,66	0,69 - 0,60
pH lejía residual	12,45 - 12,44	12,45 - 11,98	12,05 - 12,39	12,05 - 11,50
Rendimiento/número kappa	1,13 - 1,09	1,13 - 1,07	1,30 - 1,23	1,30 - 1,21
Blancura/ número kappa	0,83 - 0,76	0,83 - 0,69	0,78 - 0,65	0,78 - 0,63

De cara a obtener pastas celulósicas con buenas propiedades para su posterior blanqueo, se proponen los supuestos 3 y 4, en ambos se exige que dichas propiedades (número kappa, contenido de lignina y blancura de las hojas de papel) no difieran del 25% sobre el valor óptimo.

En el supuesto 3 se opera con temperaturas de cocción intermedias (174 °C), tiempos altos y concentraciones de álcali activo medio-altas (1,5 h y 18%). De esta

manera se consigue disminuir la temperatura en algo más de 15 °C, suponiendo un importante ahorro energético.

Con los valores de las variables de operación planteadas en la situación 4 se persigue disminuir la concentración de álcali activo, operándose con valores inferiores al punto intermedio (15% de concentración de álcali activo) y con tiempos y temperaturas altas (1,5 h y 190 °C). Esto supone un ahorro de reactivo cercano al 20%. En todo caso, el decidir cual de las variables independientes nos interesa minimizar dependerá de las características y destino de las pastas celulósicas que deseamos obtener, así como el ahorro que queramos conseguir, bien sea de reactivo, disminuyendo la concentración de álcali activo, o energético, disminuyendo la temperatura y/o el tiempo de operación.

V.3. PROCESO KRAFT

V.3.1. Variables del proceso kraft.

Existen algunos antecedentes de obtención de pastas celulósicas mediante proceso al sulfato a partir de madera de especies del género *Quercus*, así como de otras afines. No existen en cambio referencias que hayan tratado, como en el caso del presente trabajo, la obtención de pasta celulósica a partir de las leñas generadas en las podas que se efectúan sobre dichas especies.

En el caso concreto de madera de encina, Barbadillo *et al.*, 1967, obtuvieron diversos tipos de pastas al sulfato a partir de dicho material. La temperatura y el tiempo de operación de estos ensayos fueron fijos, tomándose unos valores de 170 °C y 3 horas, y variándose la concentración de álcali activo del 10 al 20%. Los autores concluyen que la madera de encina produce pastas al sulfato de calidad aceptable, perfectamente utilizables en la fabricación de papel. Igualmente determinan que un valor cercano al 15% de álcali activo es el adecuado para la obtención de pastas blanqueables, independientemente de la sulfidez empleada.

El proceso kraft también ha sido ensayado por Bustamante, 1974, para la obtención de pasta celulósica a partir de madera procedente de cuatro especies de quercíneas. Las cuatro especies utilizadas como materia prima por el citado autor fueron: quejigo (*Quercus faginea*), alcornoque (*Q. suber*), rebollo (*Q. pyrenaica*) y encina (*Q. ilex*). En todos los casos se utiliza madera previamente descortezada y las condiciones de operación fueron: temperatura: 170°C, tiempo de operación: 35 a 120 minutos, sulfidez: 25%, álcali activo: 10 al 25% y relación líquido/sólido: 4:1. Los rendimientos obtenidos bajo estas condiciones varían del 36 al 42% para el caso de la encina y el alcornoque, siendo algo superiores, del 40 al 47% en el caso del rebollo y el quejigo. En todas estas especies, las hojas de papel que presentaron las mejores características físicas de resistencia fueron las obtenidas a partir de pastas celulósicas realizadas en cocciones con 15 al 20% de álcali activo.

A tenor de lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo para el estudio de pasteado kraft a partir de madera procedente de podas de encina se eligieron las variables de operación siguientes:

- Temperatura de cocción: 135 a 195°C
- Tiempo de cocción: 30 a 90 minutos
- Concentración de álcali activo: 10 a 20 % sobre materia seca

Como condiciones de operación fijas en todos los ensayos a realizar dentro del diseño experimental elegido se toma una relación líquido/sólido de 4:1 y una sulfidez del 25%. Mencionar también, que en todas las cocciones el tiempo de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de trabajo ha estado entre 30 y 35 minutos.

V.3.2. Resultados del diseño experimental aplicado al proceso kraft.

De acuerdo con el diseño experimental propuesto para el proceso kraft se han realizado 16 ensayos variando en cada uno de los mismos, los valores de las variables independientes consideradas: temperatura y tiempo de operación y concentración de álcali activo. En la tabla V.3.1 se muestran las condiciones de operación para cada uno de los ensayos de pasteado realizados.

Tabla V.3.1. Condiciones de operación del proceso kraft con madera de podas de encina.

Ensayo	Variables independientes			Ensayo	Variables independientes		
	T	t	A		T	t	A
+1, +1, +1	195	90	20	+1, 0, 0	195	60	15
+1, +1, -1	195	90	10	-1, 0, 0	135	60	15
+1, -1, +1	195	30	20	0, +1, 0	165	90	15
+1, -1, -1	195	30	10	0, -1, 0	165	30	15
-1, +1, +1	135	90	20	0, 0, +1	165	60	20
-1, +1, -1	135	90	10	0, 0, -1	165	60	10
-1, -1, +1	135	30	20	0, 0, 0	165	60	15
-1, -1, -1	135	30	10	0, 0, 0	165	60	15

T = Temperatura (°C) t = tiempo (min) A = Concentración de álcali activo (% sobre materia seca)

En la tabla V.3.2 se recogen las condiciones de operación normalizadas para cada uno de los puntos del diseño experimental, así como los resultados de las variables dependientes referidas a las características químicas de las pastas celulósicas: rendimiento, contenido en holocelulosa, α -celulosa y lignina, número kappa, extraíbles en agua caliente y etanol-benceno, solubles en sosa al 1%, viscosidad y grado de refinado.

Tabla V.3.2.a. Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso kraft con madera de podas de encina.

Variables independientes normalizadas: X_T, X_t, X_A	Rendimiento (%)	Holocelulosa (%)	α-celulosa (%)	Lignina (%)	Número kappa
+1, +1, +1	34,7	94,7	79,0	3,2	27,3
+1, +1, -1	42,8	88,6	79,2	9,2	48,2
+1, -1, +1	34,9	95,3	83,8	3,7	20,0
+1, -1, -1	40,9	86,7	80,0	10,1	48,1
-1, +1, +1	41,8	89,1	79,6	9,5	56,6
-1, +1, -1	45,9	81,2	78,1	14,1	49,9
-1, -1, +1	47,9	82,7	77,3	13,5	56,1
-1, -1, -1	50,5	78,1	73,6	15,6	79,1
+1, 0, 0	36,5	91,5	81,4	5,2	29,4
-1, 0, 0	41,6	80,4	76,6	14,0	61,1
0, +1, 0	39,4	93,5	81,7	5,7	31,1
0, -1, 0	41,3	91,5	82,6	6,8	40,7
0, 0, +1	39,4	93,2	82,2	4,1	23,6
0, 0, -1	45,0	86,4	78,4	10,1	43,0
0, 0, 0	39,6	91,3	81,9	6,8	33,2

X_T, X_t, X_A : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de álcali activo, respectivamente

Tabla V.3.2.b. Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso kraft con madera de podas de encina (Continuación)

Variables independientes normalizadas: X_T, X_b, X_A	Extraíbles en agua caliente (%)	Extraíbles en etanol-benceno (%)	Solubles en NaOH (1%) (%)	Viscosidad (ml/g)	Grado de refinado (°SR)
+1, +1, +1	1,06	0,80	2,61	1021	13,0
+1, +1, -1	1,96	2,04	3,06	1390	14,0
+1, -1, +1	0,96	0,72	1,51	1065	14,0
+1, -1, -1	1,69	1,82	4,16	1212	11,5
-1, +1, +1	1,18	0,75	1,67	582	10,0
-1, +1, -1	1,68	1,33	4,07	291	9,5
-1, -1, +1	0,56	0,72	1,35	355	11,0
-1, -1, -1	1,66	1,09	4,31	181	8,5
+1, 0, 0	1,57	1,21	1,81	1031	13,5
-1, 0, 0	1,38	0,72	1,62	322	10,5
0, +1, 0	0,76	1,29	1,82	1259	11,0
0, -1, 0	0,48	0,85	2,12	868	10,5
0, 0, +1	1,40	0,48	2,25	1245	14,0
0, 0, -1	1,98	1,40	3,72	877	11,5
0, 0, 0	1,12	1,19	2,27	1277	11,5

X_T, X_t, X_A : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de álcali activo, respectivamente

Los valores de las características físicas de las hojas de papel (índice de tracción, índice de estallido, índice de desgarró y blancura) aparecen en la tabla V.3.3. En esta tabla también se incluye el valor del pH de la lejía negra obtenida a la salida del reactor una vez acabada la cocción.

Tabla V.3.3. Características físicas de las hojas de papel y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso kraft con madera de podas de encina

Variables independientes normalizadas: X_T, X_t, X_A	Blancura (%)	Índice de tracción (kN m/kg)	Índice de estallido (MPa m²/kg)	Índice de desgarro (N m²/kg)	pH lejía residual
+1, +1, +1	21,6	14,88	0,53	0,89	12,78
+1, +1, -1	12,1	12,86	0,30	0,61	10,79
+1, -1, +1	25,6	14,04	0,45	0,92	13,21
+1, -1, -1	14,2	12,22	0,27	0,85	11,01
-1, +1, +1	20,7	10,38	0,26	0,57	13,39
-1, +1, -1	16,9	8,18	0,23	0,56	11,83
-1, -1, +1	19,6	7,72	0,22	0,52	13,38
-1, -1, -1	17,5	5,02	0,12	0,39	12,59
+1, 0, 0	22,4	12,30	0,43	0,82	12,65
-1, 0, 0	20,9	7,80	0,18	0,46	12,90
0, +1, 0	23,2	13,40	0,40	0,65	12,55
0, -1, 0	22,5	9,60	0,27	0,54	12,83
0, 0, +1	23,3	12,90	0,49	0,99	13,21
0, 0, -1	15,4	9,50	0,31	0,84	11,52
0, 0, 0	23,4	11,90	0,31	0,74	12,74

X_T, X_t, X_A : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de álcali activo, respectivamente

V.3.3. Influencia de las variables de operación sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel.

A continuación se va a estudiar la forma en que actúan cada una de las variables independientes que intervienen en el proceso de pasteado: temperatura, tiempo y concentración de álcali activo, sobre las diferentes propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel obtenidas a partir de las mismas. Las variables dependientes estudiadas son: rendimiento, contenido en holocelulosa, α -celulosa y lignina, número kappa, extraíbles en agua caliente y etanol-benceno, solubles en sosa al 1%, viscosidad, grado de refinado, índice de tracción, índice de estallido, índice de desgarró, blancura, pH de las lejías residuales, así como las razones rendimiento/número kappa y blancura / número kappa.

Los modelos polinómicos obtenidos para las variables dependientes son los reflejados en la tabla V.3.4. Mencionar que, al igual que en el caso de los modelos propuestos para las variables del proceso a la sosa con antraquinona, las diferencias entre los valores experimentales obtenidos en los ensayos y los valores estimados en las ecuaciones de regresión no superaron, en ningún caso, el 10%.

Para evidenciar la influencia relativa que las variables independientes poseen sobre cada una de las propiedades estudiadas se representan las áreas de la figura V.3.1 (a, b y c). Las bases de dicho método de análisis aparecen descritas en el apartado V.2.3. Para una determinada gráfica, la influencia que la variable independiente representada tiene sobre la variable dependiente correspondiente es mayor cuanto menor sea el área encerrada entre las curvas de ordenada máxima y mínima.

En la tabla V.3.5. se especifica el valor de cada una de las áreas representadas en la figura V.3.1. Éstos han sido hallados aplicando la ecuación V.2.19. En dicha tabla también se reflejan las influencias relativas, expresadas en tantos por ciento, de cada variable independiente sobre el total de variación de cada una de las variables dependientes dentro del rango normalizado considerado [-1,+1].

Tabla V.3.4. Modelos polinómicos para las variables dependientes del proceso de pasteado kraft con madera de podas de encina

Ecuación	F	r ²
RE = 39,7 - 3,8 X _T - 1,1 X _t - 2,6 X _A + 2,7 X _A ² + 1,5 X _T X _t - 0,9 X _T X _A (Ec.V.3.1)	50,0	0,97
HO = 90,5 + 4,5 X _T + 1,3 X _t + 3,4 X _A - 4,9 X _T ² + 1,6 X _t ² - 1,0 X _T X _t (Ec.V.3.2)	55,8	0,98
αC = 81,3 + 1,8 X _T + 1,3 X _A - 2,5 X _T ² - 1,6 X _T X _t - 0,8 X _t X _A (Ec.V.3.3)	24,0	0,93
LI = 6,7 - 3,5 X _T - 0,8 X _t - 2,5 X _A + 3,1 X _T ² - 0,7 X _T X _A (Ec.V.3.4)	57,4	0,97
NK = 34,32 - 12,97 X _T - 3,09 X _t - 8,48 X _A + 13,26 X _T ² + 4,51 X _T X _t - 4,09 X _T X _A + 4,60 X _t X _A (Ec.V.3.5)	30,4	0,97
EAC = 1,17 + 0,13 X _t - 0,36 X _A + 0,24 X _T ² - 0,61 X _t ² + 0,56 X _A ² (Ec.V.3.6)	16,5	0,90
EEB = 1,09 + 0,20 X _T + 0,10 X _t - 0,42 X _A - 0,17 X _T X _A (Ec.V.3.7)	33,9	0,93
SS = 1,93 - 0,99 X _A + 0,94 X _A ² + 0,28 X _T X _A + 0,35 X _t X _A (Ec.V.3.8)	44,4	0,95
VI = 1,105 + 402 X _T + 89 X _t - 357 X _T ² - 127 X _T X _A (Ec.V.3.9)	32,1	0,93
SR = 11,89 + 1,65 X _T + 0,70 X _A - 1,21 X _t ² + 0,79 X _A ² - 0,69 X _t X _A (Ec.V.3.10)	32,1	0,95
BL = 22,91 + 3,47 X _A - 1,06 X _T ² - 3,36 X _A ² - 0,83 X _T X _t + 1,88 X _T X _A (Ec.V.3.11)	45,6	0,96
IT = 11,46 + 2,72 X _T + 1,11 X _t + 1,21 X _A - 0,92 X _T ² - 0,54 X _T X _t (Ec.V.3.12)	49,7	0,97
IE = 0,36 + 0,10 X _T + 0,04 X _t + 0,07 X _A - 0,06 X _T ² + 0,04 X _T X _A (Ec.V.3.13)	27,0	0,94
ID = 0,74 + 0,16 X _T + 0,06 X _A - 0,10 X _T ² - 0,15 X _t ² + 0,17 X _A ² - 0,06 X _T X _t (Ec.V.3.14)	27,2	0,95
pH = 12,73 - 0,37 X _T - 0,17 X _t + 0,82 X _A - 0,36 X _A ² + 0,23 X _T X _A (Ec.V.3.15)	52,8	0,97
RE / NK = 1,24 + 0,22 X _T + 0,18 X _A - 0,26 X _T ² - 0,08 X _T X _t + 0,16 X _T X _A - 0,11 X _t X _A (Ec.V.3.16)	27,9	0,95
BL / NK = 0,67 + 0,19 X _T + 0,23 X _A - 0,16 X _T ² - 0,07 X _T X _t + 0,18 X _T X _A (Ec.V.3.17)	31,5	0,95
RE = Rendimiento (%); HO = Holocelulosa (%); αC = α-celulosa (%); LI = Lignina (%) NK = Número kappa; EAC = Extraíbles en agua caliente (%); EEB = Extraíbles en etanol benceno (%); SS = Solubles en sosa al 1% (%); VI = Viscosidad (ml/g); SR = Grado de refinado (°SR); BL = Blancura (%); IT = Índice de tracción (kN m/kg); IE = Índice de estallido (MPa m ² /kg); ID = Índice de desgarrar (Nm ² /kg); pH = pH lejía residual; RE / NK = Rendimiento / número kappa; BL / NK = Blancura / número kappa.		

Figura V.3.1.a. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado kraft de madera con podas de encina

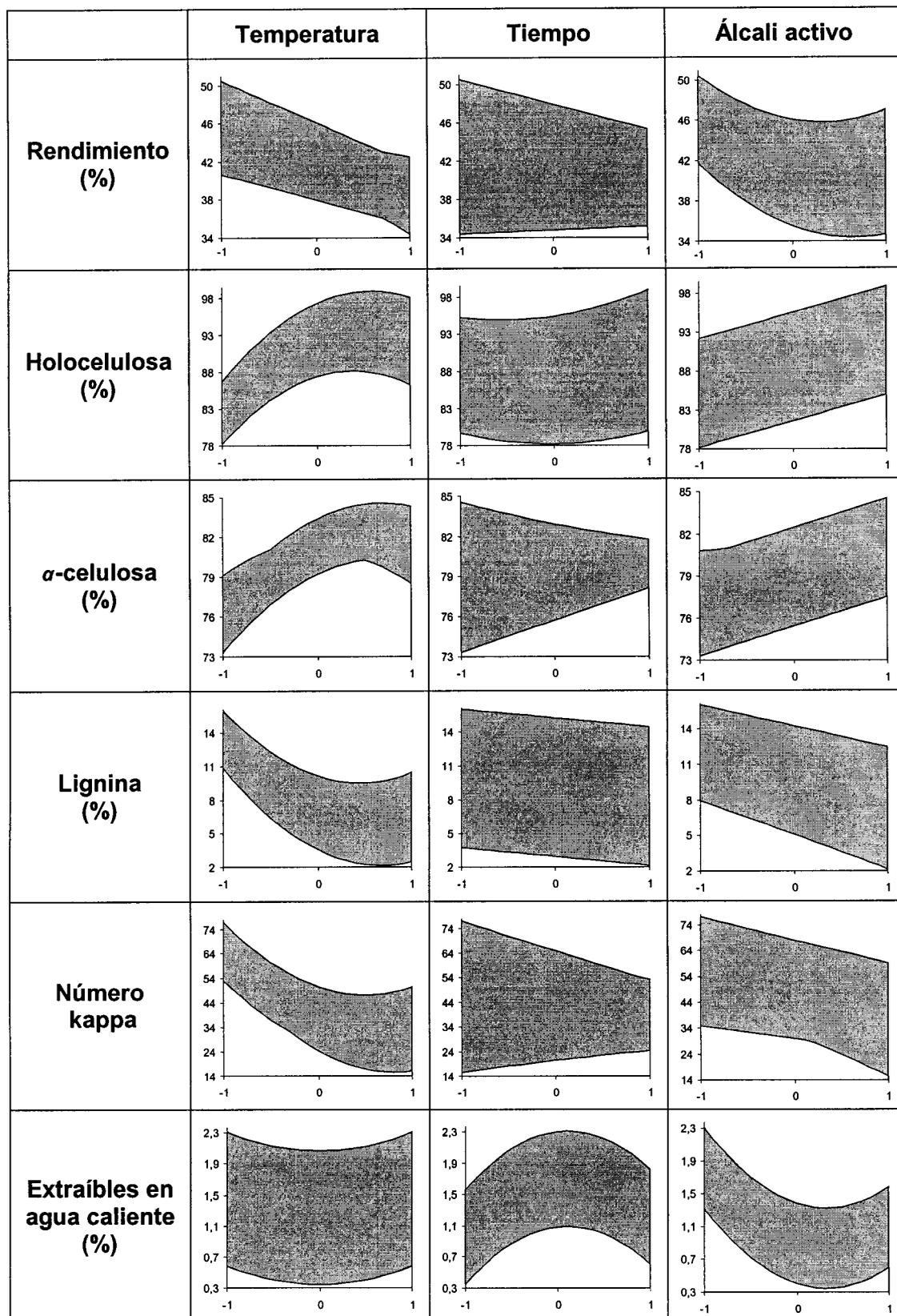


Figura V.3.1.b. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado kraft de madera con podas de encina

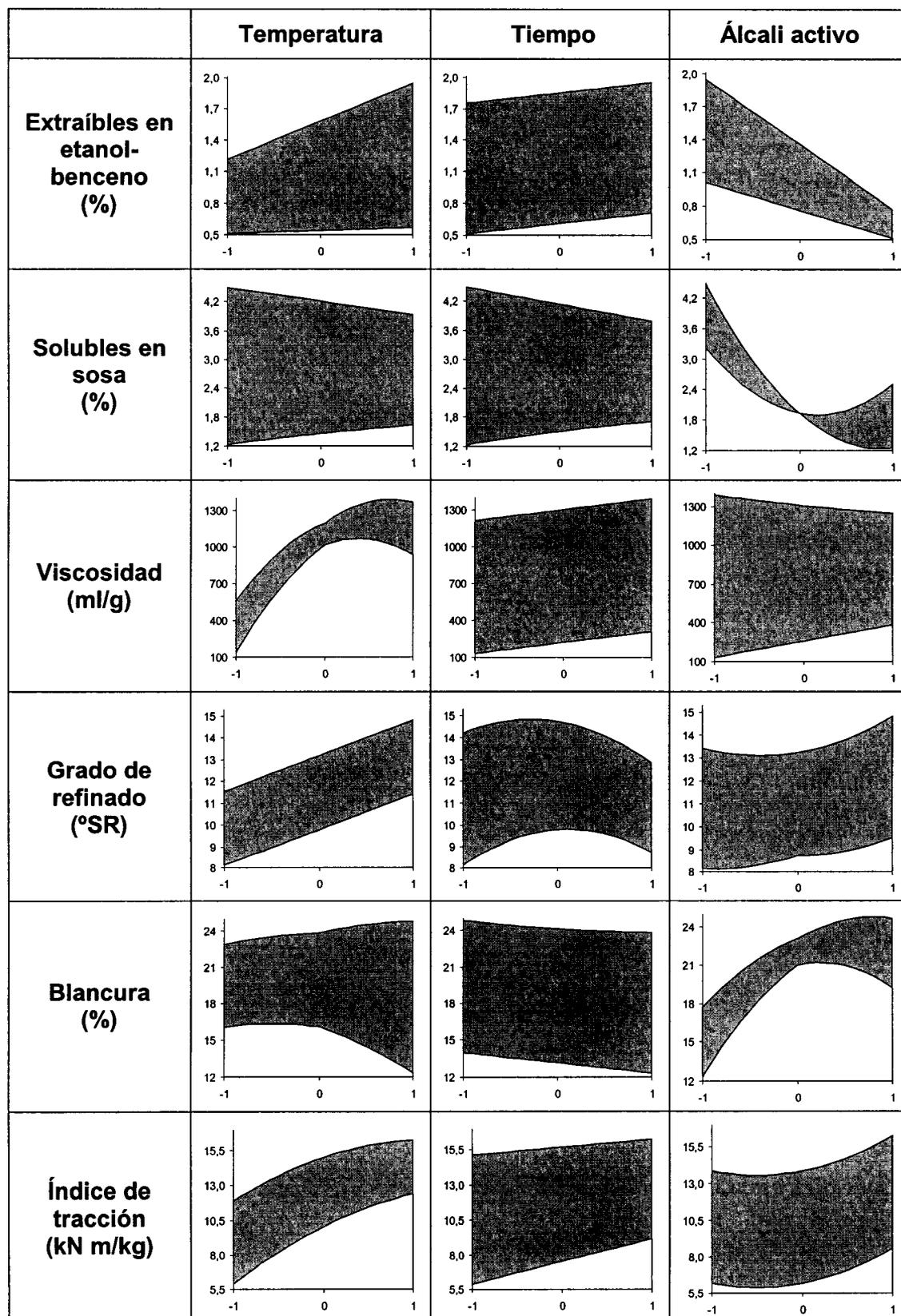


Figura V.3.1.c. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado kraft de madera con podas de encina

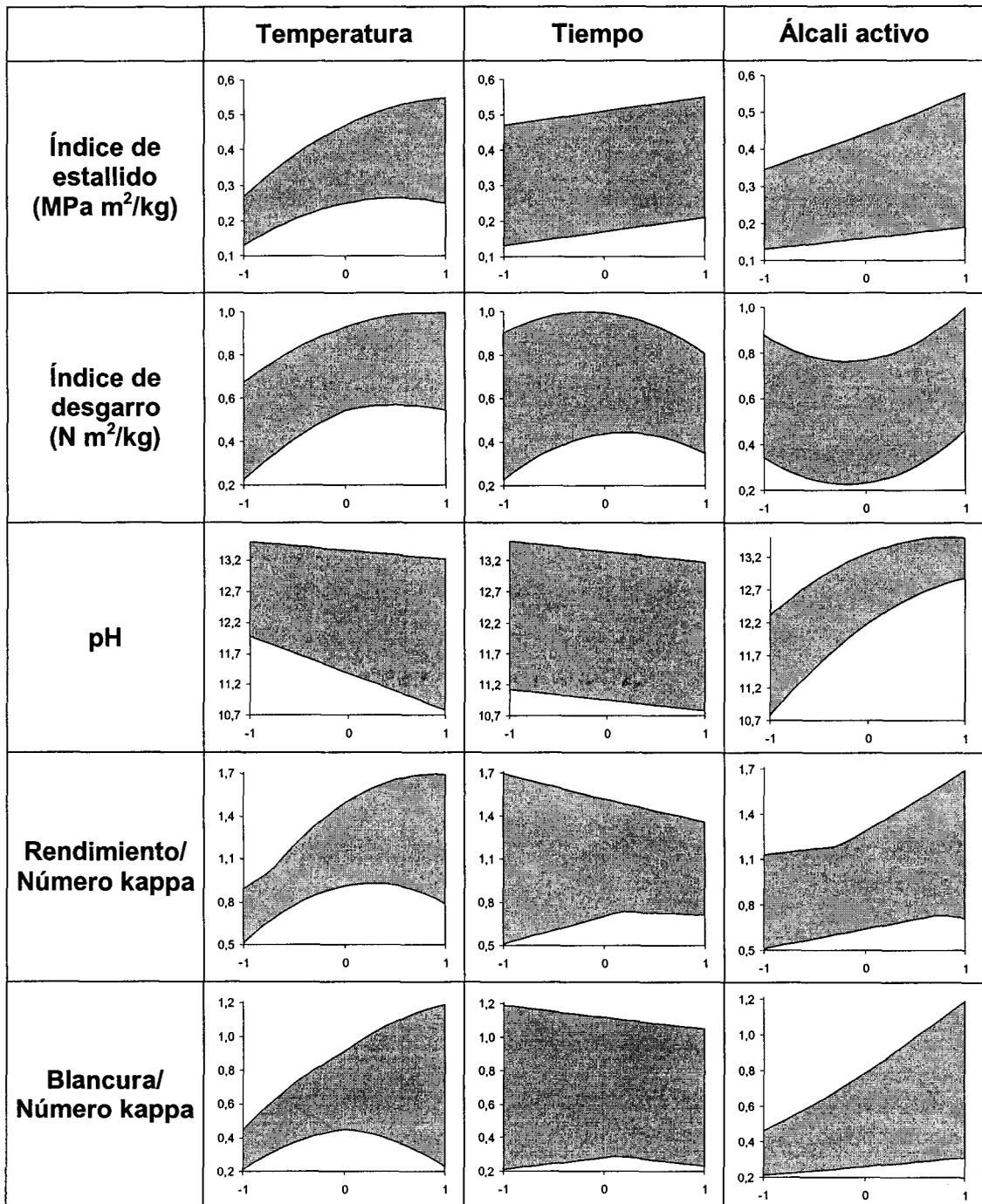


Tabla V.3.5. Influencias relativas de las variables independientes del proceso de pasteado kraft de madera procedente de podas de encina.

Variables	Rango de valores	Temperatura	Tiempo	Álcali activo
Rendimiento (%)	50,5 - 34,4	7,9 (48,0%)	3,0 (18,3%)	5,5 (33,7%)
Holocelulosa (%)	97,4 - 76,9	10,5 (51,0%)	3,3 (16,0%)	6,8 (33,0%)
α-celulosa (%)	84,6 - 73,3	6,7 (45,1%)	4,0 (26,7%)	4,2 (28,2%)
Lignina (%)	15,9 - 2,0	7,3 (53,7%)	1,6 (11,7%)	4,7 (34,6%)
Número kappa	77,1 - 15,6	34,4 (47,4%)	16,9 (23,2%)	21,4 (29,4%)
Extraíbles en agua caliente (%)	2,34 - 0,37	0,2 (12,2%)	0,8 (38,0%)	1,0 (49,8%)
Extraíbles en etanol-benceno (%)	1,98 - 0,54	0,4 (27,8%)	0,2 (13,9%)	0,8 (58,3%)
Solubles en sosa 1% (%)	4,49 - 1,23	0,5 (13,2%)	0,6 (16,3%)	2,6 (70,5%)
Viscosidad (ml/g)	1390 - 130	954,0 (71,3%)	178,0 (13,3%)	206,1 (15,4%)
Grado de refinado (°SR)	15,1 - 8,4	3,3 (48,3%)	1,7 (25,1%)	1,8 (26,7%)
Blancura (%)	24,8 - 12,3	3,9 (27,2%)	1,5 (10,3%)	8,9 (62,5%)
Índice de tracción (kN m/kg)	16,3 - 5,9	5,4 (52,4%)	2,2 (21,4%)	2,7 (26,2%)
Índice de estallido (MPa m²/kg)	0,55 - 0,13	0,2 (48,0%)	0,1 (19,2%)	0,1 (32,7%)
Índice de desgarro (N m²/kg)	1,04 - 0,27	0,4 (44,4%)	0,2 (26,3%)	0,2 (29,3%)
pH lejía residual	13,5 - 10,8	0,8 (27,4%)	0,3 (12,4%)	1,7 (60,2%)
Rendimiento/ número kappa	1,73 - 0,55	0,6 (42,3%)	0,3 (23,1%)	0,5 (34,6%)
Blancura/ número kappa	1,18 - 0,20	0,5 (44,8%)	0,1 (11,4%)	0,4 (43,8%)

Del análisis de la tabla V.3.5 se puede determinar que la temperatura es la variable de operación con más alta incidencia en un mayor número de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel obtenidas mediante proceso de pasteado kraft. Así, es la variable más influyente en doce de las diecisiete variables dependientes estudiadas: rendimiento, contenido en holocelulosa, α -celulosa y lignina,

número kappa, viscosidad, grado de refinado, índice de tracción, índice de estallido, índice de desgarrado y en las relaciones rendimiento / número kappa y blancura / número kappa.

La incidencia de la temperatura es especialmente notable en el caso del contenido de holocelulosa y de lignina y en el índice de tracción, en los que su influencia relativa es superior al 50%, siendo máxima para el caso de la viscosidad donde dicha influencia alcanza cotas superiores al 70%.

La concentración de álcali activo es la siguiente variable independiente que ejerce una mayor influencia sobre el conjunto de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel. Son cinco las variables dependientes donde la incidencia de la concentración de álcali activo es máxima: extraíbles en agua caliente y en etanol-benceno, solubles en sosa al 1%, blancura y pH de las lejías negras. En todas estas variables independientes el valor de la influencia relativa del álcali activo es bastante alto, estando muy próximo o superando la cifra del 50%. El valor más elevado se da para los solubles en sosa al 1%, donde se sitúa por encima del 70%.

El tiempo es la variable independiente con menor influencia, de forma que no se presenta ninguna variable dependiente donde su participación sea la más decisiva. Sólo para los casos del contenido en α -celulosa, extraíbles en agua caliente, grado de refinado e índice de desgarrado la influencia relativa del tiempo es superior al 25%.

Con objeto de determinar que rangos de las variables independientes proporcionan los resultados óptimos de las variables dependientes estudiadas, se representan dos superficies de respuesta para cada variable dependiente (figuras V.3.2 a V.3.18). Estas superficies se obtienen con los valores extremos de la variable independiente que ejerce una mayor influencia de acuerdo con lo expresado en la tabla V.3.5. Cada una de dichas superficies representa la variación de la variable dependiente considerada en función de las dos variables independientes recogidas en los ejes horizontales.

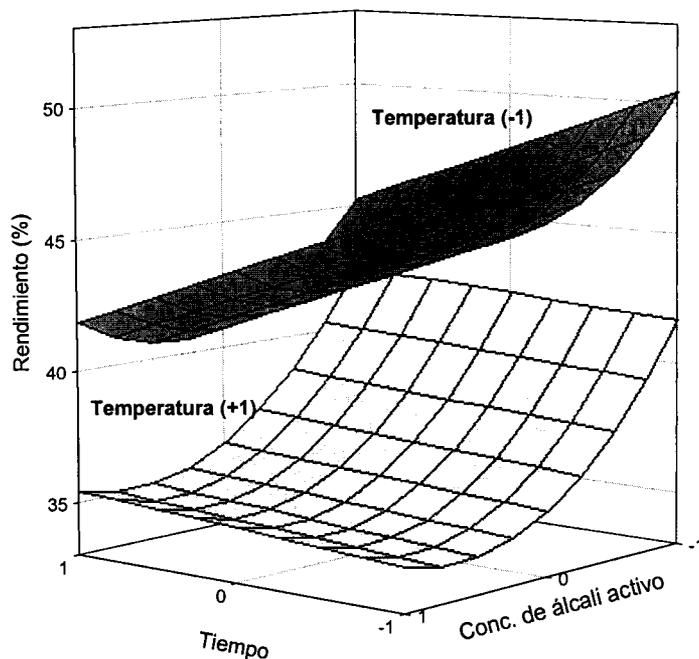


Fig. V.3.2. Variación del rendimiento con el tiempo y la concentración de álcali activo

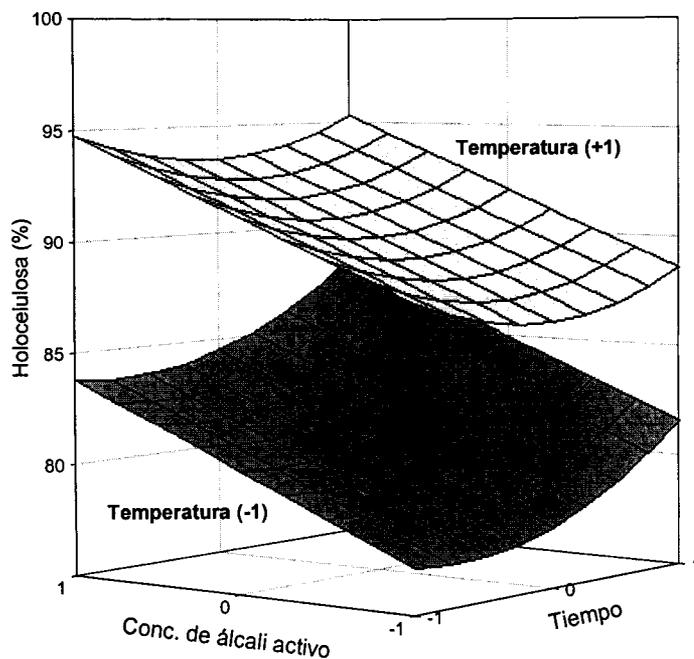


Fig. V.3.3. Variación del contenido de holocelulosa con el tiempo y la concentración de álcali activo

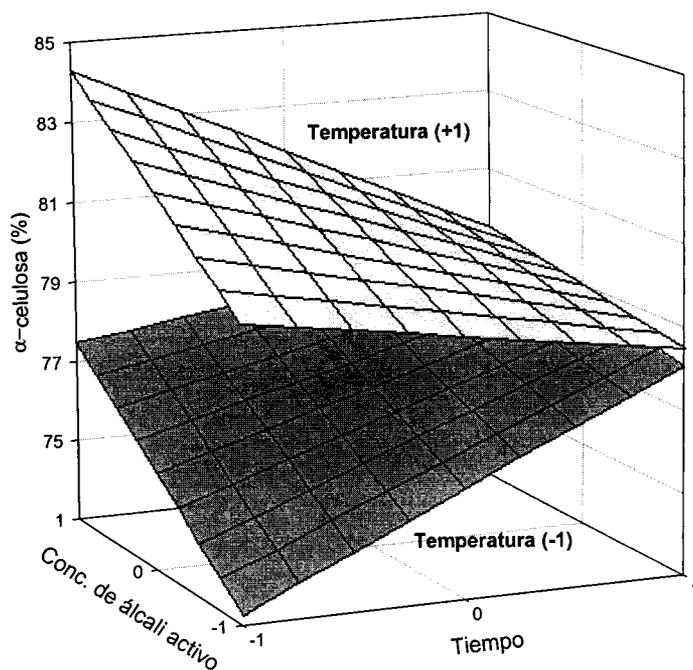


Fig. V.3.4. Variación del contenido de α -celulosa con el tiempo y la concentración de álcali activo

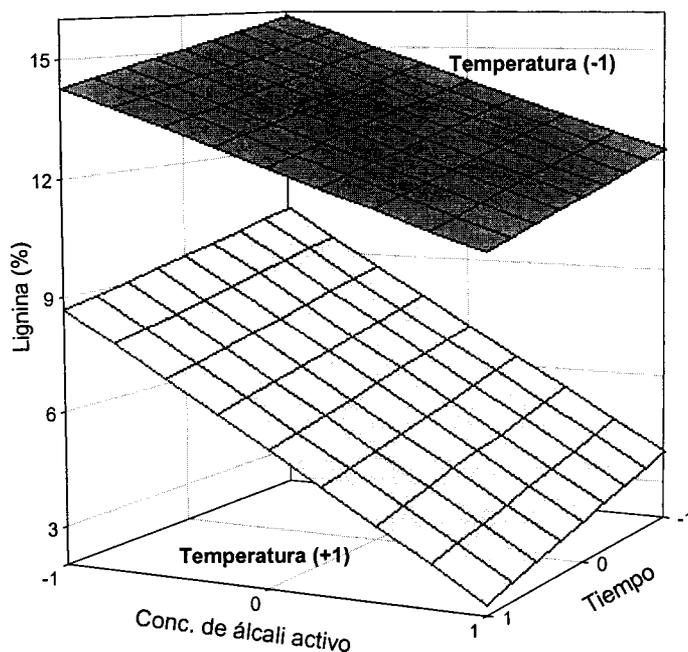


Fig. V.3.5. Variación del contenido de lignina con el tiempo y la concentración de álcali activo

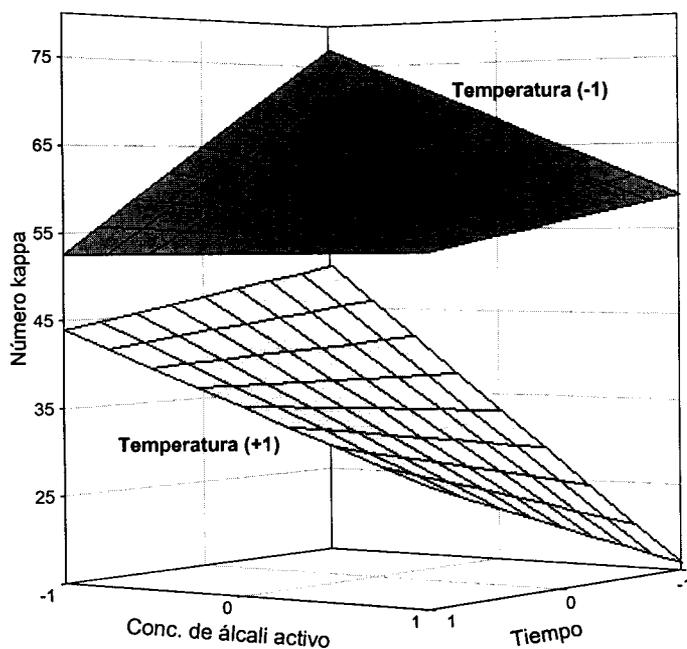


Fig. V.3.6. Variación del número kappa con el tiempo y la concentración de álcali activo

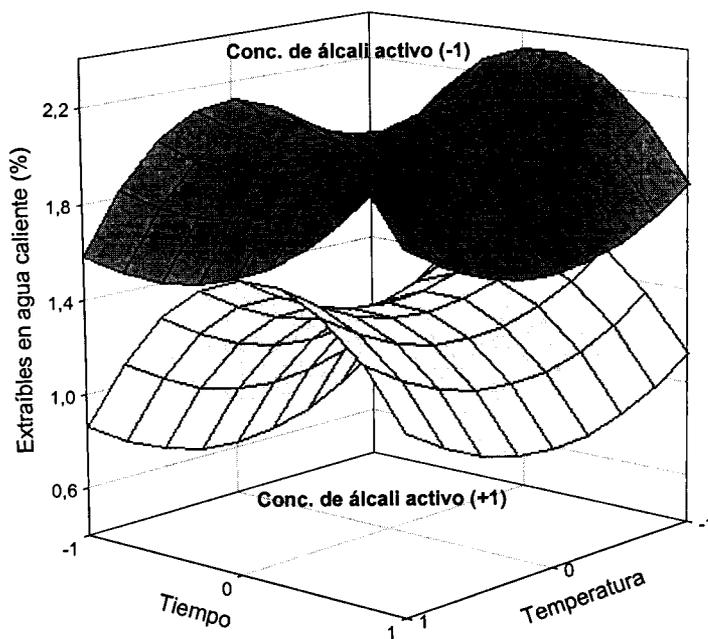


Fig. V.3.7. Variación de los extraíbles en agua caliente con la temperatura y el tiempo

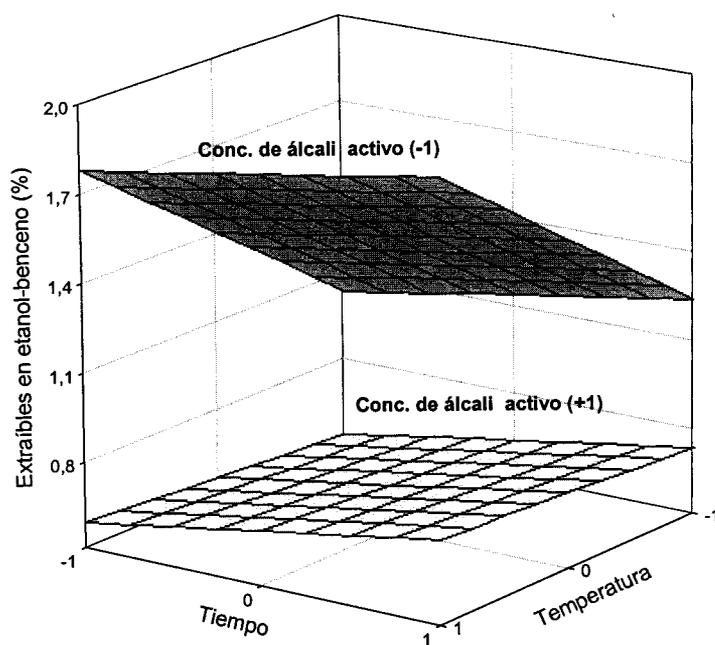


Fig. V.3.8. Variación de los extraíbles en etanol-benceno con la temperatura y el tiempo

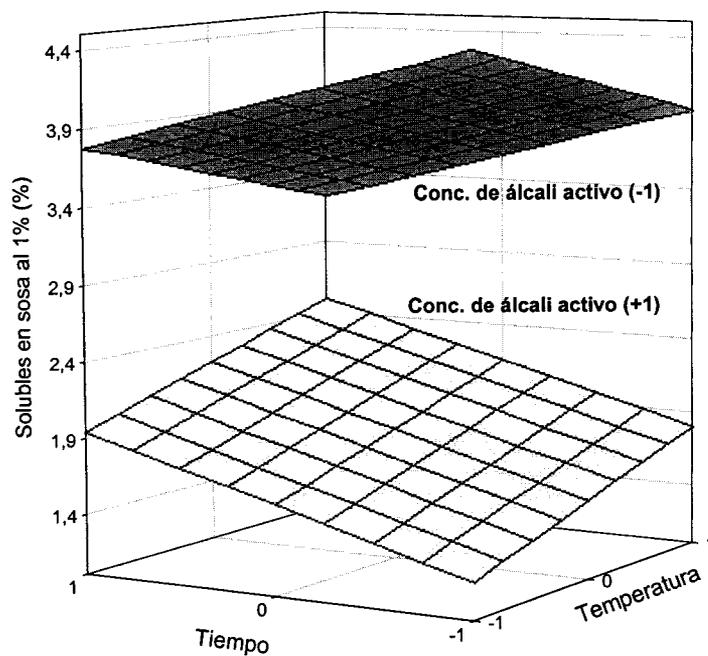


Fig. V.3.9. Variación de solubles en sosa (1%) con el tiempo y la temperatura

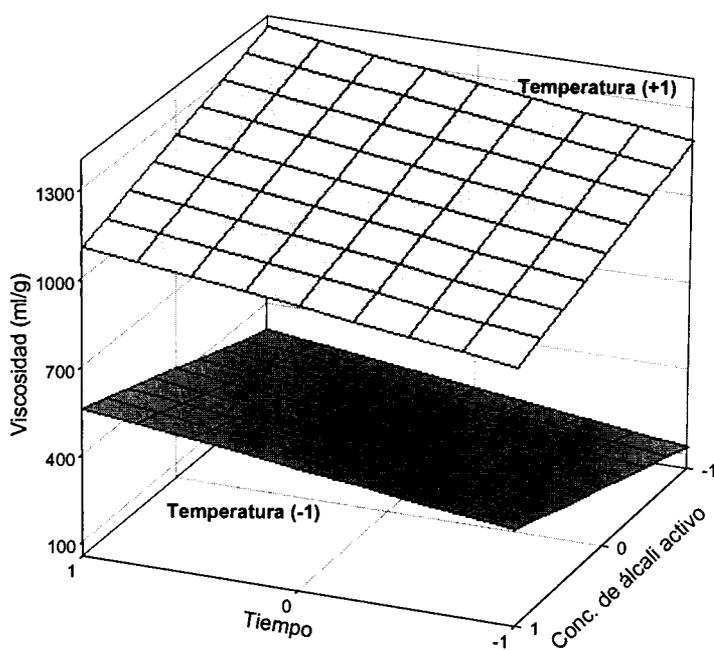


Fig. V.3.10. Variación de la viscosidad con la concentración de álcali activo y el tiempo

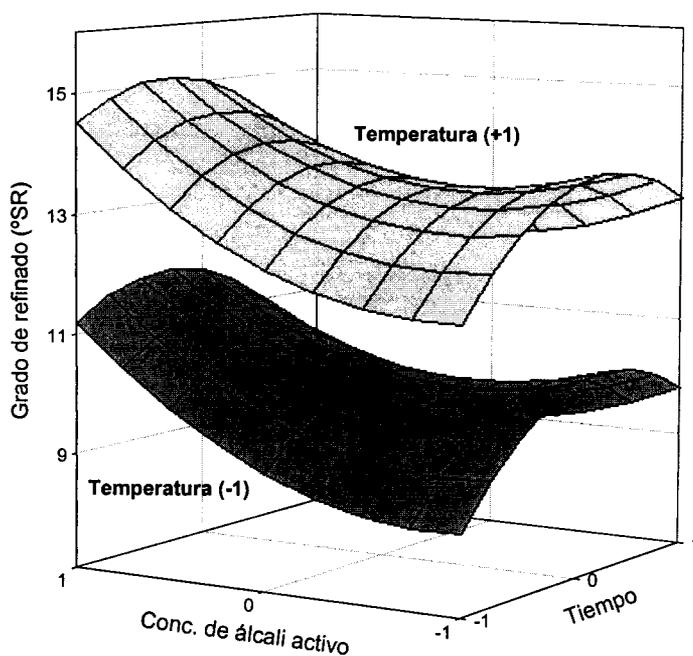


Fig. V.3.11. Variación del grado de refinado con el tiempo y la concentración de álcali activo

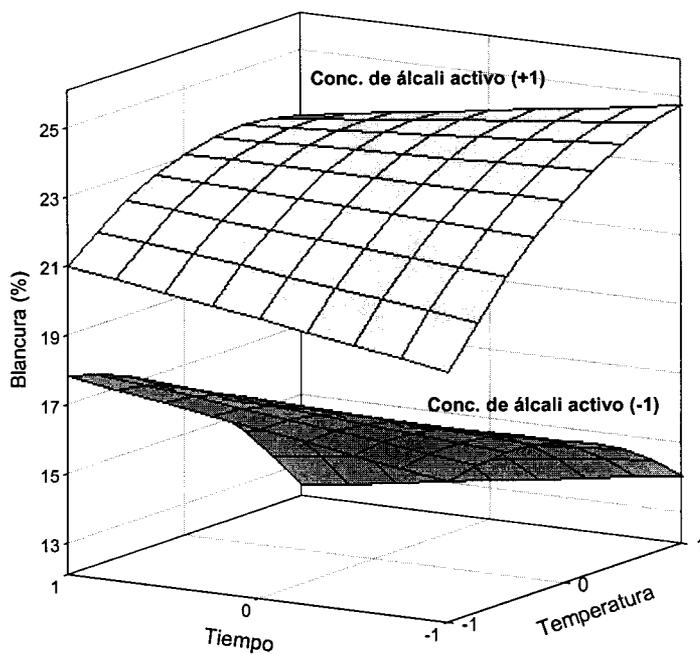


Fig. V.3.12. Variación de la blancura con la temperatura y el tiempo

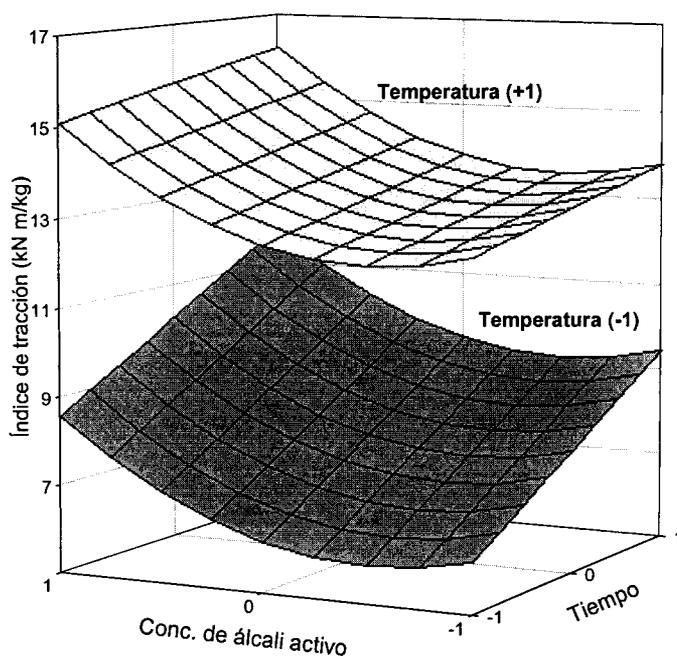


Fig. V.3.13. Variación del índice de tracción con el tiempo y la concentración de álcali activo

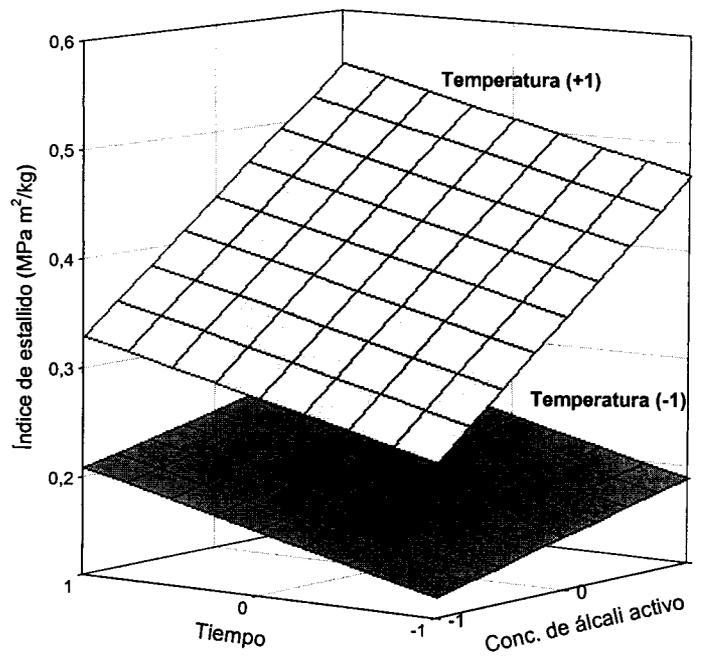


Fig. V.3.14. Variación del índice de estallido con la concentración de álcali activo y el tiempo

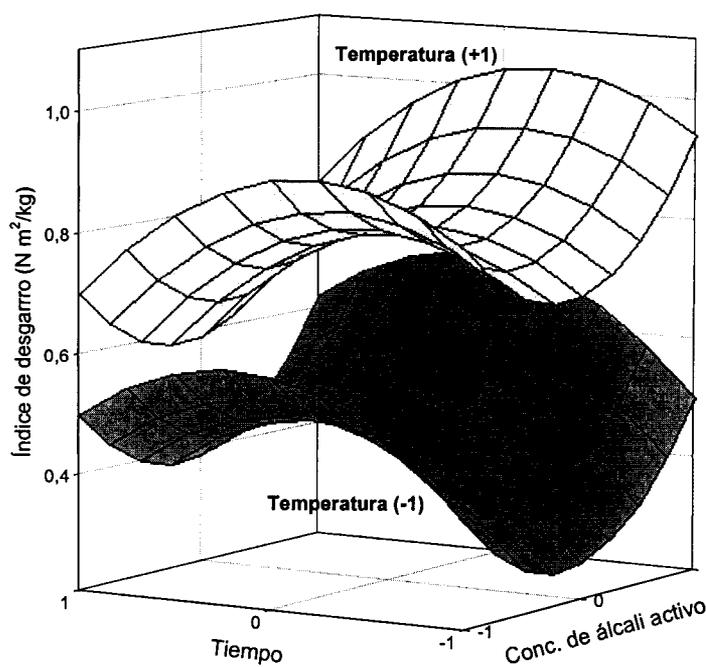


Fig. V.3.15. Variación del índice de desgarrar con la concentración de álcali activo y el tiempo

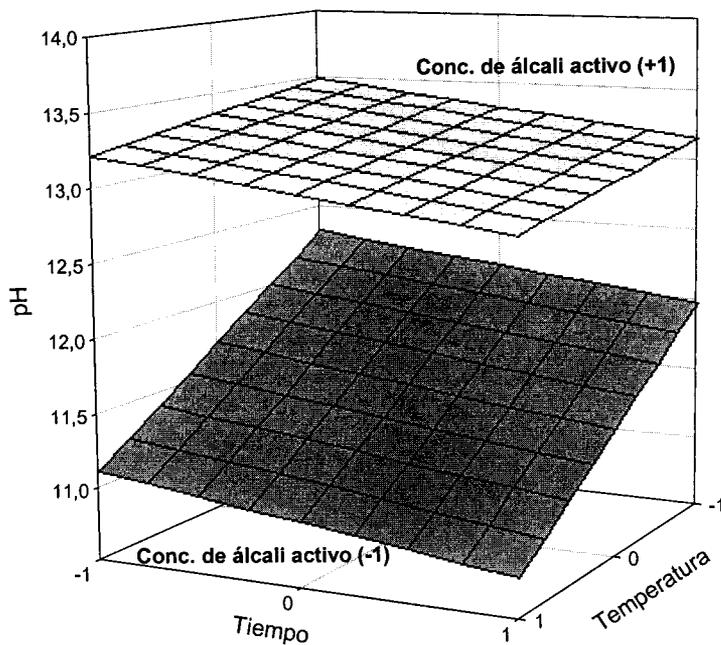


Fig V.3.16. Variación del pH con la temperatura y el tiempo

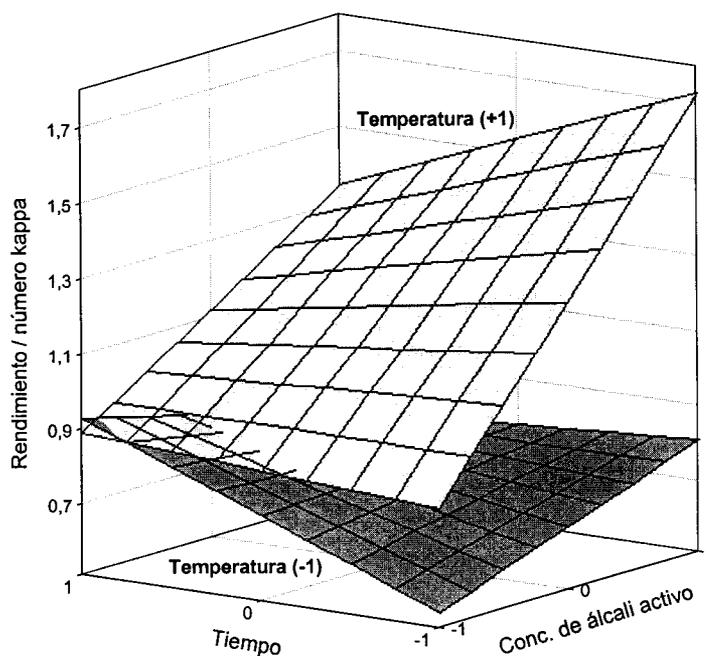


Fig. V.3.17. Variación de la razón rendimiento/ número kappa con la concentración de álcali activo y el tiempo

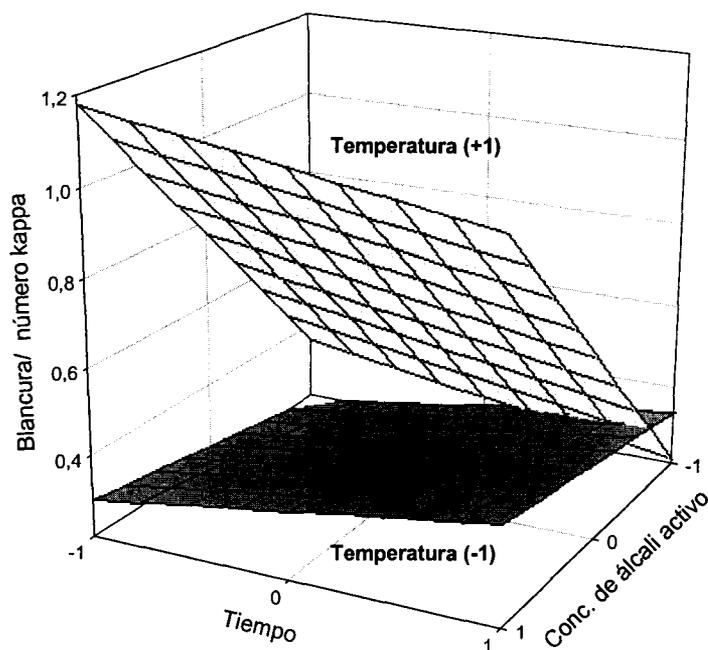


Fig. V.3.18. Variación de la razón blancura / número kappa con la concentración de álcali activo y el tiempo

En el caso del rendimiento, y de acuerdo con la figura V.3.2, se desprende que las condiciones de operación con las que se obtienen los valores más elevados corresponden a rangos de temperatura, tiempo y concentración de álcali activo bajos. No obstante, para el caso del tiempo de cocción, dado que es la variable independiente que tiene una menor influencia sobre la variable rendimiento, y además esta influencia es, como se puede observar en la figura V.3.1.a, muy pequeña en tiempos bajos e intermedios, se puede operar con tiempos intermedios sin producirse disminuciones importantes del rendimiento, en ningún caso superiores al 3 % de su valor óptimo.

De la observación de las figuras V.3.3 y V.3.4 se desprende que para obtener los máximos contenidos de holocelulosa y α -celulosa hay que operar con temperaturas y concentraciones de álcali activo altas. El tiempo de operación deberá ser bajo para el caso de la α -celulosa y alto para la holocelulosa. Para ambas variables dependientes la variable tiempo es la que tiene una menor influencia estadística. Por este motivo, se puede trabajar con tiempos intermedios sin producir variaciones importantes en los contenidos de holocelulosa y de α -celulosa.

Para obtener valores bajos del contenido de lignina y del número kappa, del análisis de las figuras V.3.5 y V.3.6 se deduce que conviene operar con temperaturas

altas, corroborado por la alta significación estadística de los términos lineal y cuadrático de esta variable en la ecuaciones V.3.4 y V.3.5, y concentraciones de álcali activo altas. Los términos de las ecuaciones V.3.4 y V.3.5 donde aparece la variable tiempo, bien sola o en interacción con las otras variables independientes, aconsejan, para minimizar de forma conjunta los valores del contenido de lignina y del número kappa, operar con tiempos de operación intermedios o bajos.

Del análisis conjunto de las superficies de respuesta representadas en las figuras V.3.7 a V.3.9 y de la figura V.3.1, se desprende que los menores valores de los extraíbles en agua caliente y etanol-benceno y de los solubles en sosa al 1%, se obtienen con concentraciones altas de álcali activo, más próximas al rango medio-alto en el caso de los extraíbles en agua caliente. También se favorecen valores bajos de las tres variables operando con tiempos bajos y con temperaturas altas, salvo en los extraíbles en agua caliente que se consigue con temperaturas medias.

En la viscosidad, la variable independiente que claramente tendrá una mayor influencia a la hora de obtener los valores máximos de la misma es la temperatura. Su alta significación estadística, reflejada en los términos lineal y cuadrático de la ecuación V.3.9, aconseja trabajar con valores altos de dicha variable independiente. De la superficie de respuesta de la viscosidad a temperatura alta, representada en la figura V.3.10, se deduce que para favorecer valores altos de la viscosidad conviene operar con tiempos elevados y concentración de álcali activo baja. Valores altos del grado de refinado, según la figura V.3.11, se obtendrán también con temperaturas y concentraciones de álcali activo elevadas y tiempo de operación intermedio.

La figura V.3.12 muestra que para obtener valores altos para la blancura se precisan concentraciones elevadas de álcali activo. La alta significación estadística que se observa en los términos de la ecuación V.3.11 donde aparece la variable independiente concentración de álcali activo, tanto lineal como cuadrático, y el de interacción con la temperatura, aconsejan operar con rangos altos de concentración de álcali activo, si bien, el signo negativo del término cuadrático nos indica que los valores de operación deben ser algo inferiores al valor normalizado límite de dicha variable [+1]. Asimismo, para favorecer valores elevados de blancura, la temperatura de operación conviene que sea alta, mientras que el tiempo ha de mantenerse en rangos bajos, si bien estas dos variables independientes, en especial el tiempo, tienen bastante menor influencia estadística que la concentración de álcali activo.

Analizando las propiedades de resistencia de las hojas de papel, de las figuras V.3.13, V.3.14 y V.3.15 y de las áreas representadas en la figura V.3.1, se deduce que

para obtener de forma conjunta valores elevados de los índices de tracción, estallido y desgarró conviene operar a valores altos de la temperatura, siendo está la variable que en los tres casos tiene una mayor influencia, y valores elevados de concentración de álcali activo. El comportamiento frente a la variable tiempo no es tan homogéneo, ya que mientras el índice de tracción y de estallido se ven favorecidos operando con tiempos altos, los mayores valores del índice de desgarró se obtienen con tiempos intermedios. No obstante, dado que esta variable independiente es la que tiene una menor influencia estadística para los tres índices de resistencia, se puede operar con tiempos intermedios sin que se produzcan disminuciones importantes en los valores del índice de tracción y del índice de estallido.

En cuanto al pH de la lejía residual obtenida a la finalización del proceso de cocción, valores elevados de esta variable, de acuerdo con la figura V.3.16, se obtienen operando con concentraciones de álcali activo elevadas y con tiempos y temperaturas bajas. En cualquier caso, y dentro del rango de variación de las variables independientes estudiado, se garantiza el mantenimiento de la alcalinidad al finalizar el proceso de cocción.

Por último analizando las superficies de respuesta representadas en las figuras V.3.17 y V.3.18, se puede afirmar que el comportamiento de las relaciones rendimiento/número kappa y blancura/número kappa respecto a los valores normalizados de las variables independientes es bastante similar. Así, los valores máximos de dichas relaciones se obtienen operando con temperaturas y concentraciones de álcali activo altas y con tiempos de operación bajos. Esta última premisa, el operar con tiempos bajos, no tiene mucha relevancia a la hora de obtener valores óptimos de las relaciones antes citadas, dado la baja influencia que para ambas posee la variable tiempo.

Con todo lo expuesto anteriormente, puede concluirse que para obtener una pasta celulósica, a partir de madera de podas de encina mediante proceso kraft en la que las propiedades físicas del papel (índices de tracción, de estallido y de desgarró) presenten valores lo más alto posible, conviene operar con temperaturas y concentraciones de álcali activo elevados, dentro del intervalo de operación considerado, y con tiempo intermedio. De igual forma, para obtener una pasta celulósica apta para su blanqueo posterior, con valores bajos de número kappa y contenido de lignina y altos de blancura, es conveniente operar con idénticas condiciones de operación, es decir valores elevados de temperatura y concentración de álcali activo e intermedios para el caso del tiempo.

V.3.4. Rangos de operación que favorecen la economía del proceso kraft.

Cabe plantearse hasta que punto podría operarse en unas condiciones distintas de las óptimas, analizadas en el apartado anterior, sin que se produjesen mermas importantes de las propiedades físicas de las hojas de papel y de la aptitud de las pastas celulósicas para su blanqueo posterior. Máxime, si el utilizar rangos menos restrictivos que los anteriormente propuestos llevase acarreado el incidir positivamente en la economía del proceso disminuyendo bien los reactivos utilizados y/o la energía empleada en el mismo.

Se proponen cuatro situaciones de operación diferentes:

1. Rango de las variables independientes que cumple que los valores de resistencia de las hojas de papel (índice de tracción, índice de desgarrado e índice de estallido) no disminuyan por debajo del 15% de su valor idóneo y que el tiempo sea el menor posible.
2. Rango de las variables independientes que cumple que los valores de resistencia de las hojas de papel (índice de tracción, índice de desgarrado e índice de estallido) no disminuyan por debajo del 15% de su valor idóneo y que la concentración de álcali activo sea la menor posible.
3. Rango de las variables independientes que cumple que los valores que determinan unas buenas aptitudes para el blanqueo de las pastas celulósicas (contenido de lignina, número kappa y blancura) no disminuyan por debajo del 25% de su valor idóneo y que la temperatura sea la menor posible.
4. Rango de las variables independientes que cumple que los valores que determinan unas buenas aptitudes para el blanqueo de las pastas celulósicas (contenido de lignina, número kappa y blancura) no disminuyan por debajo del 25% de su valor idóneo y que la concentración de álcali activo sea la menor posible.

En la tabla V.3.6 se muestran los rangos de valores de las variables independientes para las cuatro situaciones propuestas. Los valores de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel correspondientes a los rangos establecidos se detallan en tabla V.3.7.

Tabla V.3.6. Rangos de valores de las variables independientes para las distintas situaciones propuestas

	Propiedades de resistencia de las hojas no distan más del 15% del valor óptimo			Propiedades de aptitud para el blanqueo no distan más del 25% del valor óptimo		
	Valor óptimo A	Situación 1 (Tiempo mínim.)	Situación 2 (Álcali mínimo)	Valor óptimo B	Situación 3 (Tiempo mínim.)	Situación 4 (Álcali mínimo)
X_T	+1	+1	+1	+0,7	+0,7 a 0,2	+0,7
X_t	+0,2	+0,2 a -1	-0,2	+0,1	+0,1	+0,1
X_A	+1	+1 a +0,8	+1 a +0,4	+1	+1	+1 a +0,8
<p>Valor óptimo A: Valores de las variables independientes para los cuales se obtiene de forma conjunta los mejores valores de resistencia de las hojas de papel (índices de tracción, de estallido y de desgarró)</p> <p>Valor óptimo B: Valores de las variables independientes para los cuales se obtiene de forma conjunta los mejores valores de las propiedades que determinan la aptitud de blanqueo de las pastas celulósicas (número kappa, contenido de lignina y blancura)</p>						

En la tabla V.3.6 se observa que las condiciones de operación con las que se consiguen de los mejores valores de las propiedades físicas de las hojas son temperatura y concentración de álcali activo elevadas y tiempo intermedio.

En la situación 1 se consigue disminuir notablemente el tiempo, y en menor grado la concentración de álcali activo, sin que la disminución de ninguna de las propiedades físicas se situó por debajo del 15% del valor óptimo. De esta manera se evidencia que se pueden conseguir importantes ahorros, de naturaleza sobre todo energética, operando a tiempos bajos sin producirse descensos importantes en las características físicas. Tal como se observa en la tabla V.3.7 la disminución máxima permitida de 15% operando dentro del rango de la situación 1 corresponde al índice de desgarró, mientras que los valores del índice de estallido y del índice de desgarró disminuyen en menor grado.

En la situación 2 se tiende a disminuir la cantidad de álcali activo utilizado en la operación de pasteado, sin que ninguna de las propiedades de resistencia de las hojas de papel se situó por debajo del 15% del valor óptimo A, que es el rango de las variables independientes que, de forma conjunta, hace máximos los valores de las variables dependientes índice de tracción, índice de estallido e índice de desgarró. En la hipótesis planteada en esta situación se consigue una reducción de reactivo que llega a ser hasta del 14% del utilizado para obtener el valor óptimo. En este supuesto las variables dependientes que más se acercan al umbral máximo permitido del 15% son el índice de desgarró y el índice de estallido.

Tabla V.3.7. Valores de las variables dependientes para las distintas situaciones propuestas

Variables dependientes	Situación 1	Situación 2	Situación 3	Situación 4
Rendimiento (%)	35,2 - 34,4	35,2 - 34,8	36,6 - 38,7	36,6 - 36,3
Holocelulosa (%)	93,6 - 94,1	93,6 - 91,6	94,8 - 94,8	94,8 - 94,1
α-celulosa (%)	81,5 - 83,9	81,5 - 81,5	82,4 - 82,7	82,4 - 82,2
Lignina (%)	2,96 - 4,58	2,96 - 5,08	2,67 - 3,31	2,67 - 3,32
Número kappa	23,1 - 19,6	23,1 - 28,5	21,0 - 23,1	21,0 - 23,3
Extraíbles en agua caliente (%)	1,61 - 0,73	1,61 - 1,31	1,48 - 1,39	1,48 - 1,34
Extraíbles en etanol-benceno (%)	0,72 - 0,72	0,72 - 1,02	0,70 - 0,69	0,70 - 0,82
Solubles en sosa 1% (%)	2,22 - 1,68	2,22 - 1,77	2,12 - 1,99	2,12 - 1,91
Viscosidad (ml/g)	1038 - 961	1038 - 1078	1141 - 1161	1141 - 1160
Grado de refinado (°SR)	14,9 - 13,9	14,9 - 14,0	14,4 - 13,6	14,4 - 13,9
Blancura (%)	23,7 - 24,8	23,7 - 23,7	23,7 - 23,4	23,7 - 24,0
Índice de tracción (kN m/kg)	15,78 - 14,40	15,78 - 13,89	15,39 - 14,57	15,39 - 14,65
Índice de estallido (MPa m²/kg)	0,52 - 0,46	0,52 - 0,44	0,50 - 0,46	0,50 - 0,48
Índice de desgarro (N m²/kg)	1,02 - 0,86	1,02 - 0,86	1,02 - 1,00	1,02 - 0,94
pH lejía residual	13,02 - 13,13	13,02 - 12,78	13,07 - 13,14	13,07 - 13,00
Rendimiento/número kappa	1,51 - 1,64	1,51 - 1,37	1,53 - 1,47	1,53 - 1,48
Blancura/ número kappa	1,10 - 1,09	1,10 - 0,89	1,07 - 0,97	1,07 - 0,99

Los supuestos 3 y 4 van dirigidos a obtener pastas celulósicas con buenas propiedades para su blanqueo posterior. En ambos por tanto se exige que las variables número kappa, contenido de lignina y blancura no difieran más del 25% sobre el valor óptimo B. En el supuesto 3, donde se tiende a minimizar la variable independiente temperatura, se consigue disminuir el valor de la misma hasta un valor de 13 °C, lo que supone un considerable ahorro energético en el rango de operación estudiado, pasándose a operar con rangos intermedios de temperatura en vez de altos. En este caso la variable que más se aleja del valor óptimo, dentro del umbral

permitido del 25%, es el número kappa. El contenido de lignina aumenta en bastante menor grado, no llegando el incremento al 10%, mientras que la blancura prácticamente se mantiene invariable.

En la hipótesis planteada dentro de la situación 4 se tiende a disminuir la cantidad de reactivo utilizado en el proceso. A efectos prácticos dicha disminución no es muy significativa, ya que, en el mejor de los casos, tan sólo supera ligeramente el 5% del reactivo utilizado para el caso del valor óptimo. Esto se explica analizando la superficie de respuesta para el valor normalizado +1 de la temperatura representada en la figura V.3.5. En la misma se observa que para temperaturas altas, como es el caso que nos ocupa, el valor de la lignina aumenta en gran medida al disminuir la concentración de álcali activo, quedando rápidamente fuera del umbral permitido del 25% sobre el valor óptimo. Por este motivo parece adecuado descartar este último supuesto al no suponer grandes beneficios de cara a mejorar la aptitud de la pasta celulósica para su blanqueo posterior.

V.4. PROCESO CON ETILENGLICOL

V.4.1. Variables del proceso con etilenglicol.

No existen muchos trabajos previos que hayan utilizado el etilenglicol como disolvente orgánico en procesos de deslignificación para la obtención de pasta celulósica. No obstante, el etilenglicol es recogido en todas las revisiones bibliográficas que detallan los diferentes disolventes orgánicos que pueden ser utilizados dentro de los procesos de cocción organosolv. Según Rodríguez *et al.* (1996), el etilenglicol ha sido ensayado como medio de cocción con diferentes tipos de maderas obteniéndose buenos resultados.

El número de ensayos realizados con el mismo no llega a los realizados con otros disolventes orgánicos tales como el etanol y el metanol, pero presenta la ventaja frente a estos que dado su más alta temperatura de ebullición se puede trabajar a presiones de operación inferiores (del orden 4 a 12 kg/cm²), similares a las utilizadas a los procesos kraft y a la sosa a nivel industrial. Esta ha sido una de las principales razones por la que se ha utilizado en el presente trabajo, en el que la presión máxima de trabajo del digestor utilizado esta establecida en 15 kg/cm².

A continuación se mencionan algunas de las propiedades físicas y químicas del etilenglicol

- Aspecto: Líquido incoloro
- Olor: Débil
- Punto de ebullición: 195 °C
- Punto de inflamación: 116 °C
- Punto de fusión: < -13 °C
- Densidad relativa (agua=1): 1,1 g/cm³
- Solubilidad en agua (20 °C): totalmente miscible.

Las materias primas de las que se tiene referencia que han sido ensayadas mediante este proceso organosolv han sido: álamo (Aronovsky y Gortner, 1936; Rutkowski *et al.*, 1994), eucalipto (Nelson, 1977); pino (Sakai *et al.*, 1987; Nelson, 1973) y podas de olivo (Rodríguez, 2002). En el caso del álamo las condiciones de operación aplicadas en los ensayos fueron: temperatura de 175 °C, tiempo de cocción de 180 minutos, concentraciones de etilenglicol de 50 a 100% y una relación líquido/sólido de 5. Con estas condiciones se obtuvieron pastas celulósicas con rendimientos superiores al 50%, llegando hasta el 64% y números kappa cercanos a 60.

Los ensayos realizados con madera de eucalipto, utilizando ácido acetilsalicílico como aditivo, se realizaron todos ellos con concentraciones de etilenglicol del 100%, temperaturas de 170 a 195 °C, tiempos de cocción de 60 a 95 minutos y un hidromódulo de 4. Los rendimientos en este caso fueron del 49 al 54%.

De acuerdo con los datos aportados en los distintos ensayos mencionados, las variables de operación propuestas para el caso que nos ocupa, de obtención de pasta celulósica a partir de madera de podas de encina utilizando como disolvente de cocción el etilenglicol, son las siguientes:

- Tiempo de cocción: de 30 a 90 minutos
- Temperatura de cocción: de 180 a 200 °C
- Concentración de etilenglicol: de 40 a 60%

Como condiciones fijas en todos los ensayos se establece una relación líquido / sólido, de 4. El tiempo de rampa de calentamiento, hasta alcanzar la temperatura de cocción se ha mantenido en todos los ensayos entre 25 y 35 minutos.

V.4.2. Resultados del diseño experimental aplicado al proceso con etilenglicol.

El diseño experimental propuesto coincide con el elegido para el caso de los procesos a la sosa y kraft desarrollados en los capítulos V.2 y V.3, respectivamente. Se realizan 16 ensayos, variando en cada uno de los mismos los valores de las variables independientes: temperatura y tiempo de operación y la concentración de etilenglicol empleados en el proceso de cocción. En la tabla V.4.1 se muestran las condiciones de operación para cada uno de los ensayos de pasteado realizados.

Tabla V.4.1. Condiciones de operación del proceso organosolv con etilenglicol de madera de podas de encina.

Ensayo	Variables independientes			Ensayo	Variables independientes		
	T	t	C		T	t	C
+1, +1, +1	200	90	60	+1, 0, 0	200	60	50
+1, +1, -1	200	90	40	-1, 0, 0	180	60	50
+1, -1, +1	200	30	60	0, +1, 0	190	90	50
+1, -1, -1	200	30	40	0, -1, 0	190	30	50
-1, +1, +1	180	90	60	0, 0, +1	190	60	60
-1, +1, -1	180	90	40	0, 0, -1	190	60	40
-1, -1, +1	180	30	60	0, 0, 0	190	60	50
-1, -1, -1	180	30	40	0, 0, 0	190	60	50

T = Temperatura (°C) t = tiempo (min) C = Concentración de etilenglicol (% sobre materia seca)

En la tabla V.4.2 se detallan las condiciones de operación normalizadas para cada uno de los puntos del diseño experimental, así como los resultados de las variables dependientes relacionadas con las características químicas de las pastas celulósicas: rendimiento, contenido en holocelulosa, α -celulosa y lignina, número kappa, extraíbles en agua caliente y etanol-benceno, solubles en sosa al 1%, viscosidad y grado de refinado.

Los valores de las características físicas de las hojas de papel (índice de tracción, índice de estallido, índice de desgarro y blancura) aparecen en la tabla V.4.3. También se incluye el valor del pH de la lejía negra obtenida a la salida del reactor.

Tabla V.4.2.a. Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso organosolv con etilenglicol de madera de podas de encina.

Variables independientes normalizadas: X_T, X_t, X_C	Rendimiento (%)	Holocelulosa (%)	α-celulosa (%)	Lignina (%)	Número kappa
+1, +1, +1	47,29	78,69	67,13	15,18	72,88
+1, +1, -1	47,13	72,32	66,72	17,17	65,00
+1, -1, +1	52,75	74,36	58,29	17,48	69,71
+1, -1, -1	47,02	72,34	63,86	17,21	58,00
-1, +1, +1	67,95	82,52	45,62	21,17	35,00
-1, +1, -1	66,40	73,82	50,89	19,99	61,54
-1, -1, +1	76,49	81,23	43,86	22,01	29,37
-1, -1, -1	64,00	79,20	48,13	19,93	54,82
+1, 0, 0	44,97	77,86	68,70	15,11	63,82
-1, 0, 0	66,98	81,14	47,66	20,06	36,00
0, +1, 0	52,72	75,00	61,75	17,25	64,61
0, -1, 0	57,78	73,46	60,44	18,82	63,15
0, 0, +1	63,38	76,90	55,17	18,89	49,33
0, 0, -1	51,26	74,07	63,56	18,88	58,26
0, 0, 0	52,28	75,25	60,76	17,52	63,92

X_T, X_t, X_C : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de etilenglicol, respectivamente

Tabla V.4.2.b. Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso organosolv con etilenglicol de madera de podas de encina. (Continuación.)

Variables independientes normalizadas: X_T, X_t, X_C	Extraíbles en agua caliente (%)	Extraíbles en etanol-benceno (%)	Solubles en NaOH (1%) (%)	Viscosidad (ml/g)	Grado de refinado (°SR)
+1, +1, +1	1,69	3,96	14,93	623	12,50
+1, +1, -1	1,54	8,07	16,25	781	12,00
+1, -1, +1	2,04	2,63	17,65	319	10,50
+1, -1, -1	1,92	6,25	17,40	588	14,50
-1, +1, +1	1,91	0,90	11,56	106	13,00
-1, +1, -1	1,57	2,24	17,93	206	11,00
-1, -1, +1	1,53	1,13	11,27	102	10,00
-1, -1, -1	1,49	1,43	17,61	165	12,50
+1, 0, 0	1,49	4,73	15,69	713	12,50
-1, 0, 0	1,20	0,75	14,75	101	11,00
0, +1, 0	1,84	3,07	15,65	319	12,00
0, -1, 0	1,90	2,59	16,60	208	13,00
0, 0, +1	2,02	2,09	15,81	134	10,50
0, 0, -1	1,74	4,96	16,94	456	12,00
0, 0, 0	1,88	2,70	16,42	221	12,00

X_T, X_t, X_C : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de etilenglicol, respectivamente

Tabla V.4.3. Características físicas de las hojas de papel y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso organosolv con etilenglicol de madera de podas de encina.

Variables independientes normalizadas: X_T, X_t, X_C	Blancura (%)	Índice de tracción (kN m/kg)	Índice de estallido (MPa m ² /kg)	Índice de desgarro (N m ² /kg)	pH lejía residual
+1, +1, +1	13,20	8,48	0,25	0,80	4,31
+1, +1, -1	10,30	3,57	0,11	0,68	3,70
+1, -1, +1	13,60	7,90	0,23	0,67	4,49
+1, -1, -1	10,50	5,46	0,19	0,65	4,04
-1, +1, +1	19,20	5,30	0,18	0,38	4,47
-1, +1, -1	15,10	4,72	0,14	0,48	4,10
-1, -1, +1	18,26	3,45	0,08	0,30	4,79
-1, -1, -1	16,70	2,86	0,10	0,26	4,12
+1, 0, 0	11,30	6,65	0,20	0,65	4,15
-1, 0, 0	16,40	5,50	0,13	0,38	4,20
0, +1, 0	11,90	9,24	0,30	0,82	4,19
0, -1, 0	12,00	8,41	0,25	0,72	4,28
0, 0, +1	16,40	8,00	0,29	0,53	4,42
0, 0, -1	10,90	7,20	0,24	0,63	3,96
0, 0, 0	13,00	10,05	0,32	0,76	4,10

X_T, X_t, X_C : Valores normalizados de temperatura, tiempo y concentración de etilenglicol, respectivamente

De los valores recogidos en la tabla V.4.2 llama la atención los altos valores que presenta el contenido de lignina, bastante superiores que los obtenidos en los ensayos de los procesos a la sosa y kraft (Tablas V.2.2 y V.3.2). Aunque más adelante se hará un análisis más detallado, mencionar aquí que, además de verificarse que la deslignificación lograda en el proceso con etilenglicol es bastante menos efectiva que en los procesos alcalinos, el alto contenido de lignina puede estar en parte motivado

por una cierta precipitación de la misma en el exterior de las astillas cocidas, favorecido por el pH ácido de las lejías residuales

V.4.3. Influencia de las variables de operación sobre las propiedades de las pastas y de las hojas de papel.

El proceso seguido para estudiar la influencia de las variables independientes sobre las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel elaboradas a partir de ellas es similar al ya descrito para el caso de los procesos a la sosa con antraquinona y kraft. En primer lugar, se obtienen los modelos polinómicos a partir del análisis estadístico de los datos recogidos en las tablas V.4.2 y V.4.3.

Para analizar la influencia relativa que cada una de las variables independientes ejerce sobre las diferentes variables dependientes estudiadas se representan las gráficas de la figura V.4.1 (a, b y c). En cada gráfica, la diferencia entre los valores máximos y mínimos, diferencia entre ordenada máxima y mínima, para un determinado valor de la variable independiente, se corresponde con la influencia relativa que las variables independientes distintas a la representada tienen sobre la variable dependiente correspondiente. El área encerrada en cada una de las figuras representadas se identifica como la variación media de la variable dependiente dentro del rango normalizado $[-1,+1]$ de la variable independiente. Los valores de dichas áreas, hallados mediante la ecuación V.2.19, se recogen en la tabla V.4.5.

A partir de dichos valores se hallan las influencias relativas, expresadas en tantos por ciento, de las variables independientes del diseño sobre cada una de las variables dependientes estudiadas. Estas cifras vienen igualmente detalladas en la mencionada tabla V.4.5.

Tabla V.4.4. Modelos polinómicos para las variables dependientes del proceso de pasteado organosolv con etilenglicol de madera de podas de encina

Ecuación	F	r ²
$RE = 54,9 - 10,3 X_T - 1,7 X_t + 3,2 X_C + 3,4 X_C^2 - 2,1 X_t X_C$ (Ec.V.4.1)	47,3	0,96
$HO = 75,8 - 2,2 X_T + 2,2 X_C + 3,2 X_T^2 - 2,0 X_t^2 + 1,1 X_T X_t + 1,4 X_t X_C$ (Ec.V.4.2)	31,1	0,96
$\alpha C = 61,2 + 8,9 X_T + 1,8 X_t - 2,3 X_C - 3,4 X_T^2 - 2,2 X_C^2$ (Ec.V.4.3)	45,0	0,96
$LI = 17,8 - 2,1 X_T - 0,5 X_t + 1,0 X_C^2 - 0,6 X_T X_C - 0,4 X_t X_C$ (Ec.V.4.4)	56,7	0,97
$NK = 57,36 + 11,27 X_T - 4,13 X_C - 7,73 X_T^2 + 6,24 X_t^2 + 8,95 X_T X_C$ (Ec.V.4.5)	26,4	0,94
$EAC = 1,75 + 0,10 X_T + 0,09 X_C - 0,37 X_T^2 + 0,16 X_t^2 + 0,17 X_C^2 - 0,15 X_T X_t$ (Ec.V.4.6)	13,8	0,91
$EEB = 2,77 + 1,92 X_T + 0,42 X_t - 1,22 X_C + 0,60 X_C^2 + 0,32 X_T X_t - 0,76 X_T X_C - 0,19 X_t X_C$ (Ec.V.4.7)	188,7	0,99
$SS = 16,28 + 0,88 X_T - 0,42 X_t - 1,49 X_C - 0,78 X_T^2 - 0,56 X_T X_t + 1,46 X_T X_C$ (Ec.V.4.8)	20,4	0,94
$VI = 267,5 + 234,3 X_T + 65,2 X_t - 91,2 X_C + 102,8 X_T^2 + 56,5 X_T X_t$ (Ec.V.4.9)	29,9	0,94
$SR = 11,8 + 0,5 X_T - 0,6 X_C + 0,7 X_t^2 - 0,5 X_C^2 - 0,4 X_T X_C + 1,1 X_t X_C$ (Ec.V.4.10)	16,0	0,92
$BL = 12,4 - 2,7 X_T + 1,7 X_C + 1,2 X_T^2 + 1,0 X_C^2$ (Ec.V.4.11)	50,8	0,95
$IT = 8,97 + 0,98 X_T + 0,89 X_C - 2,69 X_T^2 - 1,16 X_C^2 - 0,68 X_T X_t + 0,72 X_T X_C$ (Ec.V.4.12)	22,9	0,95
$IE = 0,28 + 0,04 X_T + 0,03 X_C - 0,12 X_T^2 - 0,03 X_T X_t + 0,02 X_T X_C + 0,02 X_t X_C$ (Ec.V.4.13)	24,5	0,95
$ID = 0,69 + 0,17 X_T + 0,06 X_t - 0,16 X_T^2 + 0,09 X_t^2 - 0,10 X_C^2$ (Ec.V.4.14)	27,2	0,94
$pH = 4,17 - 0,10 X_T - 0,10 X_t + 0,26 X_C + 0,08 X_t^2$ (Ec.V.4.15)	35,6	0,93
$RE / NK = 0,94 - 0,50 X_T + 0,26 X_C + 0,29 X_T^2 - 0,30 X_T X_C$ (Ec.V.4.16)	31,3	0,93
$BL / NK = 0,22 - 0,13 X_T + 0,08 X_C + 0,09 X_T^2 - 0,07 X_T X_C$ (Ec.V.4.17)	41,1	0,94
<p>RE = Rendimiento (%); HO = Holocelulosa (%); αC = α-celulosa (%); LI = Lignina (%) NK = Número kappa; EAC = Extraíbles en agua caliente (%); EEB = Extraíbles en etanol benceno (%); SS = Solubles en sosa al 1% (%); VI = Viscosidad (ml/g); SR = Grado de refinado (°SR); BL = Blancura (%); IT = Índice de tracción (kN m/kg); IE = Índice de estallido (MPa m²/kg); ID = Índice de desgarro (Nm²/kg); pH = pH lejía residual; RE / NK = Rendimiento / número kappa; BL / NK = Blancura / número kappa.</p>		

Figura V.4.1.a. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado organosolv (etilenglicol) de madera de podas de encina

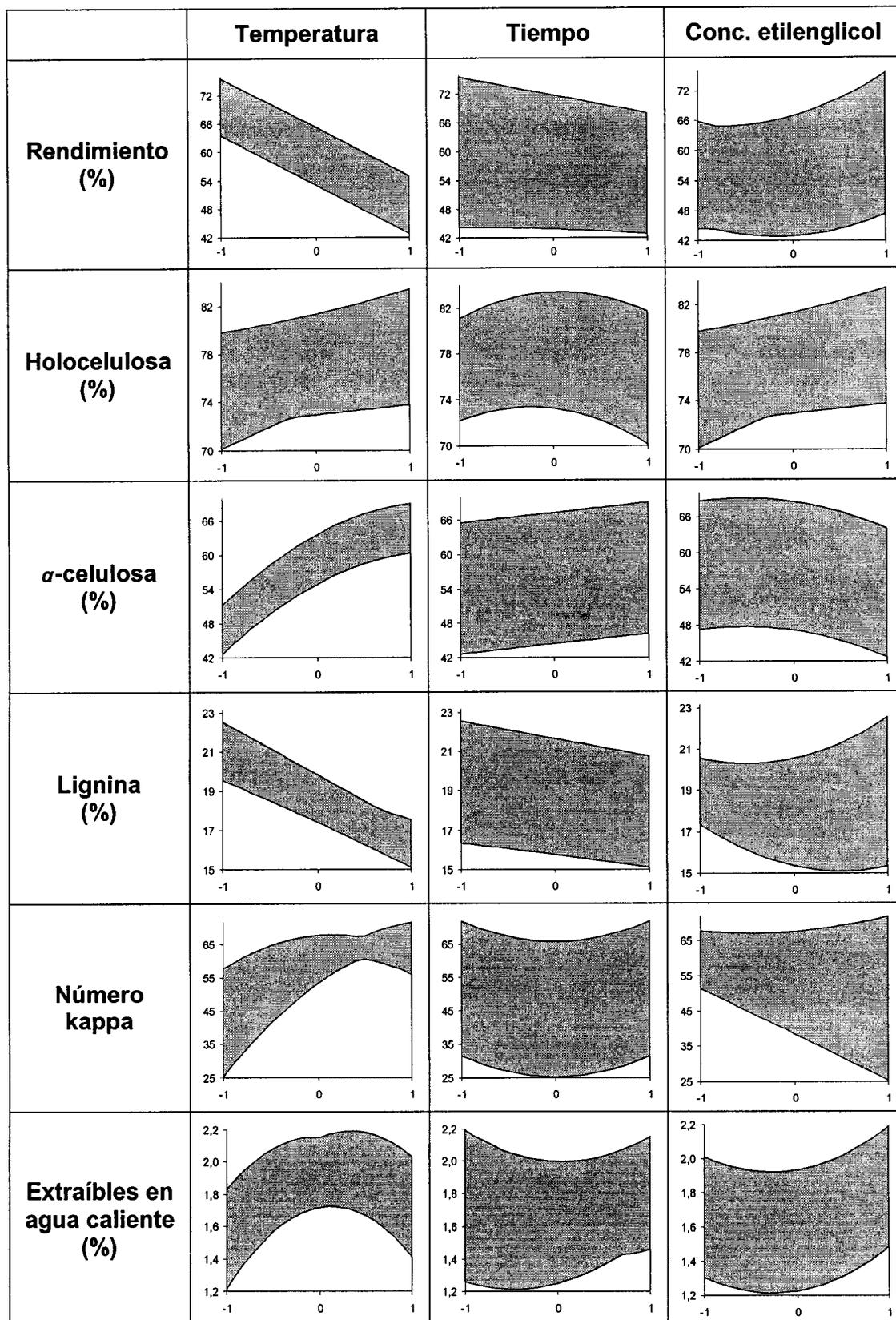


Figura V.4.1.b. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado organosolv (etilenglicol) de madera de podas de encina

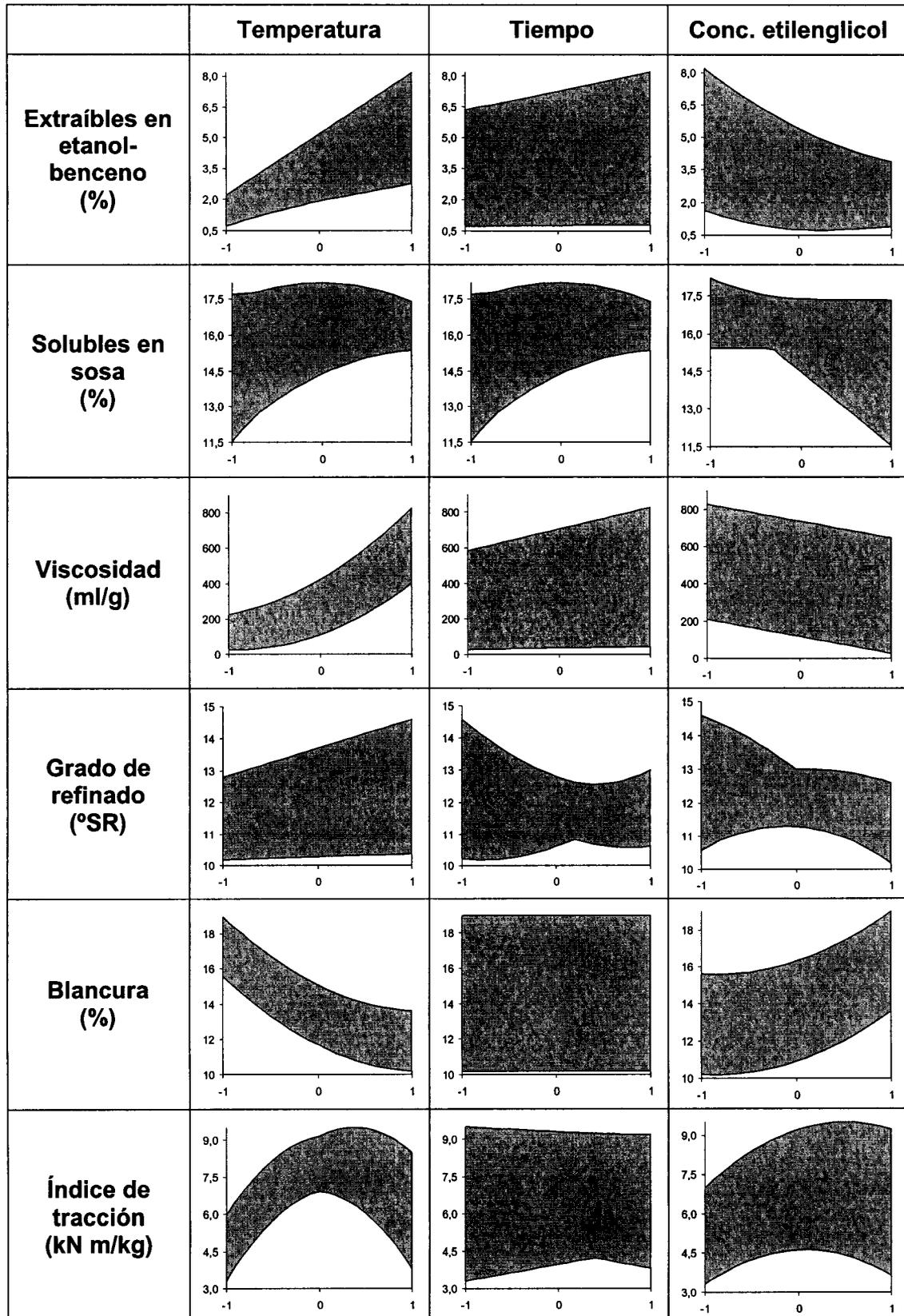


Figura V.4.1.c. Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado organosolv (etilenglicol) de madera de podas de encina

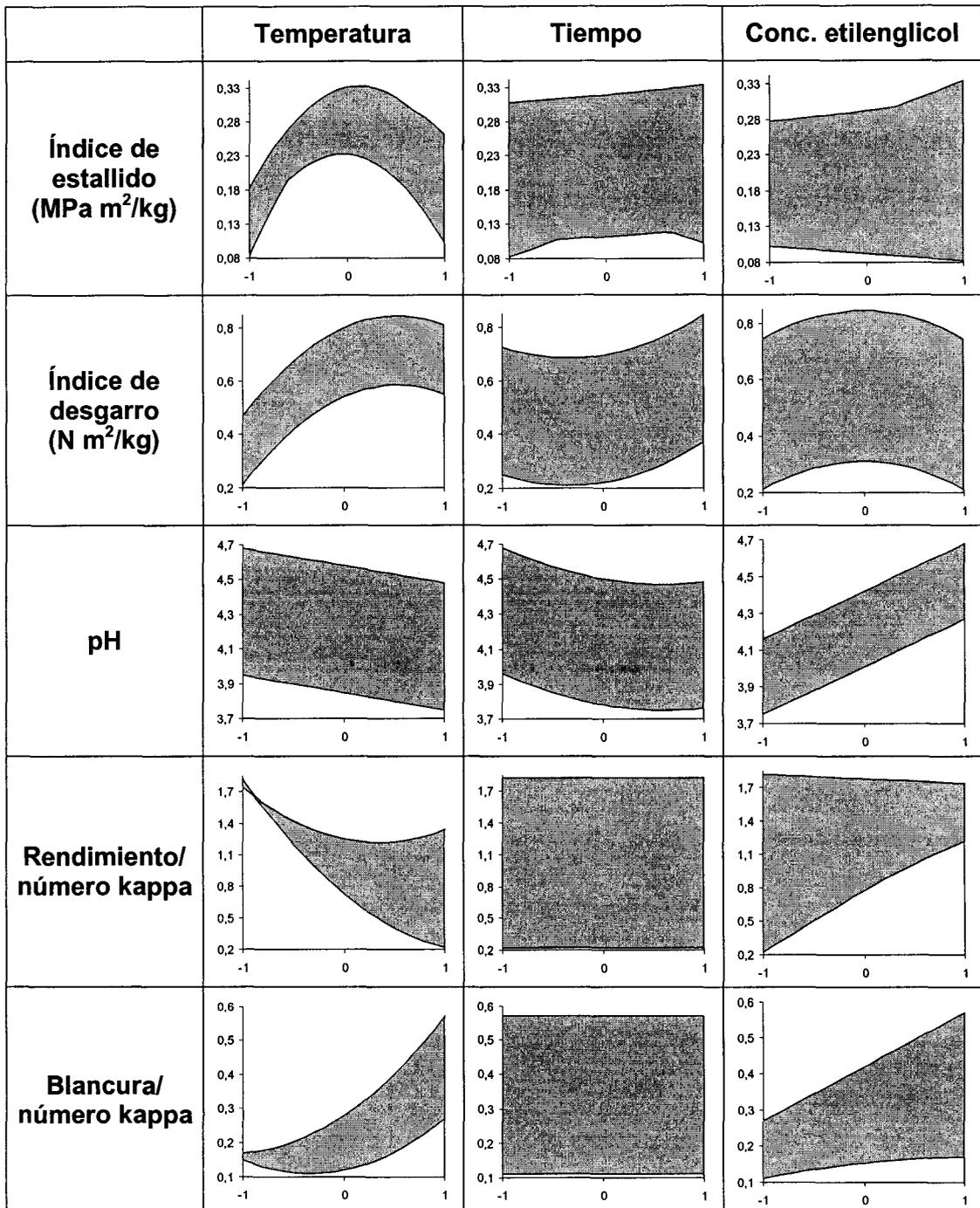


Tabla V.4.5. Influencias relativas de las variables independientes del proceso de pasteado organosolv (etilenglicol) de madera de podas de encina

Variables	Rango de valores	Temperatura	Tiempo	Concentrac. etilenglicol
Rendimiento (%)	75,6 - 42,8	20,6 (60,5%)	4,7 (13,9%)	8,7 (25,6%)
Holocelulosa (%)	83,4 - 70,1	5,2 (40,8%)	3,1 (24,3%)	4,4 (34,9%)
α -celulosa (%)	69,1 - 42,6	17,8 (67,2%)	3,6 (13,6%)	5,1 (19,2%)
Lignina (%)	22,4 - 15,0	4,9 (56,6%)	1,5 (17,7%)	2,3 (25,7%)
Número kappa	72,0 - 25,3	29,6 (56,5%)	6,2 (11,9%)	16,5 (31,6%)
Extraíbles en agua caliente (%)	2,21 - 1,23	0,5 (48,5%)	0,2 (22,8%)	0,3 (28,6%)
Extraíbles en etanol-benceno (%)	8,20 - 0,72	4,1 (52,4%)	1,0 (12,3%)	2,8 (35,3%)
Solubles en sosa 1% (%)	18,19 - 11,53	2,8 (43,0%)	0,4 (6,4%)	3,3 (50,5%)
Viscosidad (ml/g)	827 - 26	487,8 (60,9%)	131,4 (16,4%)	181,8 (22,7%)
Grado de refinado (°SR)	14,6 - 10,2	1,0 (20,8%)	1,8 (36,7%)	2,0 (42,5%)
Blancura (%)	19,0 - 10,2	5,4 (61,2%)	0,0 (0,0%)	3,4 (38,8%)
Índice de tracción (kN m/kg)	9,50 - 3,29	3,3 (58,3%)	0,8 (13,3%)	1,6 (28,4%)
Índice de estallido (MPa m ² /kg)	0,33 - 0,08	0,15 (62,8%)	0,04 (17,0%)	0,05 (20,2%)
Índice de desgarro (N m ² /kg)	0,89 - 0,25	0,4 (59,1%)	0,2 (25,2%)	0,1 (15,8%)
pH lejía residual	4,71 - 3,78	0,2 (21,5%)	0,2 (22,7%)	0,5 (55,8%)
Rendimiento/número kappa	1,77 - 0,17	1,1 (65,2%)	0,0 (0,0%)	0,6 (34,8%)
Blancura/número kappa	0,59 - 0,13	0,3 (61,4%)	0,0 (0,0%)	0,2 (38,6%)

Analizando los datos de la tabla anterior se determina que la temperatura es la variable independiente que tiene una influencia más elevada en un mayor número de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel estudiadas en el proceso de pasteado con etilenglicol. Así, la temperatura es la variable más influyente en quince de las diecisiete variables dependientes consideradas: rendimiento, contenido en holocelulosa, α -celulosa y lignina, número kappa, extraíbles en agua caliente y etanol-benceno, solubles en sosa al 1%, viscosidad, y en todas las propiedades físicas de las pastas de papel: índice de tracción, índice de estallido, índice de desgarró y blancura. Por último, también la temperatura es la variable más influyente para las dos razones halladas: rendimiento/número kappa y blancura/número kappa. El efecto de la temperatura es pues decisivo en gran parte de las características ensayadas, presentando los valores más altos para el caso del contenido de α -celulosa y para la razón rendimiento/número kappa donde su influencia relativa dentro del rango normalizado, [-1, +1], es superior al 65%.

La siguiente variable que presenta en una mayor incidencia sobre el conjunto de las variables estudiadas es la concentración de etilenglicol. Esta presenta una influencia máxima en el caso de dos variables: grado de refinado y pH de la lejía negra. Además presenta una influencia relativamente alta, superior al 35%, en otras seis variables dependientes: contenido en holocelulosa, número kappa, extraíbles en etanol-benceno, blancura y en las razones rendimiento/número kappa y blancura/número kappa.

La variable con menor influencia sobre las variables dependientes halladas es el tiempo de operación. En este caso no existe ninguna propiedad, de entre las estudiadas, donde su incidencia sea máxima. Sólo para el caso del contenido de holocelulosa, grado de refinado e índice de desgarró se presentan influencias relativas significativas, cercanas o superiores al 25%. Esto supondrá que, de forma general, las variaciones del tiempo de operación no ocasionarán grandes diferencias en las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel, aunque este aspecto será tratado más adelante de forma individualizada para cada una de las variables dependientes consideradas.

Para ver con mayor claridad en que rangos de las variables independientes se obtienen los valores óptimos de las diferentes variables dependientes consideradas, se representan para cada una de éstas, dos superficies de respuesta (figuras V.4.2 a V.4.18). Estas superficies, tal y como ya se explicó en los casos de los procesos a la sosa y kraft (capítulos V.2.3 y V.3.3) han sido obtenidas con los valores extremos de la

variable independiente que tiene mayor influencia de acuerdo a lo reflejado en la tabla V.4.5. Cada superficie de respuesta representa la variación de la variable dependiente en función de las dos variables independientes representadas en los ejes horizontales.

En el caso de aquellas variables en las que una de las variables independientes presenta una nula significación estadística, tal y como se refleja para la blancura y razones rendimiento/número kappa y blancura/número kappa en las ecuaciones V.4.11, V.4.16 y V.4.17, se representa una única superficie de respuesta (Figuras V.4.12, V.4.17 y V.4.18)

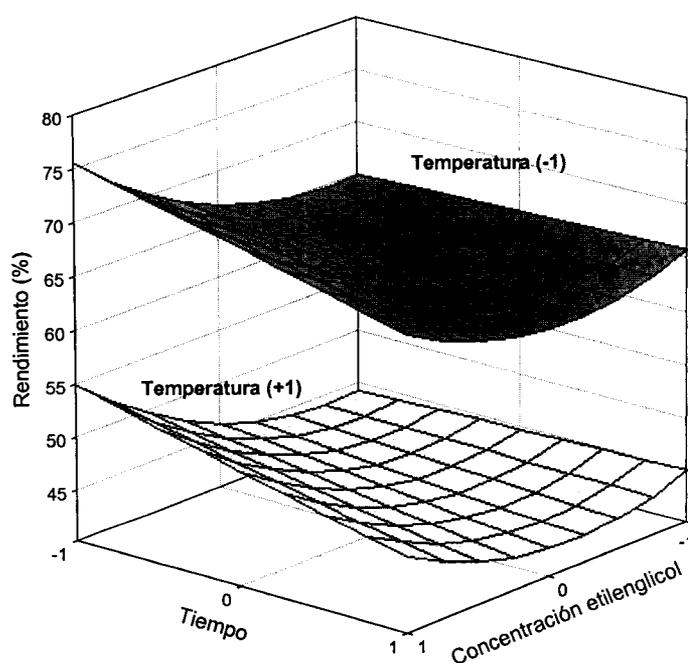


Fig. V.4.2. Variación del rendimiento con la concentración de etilenglicol y tiempo

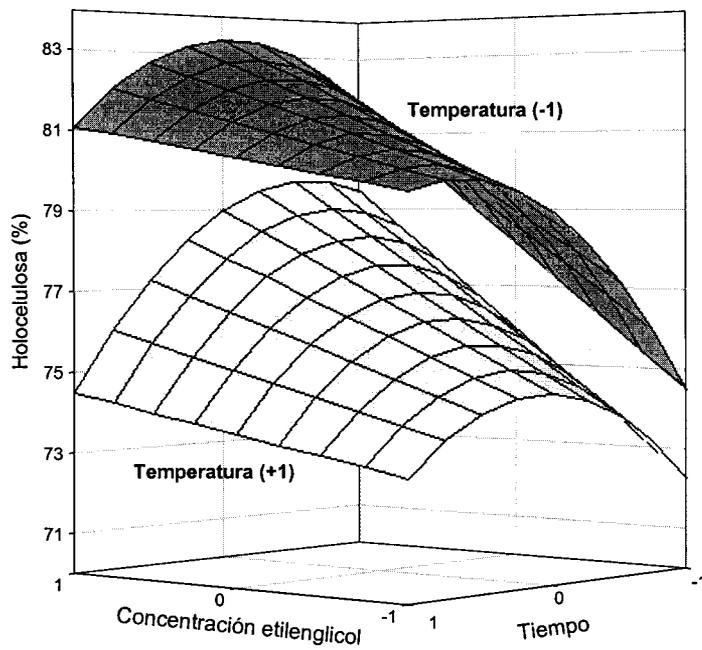


Fig. V.4.3. Variación del contenido de holocelulosa con el tiempo y la concentración de etilenglicol

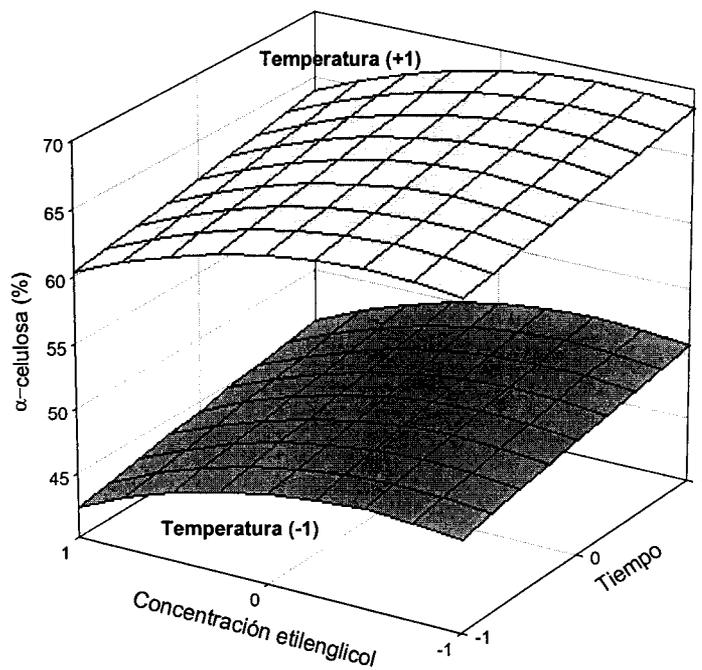


Fig. V.4.4. Variación del contenido de α -celulosa con el tiempo y la concentración de etilenglicol

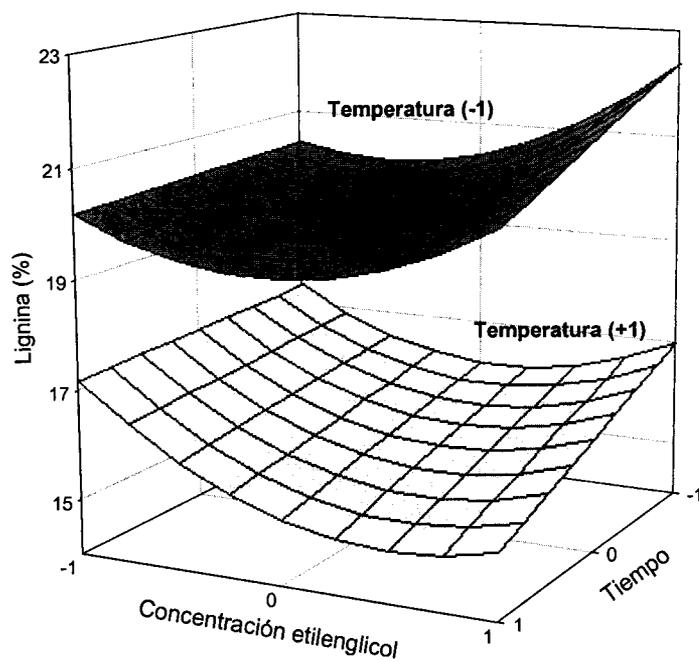


Fig. V.4.5. Variación del contenido de lignina con el tiempo y la concentración de etilenglicol

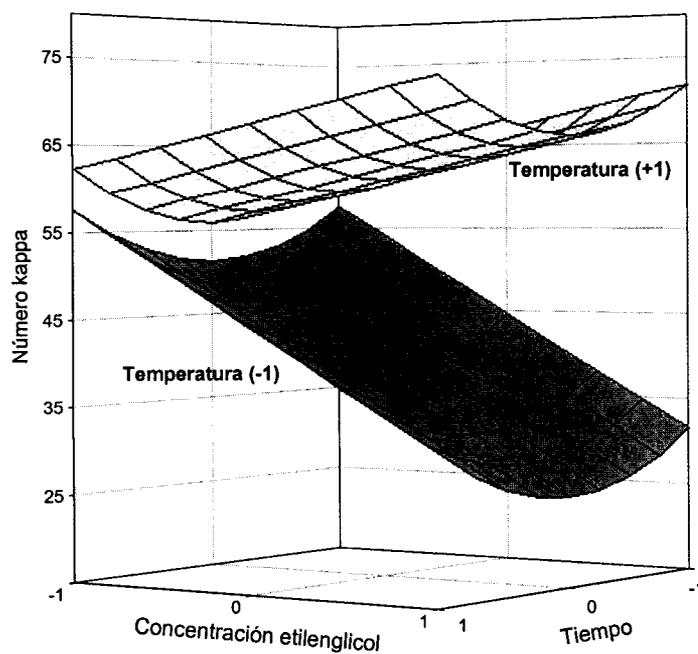


Fig. V.4.6. Variación del número kappa con el tiempo y la concentración de etilenglicol

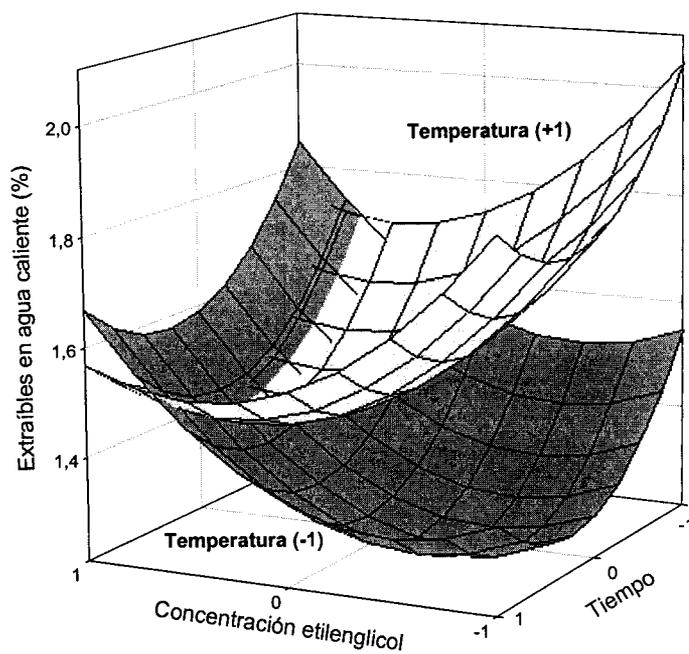


Fig. V.4.7. Variación de los extraíbles en agua caliente con el tiempo y la concentración de etilenglicol

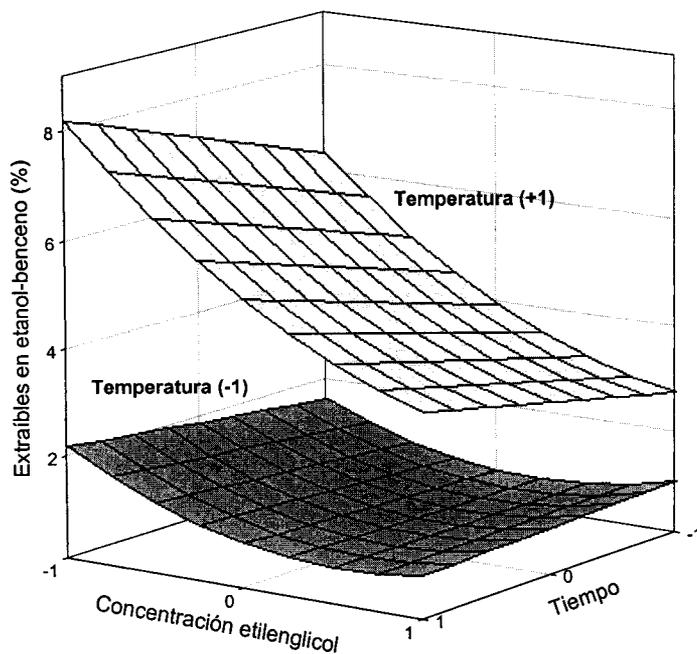


Fig. V.4.8. Variación de los extraíbles en etanol-benceno con el tiempo y al concentración de etilenglicol

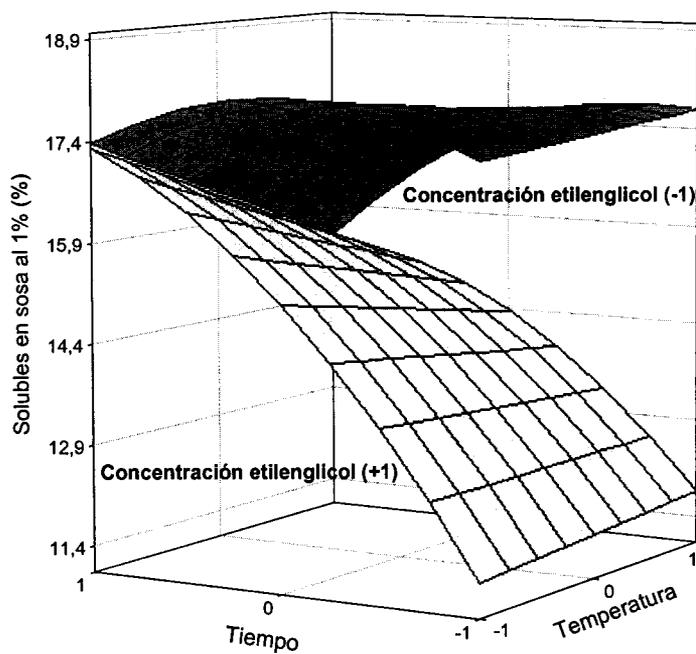


Fig. V.4.9. Variación de solubles en sosa (1%) con la temperatura y el tiempo

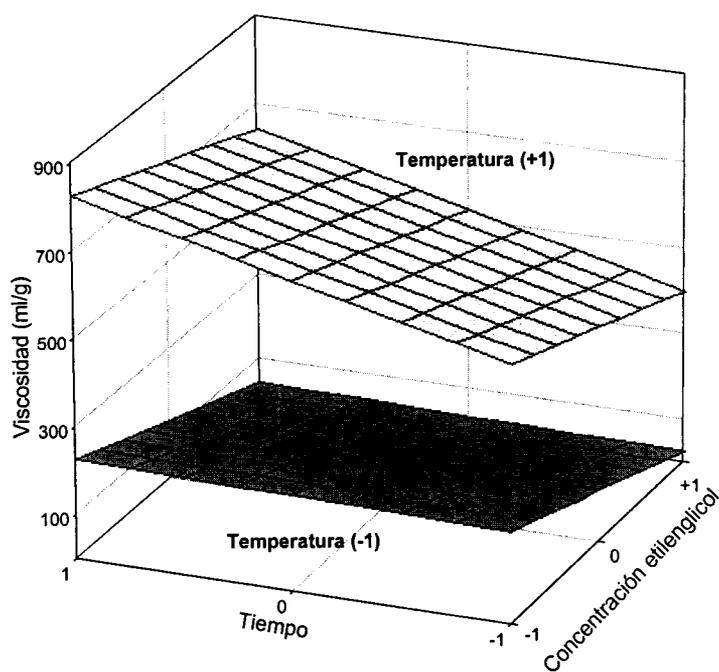


Fig. V.4.10. Variación de la viscosidad con la concentración de etilenglicol y el tiempo

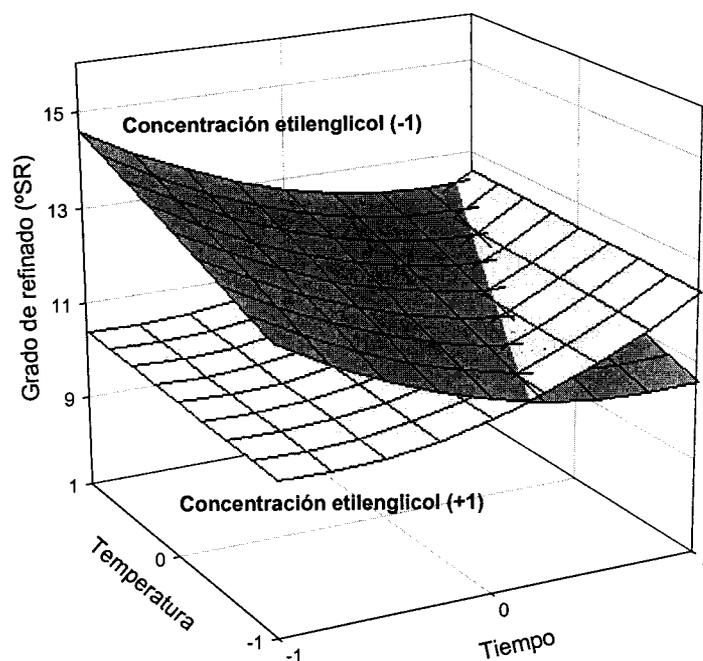


Fig. V.4.11. Variación del grado de refinado con el tiempo y la temperatura

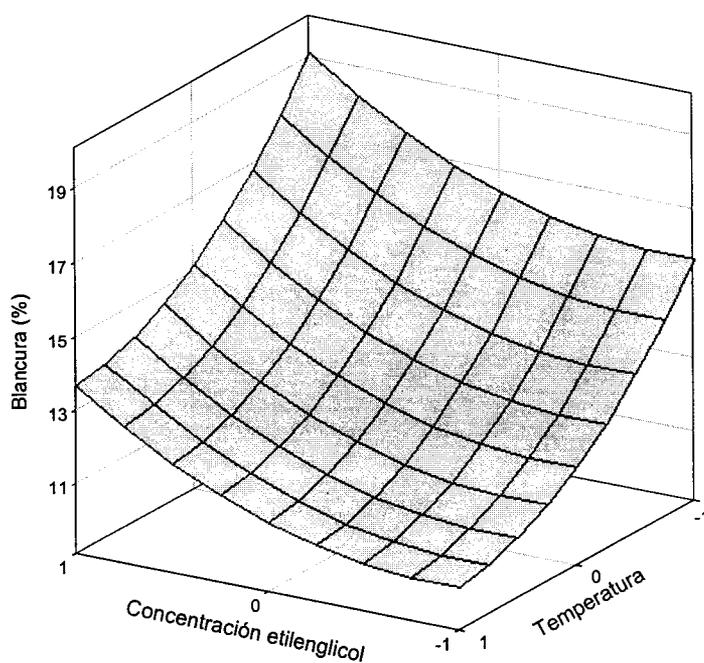


Fig. V.4.12. Variación de la blancura con la temperatura y la concentración de etilenglicol

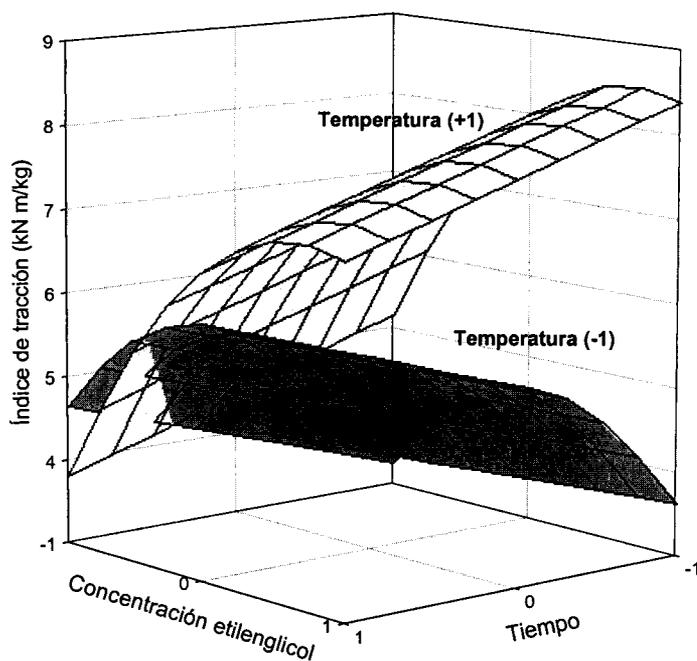


Fig. V.4.13. Variación del índice de tracción con el tiempo y la concentración de etilenglicol

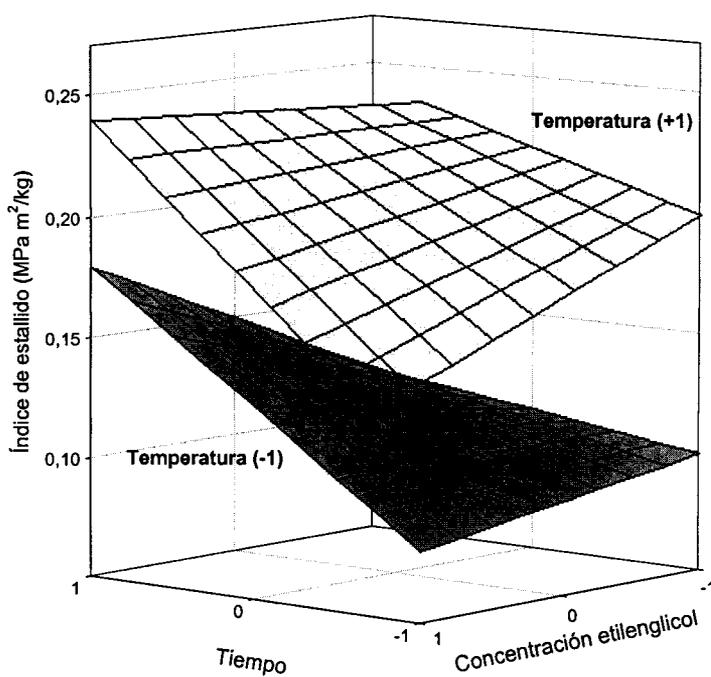


Fig. V.4.14. Variación del índice de estallido con la concentración de etilenglicol y el tiempo

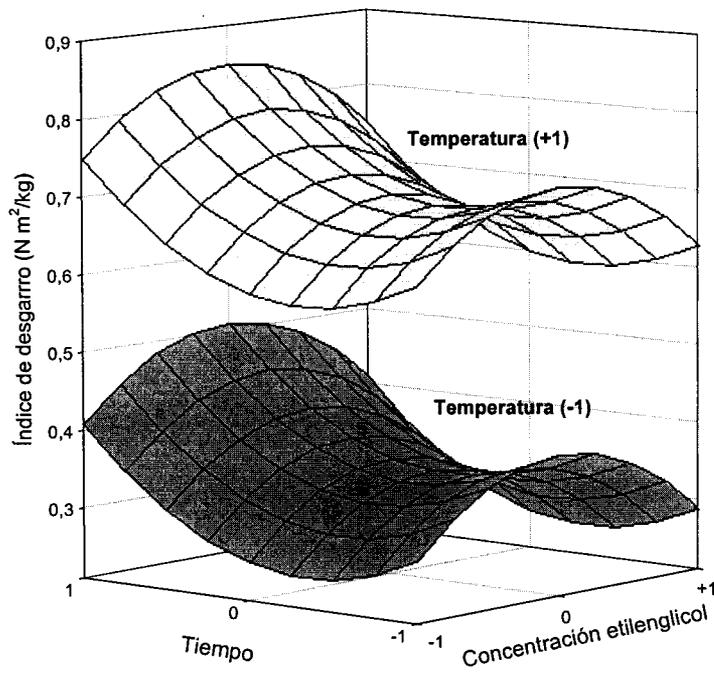


Fig. V.4.15. Variación del índice de desgarro con la concentración de etilenglicol y el tiempo

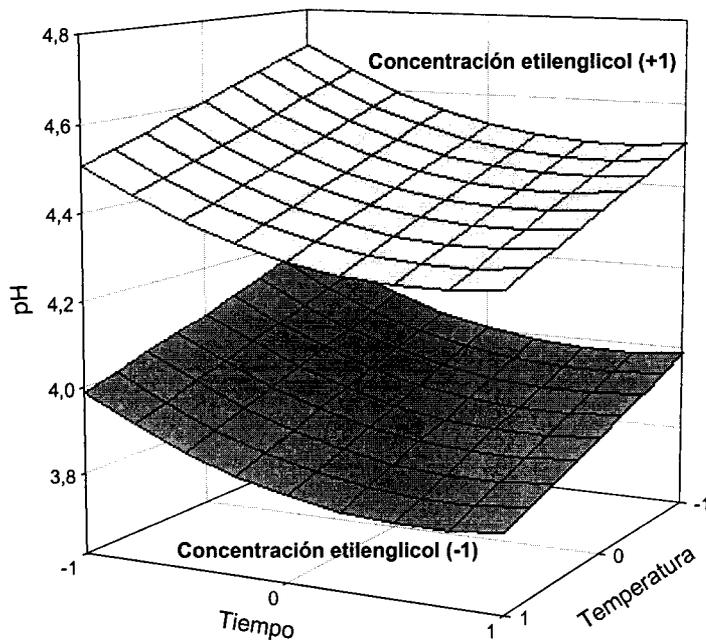


Fig V.4.16. Variación del pH con la temperatura y el tiempo

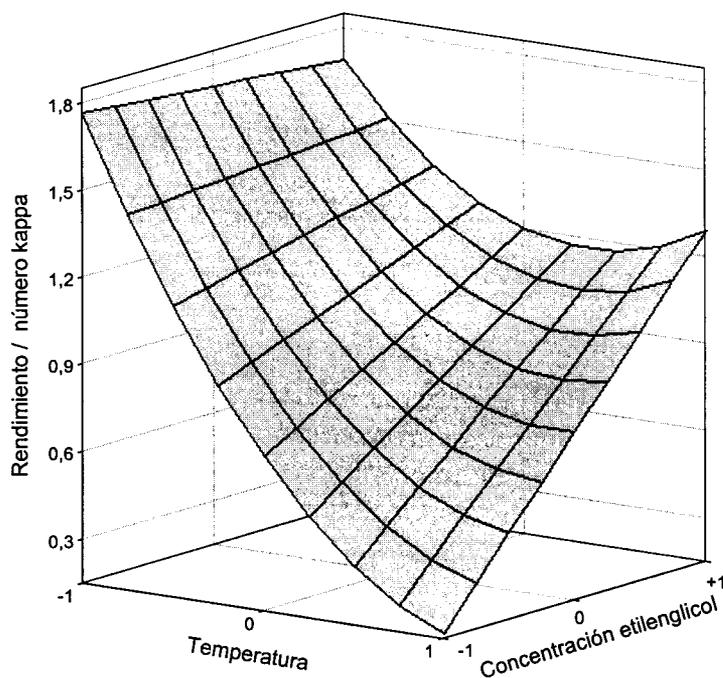


Fig. V.4.17. Variación de la razón rendimiento/ número kappa con la concentración de etilenglicol y la temperatura

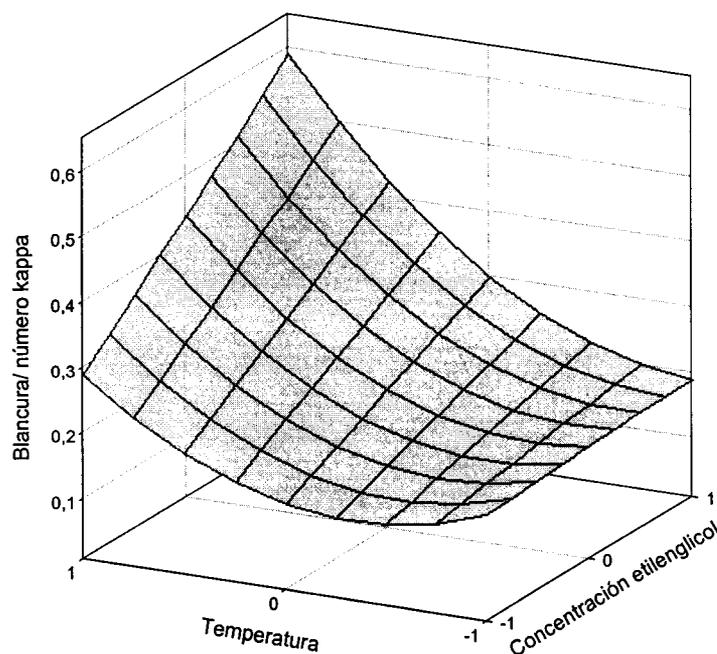


Fig. V.4.18. Variación de la razón blancura/número kappa con la concentración de etilenglicol y la temperatura

De acuerdo con la figura V.4.2, se deduce que para obtener rendimientos en pasta máximos conviene operar con rangos de temperatura y tiempo de operación bajos y concentraciones de etilenglicol elevadas. Dado que la variable que tiene una mayor influencia es la temperatura, se podría operar con tiempo y concentración de etilenglicol intermedios sin que se produjesen variaciones considerables del rendimiento (no superiores al 4% del valor óptimo), tal y como se aprecia en la figura V.4.1.a.

Según se observa en la figura V.4.3, valores altos del contenido de holocelulosa se obtienen operando con temperaturas bajas, tiempos intermedios y concentraciones de etilenglicol elevadas. El mayor contenido de holocelulosa a temperaturas bajas puede ser debido a que en el rango elevado de temperatura, 200 °C, se produce la hidrólisis de las cadenas de holocelulosa, presentando, por tanto, valores inferiores de las mismas.

Para el contenido de α -celulosa los valores más altos (figura V.4.4), se consiguen operando con temperaturas y tiempos de operación elevados y concentraciones de etilenglicol bajas o medias. Puede, sin embargo, utilizarse tiempos de operación intermedios e incluso bajos sin producirse disminuciones importantes en el contenido de α -celulosa máximo, con diferencias no superiores del 3,5% sobre dicho valor.

Del análisis de la figura V.4.5, se deduce que los menores niveles de contenido de lignina se consiguen utilizando rangos de temperaturas y tiempos altos y concentraciones de etilenglicol medias. En este caso, y de acuerdo con la tabla V.4.5, donde se observa la baja influencia relativa que ejerce el tiempo, se puede operar con rangos de tiempo medios e incluso bajos sin que el valor óptimo del contenido de lignina sufra aumentos considerables. Asimismo, para obtener valores bajos del número kappa, figura V.4.6, hay que operar con temperaturas bajas, tiempos de operación intermedios y concentraciones de etilenglicol elevadas.

Para los extraíbles en agua caliente, etanol-benceno y solubles en sosa al 1%, del análisis de las figuras V.4.7, V.4.8 y V.4.9, se deduce que para obtener valores mínimos conviene operar con temperaturas y tiempos de operación bajos. Las concentraciones de etilenglicol a utilizar para favorecer valores mínimos de estas variables dependientes no son tan homogéneas, ya que mientras para los extraíbles en agua caliente y etanol-benceno es preciso operar con concentraciones elevadas, para los solubles en sosa al 1% es conveniente trabajar con concentraciones bajas.

De las superficies de respuesta de la viscosidad representadas en la figura V.4.10, se aprecia que valores elevados de dicha variable dependiente se obtienen operando con rangos altos de temperatura. Esta observación se confirma por la gran significación estadística que presenta la temperatura en la ecuación V.4.9, tanto sus términos lineal y cuadrático como el de interacción con el tiempo. Valores altos de la viscosidad también se ven favorecidos con tiempos de operación altos y concentraciones de etilenglicol bajas. En cuanto al grado de refinado (figura V.4.11), los valores máximos del mismo, dentro del rango considerado para las variables independientes, se obtienen con temperaturas elevadas y tiempos de operación y concentraciones de etilenglicol bajas.

Mediante el análisis de la única superficie de respuesta representada para la blancura en la figura V.4.12 se desprende, que para obtener valores altos de esta variable hay que operar con condiciones bastante similares a las ya indicadas para el caso del número kappa, es decir, temperaturas bajas y concentraciones de etilenglicol elevadas. En este caso el tiempo de operación no influye sobre el valor de la blancura al tener una nula significación estadística.

Analizando de forma conjunta las figuras donde se representan las variables que hacen referencia a la resistencia de las hojas de papel, índice de tracción, índice de estallido e índice de desgarro (figuras V.4.1. b y c, V.4.13, V.4.14 y V.4.15) se determina que para obtener valores altos para el conjunto de las tres variables conviene operar con temperaturas medias y concentraciones de etilenglicol medio-elevadas. Para el tiempo el rango no es tan uniforme, ya que mientras que el índice de estallido y el de desgarro se ven favorecidos con tiempos de operación altos, el índice de tracción presenta los valores más altos con tiempos bajos. Dado la muy baja influencia que en el valor del índice de tracción presenta la variable tiempo, siendo además esta mínima operando con temperaturas y concentraciones de etilenglicol medias, parece lo más apropiado operar con tiempos altos o medio-altos, favoreciendo así el conjunto de las tres propiedades mecánicas de las hojas de papel.

En la relación rendimiento/número kappa (figura V.4.17) la variable tiempo presenta una nula significación estadística. Los valores máximos de esta relación se consiguen con temperaturas bajas, acorde con los altos valores que presenta el rendimiento en estas condiciones, y concentración de etilenglicol también baja, aunque está última tiene una influencia relativa menor que la temperatura, como se evidencia la figura V.4.1.c.

Por último mencionar, que los valores máximos del pH de la lejía residual, figura V.4.16, se obtienen con temperaturas y tiempos altos y concentraciones de etilenglicol elevadas. El valor de dicho pH se mantiene en todo caso dentro del intervalo de 3,7 a 4,7.

De todo lo anteriormente expuesto, se puede determinar que, para conseguir pasta celulósica a partir de madera de podas de encina utilizando como disolvente orgánico etilenglicol de la que se obtenga papel con las mejores propiedades de resistencia, conviene operar con temperaturas intermedias, concentraciones de etilenglicol medio-altas y tiempos de cocción altos. Bien es verdad, que incluso en estas mejores condiciones los valores de resistencia obtenidos no presentan unos valores absolutos elevados, inferiores a los obtenidos con la misma materia prima mediante proceso a la sosa y kraft e inferiores también a los obtenidos con materias primas de otras especies.

V.4.4. Rangos de operación que favorecen la economía del proceso con etilenglicol.

A continuación se van a proponer distintas situaciones de operación, donde a costa de disminuir, dentro de un límite, los valores de las propiedades de resistencia de las hojas de papel se consiga incidir positivamente en la economía del proceso de pasteado. En este caso, a diferencia de las situaciones propuestas para los procesos a la sosa y kraft que aparecen en los apartados V.2.3 y V.3.3, respectivamente, no se van a establecer situaciones que hagan referencia a la aptitud de las pastas para su posterior blanqueo. Los altos números kappa y los bajos valores de blancura no hacen que estas pastas sean adecuadas para ser blanqueadas. Según esto las situaciones de operación propuestas son:

1. Rango de las variables independientes que cumple que los valores de resistencia de las hojas de papel (índice de tracción, índice de desgarrar e índice de estallido) no disminuyan por debajo del 15% de su valor idóneo y que el tiempo de operación sea el menor posible.
2. Rango de las variables independientes que cumple que los valores de resistencia de las hojas de papel no disminuyan por debajo del 15% de su valor idóneo y que la concentración de etilenglicol sea la menor posible.

3. Rango de las variables independientes que cumple que los valores de resistencia de las hojas de no disminuyan por debajo del 15% de su valor idóneo y que la temperatura sea la menor posible.

En la tabla V.4.6. se muestran los rangos de las variables independientes para las tres situaciones propuestas.

Los valores de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel correspondientes a los rangos establecidos se detallan en tabla V.4.7.

Tabla V.4.6. Rangos de valores de las variables independientes para las distintas situaciones propuestas

	Propiedades de resistencia no distan más del 15% del valor óptimo			
	Valor óptimo A	Situación 1 (Tiempo mínimo)	Situación 2 (Conc. EG mín.)	Situación 3 (Temp. mínima)
X_T	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2 a -0,4
X_t	+1,0	+1,0 a -1,0	+1,0	+1,0
X_C	+0,6	+0,6	+0,6 a -0,3	+0,6
Valor óptimo A: Valores de las variables independientes para los cuales se obtiene de forma conjunta los mejores valores de resistencia de las hojas de papel (índices de tracción, de estallido y de desgarro)				

Para los rangos de operación propuestos en el supuesto 1, se observa que a costa de disminuir un máximo del 15% los valores de las propiedades mecánicas de las hojas de papel, se pueden conseguir grandes ahorros energéticos operando con tiempos de cocción bajos. De esta manera los tiempos iniciales de 90 minutos pueden disminuirse hasta el mínimo de 30 minutos. Con este nuevo rango de tiempo, la única variable, de entre las propiedades físicas de las hojas de papel, que se sitúa cercana al 15% por debajo del valor óptimo A, es el índice de desgarro. La disminución del índice de estallido no es en ningún caso superior al 4%, mientras el índice de tracción incluso se ve favorecido, aumentando un 2% su valor respecto al obtenido con los rangos del valor óptimo A. Recordar que para el caso del índice de tracción, el valor óptimo absoluto de dicha variable se obtenía con tiempos de operación bajos.

Para el caso de querer conseguir un ahorro de disolvente, se establecen los rangos reseñados en el supuesto 2. Según este supuesto de operación es factible disminuir el valor normalizado de la concentración de etilenglicol (X_C) desde +0,6 a -0,3

sin que disminuya ninguna las propiedades de resistencia más allá de un 15%. Esto puede suponer ahorros de etilenglicol superiores al 16%. En este supuesto 2, la variable que no permite reducciones mayores de disolvente al estar en el límite del 15% admitido es el índice de estallido.

Tabla V.4.7. Valores de las variables dependientes para las distintas situaciones propuestas

Variables dependientes	Situación 1	Situación 2	Situación 3
Rendimiento (%)	52,9 - 59,1	52,9 - 51,1	52,9 - 59,2
Holocelulosa (%)	75,8 - 73,8	75,8 - 72,7	75,8 - 76,9
α-celulosa (%)	62,6 - 58,7	62,6 - 65,1	62,6 - 56,7
Lignina (%)	16,91 - 18,47	16,91 - 17,11	16,91 - 18,41
Número kappa	64,2 - 63,6	64,2 - 66,2	64,2 - 53,2
Extraíbles en agua caliente (%)	1,99 - 2,05	1,99 - 1,87	1,99 - 1,97
Extraíbles en etanol-benceno (%)	2,94 - 2,14	2,94 - 4,13	2,94 - 1,84
Solubles en sosa 1% (%)	15,21 - 16,18	15,21 - 16,23	15,21 - 14,40
Viscosidad (ml/g)	344,8 - 181,8	344,8 - 422,8	344,8 - 174,4
Grado de refinado (°SR)	12,7 - 11,4	12,7 - 12,4	12,7 - 12,5
Blancura (%)	13,2 - 13,3	13,2 - 11,5	13,2 - 15,0
Índice de tracción (kN m/kg)	9,13 - 9,36	9,13 - 8,53	9,13 - 8,35
Índice de estallido (MPa m²/kg)	0,31 - 0,30	0,31 - 0,26	0,31 - 0,28
Índice de desgarró (N m²/kg)	0,84 - 0,71	0,84 - 0,86	0,84 - 0,71
pH lejía residual	4,28 - 4,48	4,28 - 4,06	4,28 - 4,34
Rendimiento/ número kappa	1,03 - 1,04	1,03 - 0,76	1,03 - 1,27
Blancura/ número kappa	0,30 - 0,29	0,30 - 0,22	0,30 - 0,21

Por último, en el supuesto 3 se tiende a reducir la temperatura de operación, consiguiéndose disminuir ésta un máximo de 6 °C. Siendo la temperatura, tal como ya se analizó en este mismo capítulo, la variable más influyente para las tres propiedades de resistencia de las hojas de papel, es comprensible que la disminución de la misma ocasione grandes variaciones en los valores de dichas variables dependientes, por este motivo, la disminución es bastante inferior que las conseguidas para el caso del

tiempo y de la concentración de etilenglicol, identificadas en los dos supuestos anteriores.

Nuevamente mencionar que determinar cuál de los distintos supuestos propuestos puede resultar más idóneo para unas determinadas condiciones de trabajo, dependerá en gran medida de las características de las pastas que se deseen obtener y del ahorro, bien energético o de reactivo, que más interese conseguir. No obstante, y dado el importante ahorro energético que conlleva, la situación de operación 1, con una apreciable disminución de los tiempos de cocción, resulta a priori bastante adecuada para ser tenida en cuenta.

Resaltar que en comparación con los métodos a la sosa y kraft, los rendimientos en pasta celulósica obtenidos mediante el proceso de pasteado con etilenglicol son bastante superiores. Tal y como se refleja en la tabla V.4.7 en los tres supuestos planteados los rendimientos son superiores al 50% estando en algún caso cercanos al 60%. Por el contrario, tanto las propiedades de resistencia de las hojas como aquellas que reflejan la buena aptitud para el blanqueo (blancura, número kappa y contenido de lignina) presentan unos valores menos favorables.

V.5. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PROCESOS DE PASTEADO

Una vez analizadas las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel en cada uno de los procesos ensayados, se pretende hacer un estudio comparativo con objeto de determinar en que proceso se dan los mejores valores de las diferentes características estudiadas y el grado de variación con las presentadas en los otros procesos de pasteado. No se estudian en este caso los rangos de las variables independientes, análisis que ya ha sido realizado para cada proceso en anteriores capítulos (V.2 a V.4)

En la tabla V.5.1 se detallan los valores óptimos de cada una de las variables dependientes estudiadas en los diferentes procesos de pasteado:

Tabla V.5.1. Valores óptimos de las propiedades de las pastas y de las hojas de papel en los procesos de pasteado ensayados.

Variables dependientes	Sosa-AQ	Kraft	Etilenglicol
Rendimiento (%)	56,9	50,5	75,60
Holocelulosa (%)	94,5	97,4	83,41
α -celulosa (%)	78,5	84,6	69,10
Lignina (%) (*)	3,01	1,98	14,95
Número kappa (*)	22,1	15,8	25,3
Extraíbles en agua caliente (%) (*)	0,05	0,37	1,23
Extraíbles en etanol-benceno (%) (*)	0,46	0,54	0,72
Solubles en sosa 1% (%) (*)	0,93	1,23	11,53
Viscosidad (ml/g)	1373	1390	827
Grado de refinado (°SR)	16,2	15,1	14,6
Blancura (%)	24,3	24,8	19,0
Índice de tracción (kN m/kg)	12,4	16,25	9,50
Índice de estallido (MPa m ² /kg)	0,41	0,55	0,33
Índice de desgarró (N m ² /kg)	0,58	1,04	0,89
pH lejía residual	13,21	13,5	4,71
Rendimiento/ número kappa	1,33	1,73	1,77
Blancura/ número kappa	0,9	1,18	0,59

Nota: Los valores óptimos marcados con (*) son los valores mínimos

De la tabla se desprende que el proceso que presenta un mayor número de valores óptimos de entre las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel ensayadas es el proceso kraft. Así, de las 17 variables estudiadas, en 10 de ellas: contenido de holocelulosa, α -celulosa y lignina, número kappa, viscosidad, blancura, índices de tracción, estallido y desgarró, y la razón blancura / número kappa los mejores valores se obtienen con dicho proceso de pasteado. El proceso a la sosa con antraquinona presenta los mejores valores en 4 de las propiedades estudiadas, extraíbles en agua caliente y etanol-benceno, solubles en sosa al 1% y grado de refinado, mientras que en el proceso en que se utiliza el etilenglicol como disolvente orgánico, tan sólo en dos variables, el rendimiento en pasta celulósica y la razón rendimiento/número kappa, presenta el valor óptimo. Mencionar que para el pH de las lejías residuales no se valora cual es el posible valor óptimo. La distinta naturaleza de los procesos, dos alcalinos y otro ácido no permite establecer análisis comparativos, por lo que en la tabla se recogen los valores máximos de pH para los procesos alcalinos, kraft y sosa, y mínimo para el etilenglicol.

Se puede determinar que de forma general el proceso, de entre los ensayados, con el cual se obtienen una pasta de mejor calidad con madera procedente de podas de encina es el proceso kraft. No ya sólo porque es con el que se obtiene un mayor número de propiedades con valores óptimos, sino también por la calidad de dichas propiedades. Así, si observamos las propiedades de resistencia de las hojas de papel, el valor máximo obtenido en el índice de tracción para el proceso kraft, supera en un 23,7% al obtenido en el proceso a la sosa con antraquinona y en un 41,5% al obtenido con etilenglicol.

Para el índice de estallido el valor máximo dentro de los diseños experimentales elegidos para los procesos de pasteado ensayados corresponde nuevamente al proceso kraft. Dicho valor es superior en un 25,5% y 40,0% respecto a los máximos hallados en los procesos a la sosa y etilenglicol, respectivamente. Como se observa estas diferencias son muy similares a las mencionadas para el índice de tracción. En cambio, para el índice de desgarró, aún correspondiendo el valor máximo hallado al proceso kraft, por detrás de éste se sitúa el correspondiente al proceso con etilenglicol, con un valor un 14,4% inferior, siendo el proceso a la sosa el que presenta los valores más bajos de este índice, con diferencias del 44,2% frente a los obtenidos por el método kraft.

De lo anterior se puede concluir que las pastas celulósicas que presentan unas mejores propiedades de resistencia son las obtenidas mediante proceso kraft. Por

detrás de éstas estarían las producidas por proceso a la sosa con antraquinona, siendo las que en conjunto presentan los valores más bajos de resistencia las obtenidas con etilenglicol.

Analizando las propiedades que nos van a determinar la aptitud de las pastas de cara a su posterior blanqueo: blancura, contenido en lignina y número kappa, se observa que nuevamente las pastas kraft presentan los mejores valores en las tres propiedades. Por el contrario, los valores más alejados de los óptimos corresponden al etilenglicol. De acuerdo con lo ya descrito en el capítulo V.4.3 se puede, a la vista de los datos, determinar que las pastas obtenidas con etilenglicol son poco idóneas para ser blanqueadas. Los valores de las pastas obtenidas mediante proceso a la sosa con antraquinona son similares, en el caso del grado de blancura, a las producidas por proceso kraft, presentando valores superiores su contenido de lignina y número kappa respecto a estas últimas, un 52,0% y 39,9%, respectivamente.

La viscosidad presenta valores óptimos del mismo orden en el caso de las pastas alcalinas, kraft y sosa con antraquinona, diferenciándose sus valores máximos tan sólo un 1,2% a favor de la primera. En cambio, las pastas obtenidas con etilenglicol presentan valores inferiores, del orden del 40% inferiores respecto a las inferiores.

Dentro de las pastas celulósicas una propiedad de gran importancia es el rendimiento en pasta respecto al total de materia prima utilizada en la cocción. Es en esta característica donde las pastas obtenidas con etilenglicol presentan unos índices superiores frente a los procesos de producción de pasta alcalina. Así, el valor máximo de rendimiento en el proceso con etilenglicol, establecido en un 75,6% supera en un 24,7% y un 33,2% a los obtenidos en los procesos a la sosa y kraft, respectivamente. Gran parte de este mayor rendimiento presentado por las pastas obtenidas con etilenglicol radica en la pobre deslignificación lograda mediante este proceso, como se puede apreciar en el alto contenido de lignina que presentan las mismas. Esto, sin duda, no permitirá elaborar papel con altas exigencias de blancura y resistencia física, si en cambio podrán utilizarse para la elaboración de tipos de papel y cartón, donde el contenido de lignina no sea un factor limitante: papel periódico, papel para envolver, cartón ondulado, etc., y cuando se busquen altos rendimientos.

V.6. BLANQUEO

V.6.1. Blanqueo de pastas celulósicas con la secuencia OZP.

Se ha procedido al blanqueo de las pastas de podas de encina obtenidas con sosa y al sulfato en las condiciones experimentales correspondientes a los puntos extremos y central de los diseños experimentales utilizados en ambos procesos de pasteado.

Se procedió al blanqueo de acuerdo a la secuencia OZP (Oxígeno-Ozono-Peróxido), utilizando:

- 1) Extracción ácida previa al tratamiento con oxígeno.
- 2) Adición de peróxido de hidrógeno en la etapa con oxígeno.
- 3) Una etapa de extracción ácida antes de la etapa con ozono.
- 4) Una etapa reductora después de la etapa con ozono.

De esta manera, la secuencia de blanqueo utilizada es la $A_1O_pA_2ZRP$: Extracción ácida – Oxígeno con peróxido de hidrógeno – Extracción ácida – Ozono – Extracción reductora – Peróxido de hidrógeno.

Las condiciones de operación utilizadas en el blanqueo con la secuencia considerada son las especificadas en la tabla V.6.1 (Roncero *et al.*, 2000b, Pedrola *et al.*, 1996).

Tabla V.6.1. Condiciones de operación utilizadas en el blanqueo

Variables	Etapas de la secuencia $A_1O_pA_2ZRP$					
	A_1	O_p	A_2	Z	R	P
Consistencia, %	1,5	10	7	40	10	10
Temperatura, °C	20	110	20	20	20	85
Tiempo, min	30	60	30	6	60	150
Ácido oxálico, %	4		4			
Presión O_2 , MPa		6				
$MgSO_4$, %		0,5				0,2
H_2O_2 , %		2				2
NaOH, %		2				1,8
DTPA, %		0,1				0,5
Ozono, %				0,4		
$NaBH_4$, %					2	
Na_2CO_3 , %					1	

V.6.2. Resultados del blanqueo de pastas obtenidas mediante proceso a la sosa

En la tabla V.6.2 se presentan los resultados experimentales del blanqueo ensayado, secuencia $A_1O_pA_2ZRP$, en pastas celulósicas obtenidas por proceso a la sosa. En la misma tabla también aparecen los cocientes entre el decremento de la viscosidad y el decremento del número kappa, indicadores de la selectividad de la etapa de blanqueo.

Tabla V.6.2. Resultados en el blanqueo de las pastas de podas de encina obtenidas con sosa con la secuencia $A_1O_pA_2ZRP$

Condiciones de operación (1 1 1)				
Etapas de Blanqueo	Viscosidad (ml/g)	Número kappa	Blancura (%)	ΔViscosidad/ ΔNúmero kappa
O	456	13,2	47,9	44,8
Z	253	10,8	72,3	84,3
R	254	9,0	77,6	<0
P	232	3,4	83,8	4,0
Condiciones de operación (0 0 0)				
O	621	45,0	36,3	203,3
Z	559	39,7	43,8	12,0
R	542	33,5	46,0	1,6
P	552	24,8	54,9	<0
Condiciones de operación (-1 -1 -1)				
O	183	65,4	32,4	62,3
Z	147	62,1	36,7	11,1
R	143	61,2	38,7	4,0
P	140	60,5	54,3	4,1

En el caso del blanqueo de pastas a la sosa de madera de podas de encina utilizando la secuencia $A_1O_pA_2ZRP$, si se analizan las variaciones totales de las características de las pastas estudiadas al final de las secuencias de blanqueo TCF, puede observarse que la pasta celulósica correspondiente al punto (1 1 1) del diseño experimental, presenta la mayor disminución del número kappa, un 85,6% respecto a la pasta sin blanquear frente a disminuciones del 45,3% y 10,8% obtenidas en las pastas correspondientes a los puntos (0 0 0) y (-1 -1 -1) respectivamente. Sin

embargo, los decrementos absolutos del número kappa fueron muy similares en el caso de las pastas celulósicas correspondientes a los puntos (1 1 1) y (0 0 0) del diseño experimental: 20,3 y 20,5 respectivamente. El descenso del número kappa para el caso de la pasta (-1 -1 -1) es sustancialmente menor: 7,3 puntos.

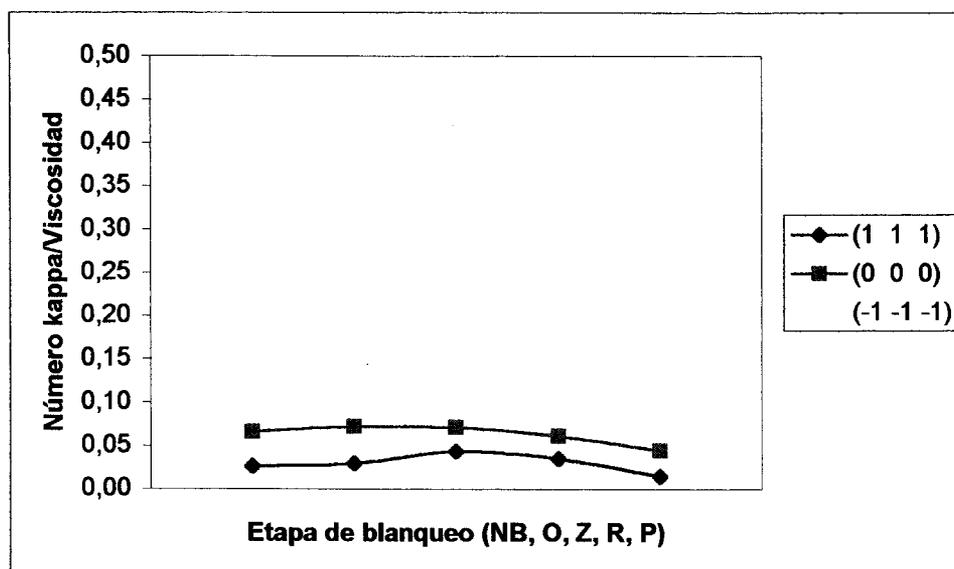
En el caso de la blancura, de nuevo la pasta celulósica correspondiente al punto (1 1 1) del diseño experimental propuesto es la que presenta mejores valores. No obstante, si se analizan los incrementos de blancura respecto a la pasta sin blanquear, estos fueron de nuevo similares en los dos primeros casos: 44,1 y 42,3 respectivamente y algo inferiores en el caso del punto (-1 -1 -1): 35,8.

Se observa también en la tabla V.6.2, que la última etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno es la que menor influencia presenta sobre la degradación de la fibra (excepción hecha de la etapa reductora que no es propiamente una etapa de blanqueo), como indican las relaciones Δ número kappa/ Δ viscosidad. Las primeras etapas de blanqueo (O y Z) tienen una incidencia especialmente negativa sobre la viscosidad en el caso de la pasta (1 1 1) con un descenso del 72,6% respecto a la pasta sin blanquear frente a descensos del 18,2% y 55,9% para las pastas (0 0 0) y (-1 -1 -1) respectivamente. Ello es indicativo de una alta deslignificación y degradación de la celulosa en la etapa de pastado anterior, magnificada ahora por la oxidación con oxígeno y ozono. Hay que resaltar en cualquier caso los valores significativamente más elevados de la viscosidad que se obtienen para la pasta celulósica correspondiente al punto (0 0 0) del diseño experimental.

En la figura V.6.1 se ha representado la variación del índice número kappa/viscosidad a lo largo de la secuencia de blanqueo para cada una de las pastas celulósicas blanqueadas. Dados los bajos números kappa de la pasta celulósica correspondiente al punto (1 1 1) del diseño experimental, la figura indica también que esta pasta celulósica sería la que conseguiría unos mejores índices en cuanto a su blanqueo. Se ha de notar sin embargo la cercanía de esta relación y la correspondiente al punto (0 0 0) del diseño experimental.

Estos resultados corroboran el análisis del punto V.2.3 que contemplaba la utilización de temperaturas intermedias o bien de concentraciones de reactivos también intermedias o incluso por debajo de punto central del rango de variación de concentraciones de álcali activo considerado. Convendría pues seleccionar, para su blanqueo posterior, una pasta celulósica obtenida en condiciones de operación intermedias entre las establecidas en los puntos (1 1 1) y (0 0 0) del diseño experimental a la sosa.

Figura V.6.1. Variación del índice Número kappa/viscosidad a lo largo de la secuencia de blanqueo de pastas celulósicas a la sosa de madera de podas de encina (NB: Pasta sin blanquear).



V.6.3. Resultados del blanqueo de pastas obtenidas mediante proceso kraft

Los resultados experimentales del blanqueo de pastas celulósicas obtenidas por el proceso al sulfato aparecen en la tabla V.6.3. También aparecen en la misma los cocientes entre el decremento de la viscosidad y el decremento del número kappa.

Del análisis de los datos reflejados en la tabla se deduce que las variaciones totales de las características de las pastas estudiadas al final de las secuencias de blanqueo TCF, arrojan los mejores resultados en cuanto a disminución del número kappa y aumento de la blancura cuando se blanquea la pasta celulósica correspondiente al punto (1 1 1) del diseño experimental. Presenta la mayor disminución del número kappa, un 84,9% respecto a la pasta sin blanquear frente a las disminuciones del 76,7% y 11,8% obtenidas en las pastas correspondientes a los puntos (0 0 0) y (-1 -1 -1) respectivamente. Sin embargo, los decrementos absolutos del número kappa fueron incluso mayores en la pasta celulósica correspondiente al punto (0 0 0) del diseño experimental, 25,45 puntos de disminución del número kappa frente a los 23,2 del punto (1 1 1). El descenso del número kappa para el caso de la pasta (-1 -1 -1) es sustancialmente menor: 9,4 puntos. Presenta pues un comportamiento similar al de las pastas obtenidas por el proceso a la sosa pero

acentuando aún más la falta de necesidad de blanquear pastas celulósicas obtenidas en las condiciones extremas del intervalo de operación elegido.

Tabla V.6.3. Resultados en el blanqueo de las pastas de podas de encina obtenidas por el proceso kraft con la secuencia A₁O_pA₂ZRP

Condiciones de operación (1 1 1)				
Etapa de Blanqueo	Viscosidad (ml/g)	Número kappa	Blancura (%)	ΔViscosidad/ ΔNúmero kappa
O	621	13,4	39,9	28,8
Z	480	7,7	55,6	24,7
R	548	7,7	62,2	<0
P	375	4,1	74,4	48,1
Condiciones de operación (0 0 0)				
O	1517	25,2	39,4	<0
Z	1436	18,8	57,4	12,7
R	1290	9,7	62,1	16,0
P	1037	7,8	73,2	133,2
Condiciones de operación (-1 -1 -1)				
O	249	78,5	31,3	<0
Z	356	75,2	35,5	<0
R	360	73,2	39,9	<0
P	455	69,8	49,1	27,1

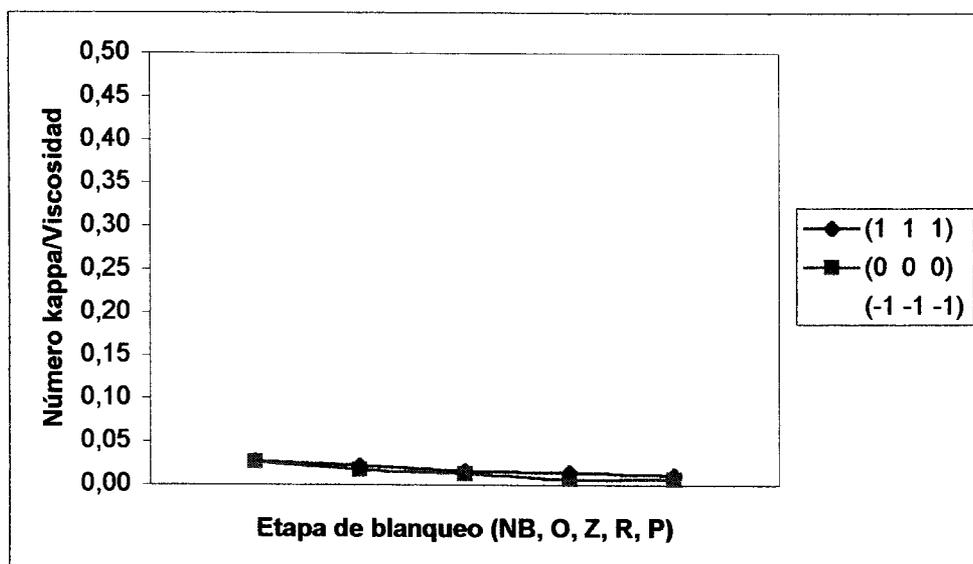
Los resultados de blancura de las pastas apoyan también esta idea. La pasta celulósica correspondiente al punto (1 1 1) del diseño experimental propuesto es la que presenta una mayor blancura, 74,4 ISO, apenas diferente del valor de 73,2 correspondiente al punto (0 0 0). Además, si se analizan los incrementos de blancura respecto a la pasta sin blanquear, estos fueron de nuevo similares en los dos primeros casos: 52,8 y 49,8 respectivamente e inferiores en el caso del punto (-1 -1 -1): 31,6.

Respecto a la viscosidad, no se observan en la tabla V.6.3, comportamientos similares a las pastas obtenidas por el proceso a la sosa salvo en el caso de la pasta correspondiente al punto (1 1 1) del diseño experimental en la que de nuevo, la última etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno es la que menor influencia presenta sobre la degradación de la fibra (excepción hecha de la etapa reductora que no es propiamente una etapa de blanqueo), como indican las relaciones Δnúmero kappa/

Δ viscosidad. Posiblemente el efecto protector de la fibra en el proceso kraft no es suficiente para compensar la despolimerización de las cadenas de celulosa a alta temperatura. A temperaturas intermedias o bajas, si que predomina este efecto protector y se consigue mantener o incluso mejorar (por efecto de lavado de hemicelulosas) los valores de viscosidad a lo largo de la secuencia de blanqueo (Feng y Allen, 2001, Dence y Reeve, 1996).

En la figura V.6.2 se ha representado la variación del índice número kappa/viscosidad a lo largo de la secuencia de blanqueo para cada una de las pastas celulósicas blanqueadas. Se observa una fuerte coincidencia entre los resultados de las pastas celulósicas correspondientes a los puntos (0 0 0) y (1 1 1) del diseño experimental propuesto.

Figura V.6.2. Variación del índice Número kappa/viscosidad a lo largo de la secuencia de blanqueo de pastas celulósicas kraft de madera de podas de encina (NB: Pasta sin blanquear).



Puede afirmarse la mejor aptitud para el blanqueo de las pastas celulósicas de madera de podas de encina obtenidas por el proceso kraft respecto a las obtenidas por el proceso a la sosa. Además, dentro del rango de operación estudiado, las mejores condiciones de operación de las variables independientes de pasteado son próximas al punto central del diseño experimental utilizado. Estos resultados corroboran el análisis del punto V.3.3 que contemplaba la utilización de temperaturas y tiempos de operación intermedios y ligeras reducciones en la concentración de álcali activo respecto a la máxima concentración estudiada.

Anexo1: ELECCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Con la intención de esclarecer posibles dudas sobre la metodología empleada en el análisis de resultados, parece conveniente la introducción en el presente anexo de algunas notas aclaratorias referentes al diseño experimental elegido. Estas notas explicativas pueden encontrarse en diferentes libros de texto sobre diseño de experimentos y regresión lineal múltiple, algunos de los cuales vienen citados en el presente trabajo.

Elección del diseño experimental

En la investigación de diferentes procesos de obtención de pastas celulósicas se han ensayado diferentes tipos de diseños experimentales a la hora de analizar la influencia de las diferentes variables del proceso de pasteado en las características de las pastas obtenidas (Maestre, 1997). El modelo elegido servirá posteriormente para obtener las ecuaciones que permitan estimar la calidad de las pastas en función de las variables tomadas en el proceso.

Entre la opción de elegir un modelo empírico o teórico parece más apropiado elegir la primera opción. Hay que contar con que la incidencia que las distintas variables pueden tener lugar en un determinado procesos de obtención de pasta celulósica no se conocen con exactitud por lo que un modelo teórico sería bastante complejo de abordar. En estas circunstancias un modelo empírico resulta más útil, si tal y como ocurre en nuestro caso, lo que se desea es obtener la respuesta del proceso en una región de interés en que las variables tienen campos de valores limitados (Box *et al.*, 1993).

Dentro de las diferentes técnicas de análisis multivariante, han sido sólo algunos los investigadores que han utilizado un diseño factorial que permita el desarrollo de modelos empíricos capaces de valorar las diferentes variables independientes que se analizan dentro de los ensayos de pasteado. El análisis factorial es una técnica muy adecuada para analizar las pautas de procesos complejos y multidimensionales, (Hair *et al.*, 1999) tal y como ocurre en el presente estudio.

Básicamente un diseño factorial es el resultado de cruzar dos o más variables independientes que pueden presentar un número igual o distinto de niveles. Se trata, por tanto de realizar un número de ensayos, donde se introducen varios valores de las variables independientes, de manera que se puedan identificar las causas de los cambios en la respuesta o variable dependiente. Para ello, es necesario seleccionar un número de niveles para cada uno de los factores o variables independientes estudiados, y a continuación llevar a cabo experimentos con todas las combinaciones posibles.

El número de ensayos a realizar dentro de un modelo por aplicación de un diseño factorial, en el caso de considerar igual número de niveles para todas las variables, vendría dado por la ecuación n^k ; donde k sería el número de variables independientes consideradas en el modelo y n el número de niveles diferentes para dichas variables. En el presente trabajo, tal y como se detalla para cada uno de los procesos de pastado ensayados, se pretende estudiar la influencia de las variables independientes de la cocción, estableciendo tres niveles de cada variable, inferior, superior y central, equidistante entre los dos primeros, sobre las diferentes propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel. Por tanto, en principio, siendo tres los factores o variables independientes y tres los niveles, el número de ensayos a realizar sería de 27.

No obstante es, factible disminuir el número de experimentos, mediante la aplicación de un diseño factorial fraccionado de composición central. Con este diseño se puede estimar el valor de todos los parámetros del modelo matemático que predice el valor de la variable dependiente (Montgomery, 1991; Box *et al.*, 1993). Este diseño agrega a los puntos correspondientes a un diseño factorial de dos niveles (2^k), un punto central, del cual se realizan n replicas y una serie de puntos adicionales (puntos axiales). El número de puntos axiales siempre ha de ser el doble de los factores considerados. (Nist-Sematech, 2002; Borkowski, 1995)

El número total de puntos viene determinado, por tanto, definido por la expresión:

$$N = 2^k + 2 \times k + n_c \quad (\text{Ecuación A.1})$$

Donde: N = nº total de puntos (ensayos); 2^k = número de puntos de un diseño factorial a dos niveles; $2 \times k$ = número de puntos axiales; n_c = puntos centrales.

El diseño factorial de composición central es el aplicado en los distintos procesos de pasteado ensayados en el presente trabajo. De la aplicación de la ecuación A.1. obtenemos que el número de ensayos a realizar en cada diseño, considerando que el punto central se va a realizar por duplicado, es de dieciséis.

Para facilitar la comparación directa de los coeficientes y observar mejor los efectos que las variables independientes tienen de forma individualizada sobre las variables del proceso, se realiza la normalización entre -1 y $+1$ de dichas variables independientes. La normalización de la variable independiente también mejora la estimación de los coeficientes de regresión, reduciendo las interrelaciones entre los términos lineales y cuadráticos (Montgomery, 1991)

Esta normalización para una determinada variable independiente X_i se efectúa mediante la aplicación de la ecuación:

$$X_{ni} = 2 \frac{X_i - \bar{X}_i}{X_{i \max} - X_{i \min}} \quad \text{Ecuación A.2}$$

Donde: X_{ni} es el valor normalizado de la variable independiente i ; X_i es el valor absoluto de la variable independiente i , \bar{X}_i es el valor medio de dicha variable y $X_{i \max}$ y $X_{i \min}$ sus valores máximos y mínimos.

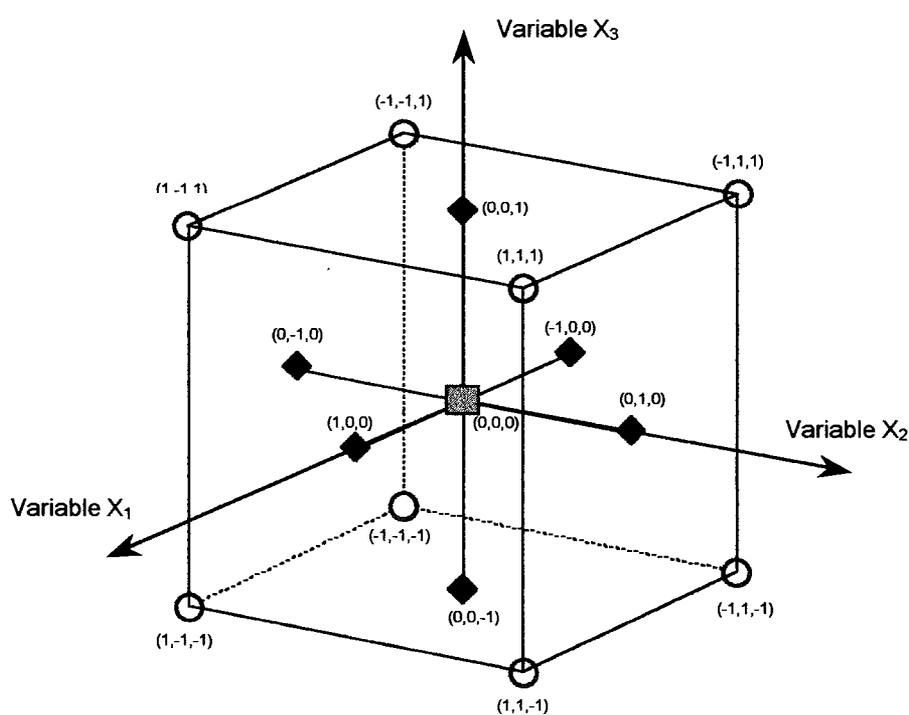
En los ensayos a realizar dentro de nuestro diseño factorial de composición central los valores normalizados que presentaran cada una de las variables independientes serán: $+1$ para el nivel superior, -1 para el inferior y 0 para el central. En la tabla A.1 aparecen los valores normalizados para de cada uno de los ensayos a realizar en los procesos de pasteado estudiados, a la sosa, kraft y con etilenglicol. Las variables X_1 y X_2 , son para todos los procesos, la temperatura y tiempo de operación, respectivamente. X_3 para el caso de los procesos a la sosa y kraft, es la concentración de álcali activo y para el proceso organosolv con etilenglicol, la concentración de éste.

Tabla A.1. Valores de las variables independientes para el diseño experimental elegido

	Variable independiente				Variable independiente		
	X ₁	X ₂	X ₃		X ₁	X ₂	X ₃
Ensayo 1	+1	+1	+1	Ensayo 9	+1	0	0
Ensayo 2	+1	+1	-1	Ensayo 10	-1	0	0
Ensayo 3	+1	-1	+1	Ensayo 11	0	+1	0
Ensayo 4	+1	-1	-1	Ensayo 12	0	-1	0
Ensayo 5	-1	+1	+1	Ensayo 13	0	0	+1
Ensayo 6	-1	+1	-1	Ensayo 14	0	0	-1
Ensayo 7	-1	-1	+1	Ensayo 15	0	0	0
Ensayo 8	-1	-1	-1	Ensayo 16	0	0	0

En la figura A.1 se representa la distribución espacial de los puntos del diseño experimental considerado. En dicha figura se puede observar que los vértices del cubo se corresponden con los 8 puntos del diseño factorial 2^3 (ensayos 1 al 8 en la tabla A.1), en el centro de las caras están situados los 6 puntos axiales (ensayos 9 al 14) y en el centro del cubo está el punto central (ensayos 15 y 16).

Figura A.1. Distribución espacial de los valores de las variables independientes para el diseño experimental elegido



Los resultados experimentales obtenidos en los 16 ensayos propuestos en el diseño experimental se ajustan a un modelo polinómico de segundo orden. En este polinomio aparecerán los efectos de las variables independientes, tanto principales, de grado uno y dos, como las interacciones entre dichas variables.

En el presente trabajo los datos experimentales se ajustan a un modelo polinómico de segundo orden del tipo:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 c_i X_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^3 d_{ij} X_i X_j \quad (i < j) \quad (\text{Ec. A.3})$$

Donde: **Y** es la variable dependiente estudiada (rendimiento, α -celulosa, lignina, blancura...), **X_i** las variables independientes y los coeficientes **a₀**, **b_i**, **c_i** y **d_{ij}** son constantes, en principio desconocidas, que se calculan por análisis de regresión múltiple de los datos experimentales por el método de los mínimos cuadrados.

Para cada una de las variables estudiadas tendríamos, por tanto, un polinomio compuesto por diez términos, que para el caso concreto del diseño experimental elegido con las variables independientes ya descritas anteriormente sería:

$$Y = a + bX_T + cX_t + dX_C + eX_T^2 + fX_t^2 + gX_C^2 + hX_T X_t + iX_T X_C + jX_t X_C$$

(Ec.A.4)

Donde **X_T** es el valor normalizado de la temperatura, **X_t** el valor normalizado del tiempo de operación y **X_C** el valor normalizado de la concentración, bien de álcali activo, para los procesos a la sosa y kraft, o de disolvente para el proceso organosolv con etilenglicol.

La ecuación A.4 puede simplificarse excluyéndose aquellos términos que se han considerado no significativos. La selección de los términos estadísticamente significativos se realiza con el doble criterio de poseer un valor F (de Snedecor) mayor de 5 y un nivel de significación "p" asociado al test t-Student menor de 0,05.

Como criterios globales de bondad del modelo se estudian los valores del coeficiente de determinación (R^2), identificado también como coeficiente de correlación (r) al cuadrado, (Hair et al, 1999) y del valor F de Snedecor total del modelo.

El valor F nos indica, con un intervalo de confianza del 95%, si la expresión obtenida resulta adecuada para simular los resultados experimentales.

El coeficiente R^2 nos determina, mediante el análisis de los residuos, la “fuerza” del modelo, es decir que porcentaje de la variación de la variable dependiente esta motivada por la variación de las variables independientes. Así un $R^2 = 0,90$ nos indica que el 90% de la variable dependiente se explica con la variable independiente.

Para hallar el valor R^2 hay que considerar que en el análisis de regresión múltiple por mínimos cuadrados se determinan los valores de los coeficientes que minimicen la suma de los cuadrados de los residuos (diferencia entre el valor experimental y el calculado por el modelo). La suma de cuadrados de las desviaciones totales (SC_{total}) se descompone en las sumas de los cuadrados de la regresión ($SC_{regresión}$) y de los residuos o errores ($SC_{residuos}$):

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{Ec. A.5})$$

Donde:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = SC_{total} \quad y_i = \text{valor de las observaciones individuales}$$

$$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 = SC_{regresión} \quad \bar{y} = \text{media de las observaciones}$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = SC_{residuos} \quad \hat{y}_i = \text{valor previsto para la observación}$$

La SC_{total} representa la suma de los cuadrados de las diferencias entre cada uno de las observaciones o valores de los ensayos y la media de éstas; la $SC_{regresión}$ es la diferencia entre los valores predichos por el modelo y la media de los valores observados y por último la $SC_{residuos}$ expresa la diferencia entre cada observación y el valor predicho por el modelo. El valor R^2 se determina a partir de los anteriores:

$$R^2 = \frac{SC_{regresion}}{SC_{total}} \quad (\text{Ec.A.6})$$

Si representamos los valores observados frente a los predichos por el modelo se demostrará gráficamente la bondad del ajuste de los datos. Cuanto más cercanos a la diagonal se sitúen los puntos obtenidos en dicha representación menor valor tendrá

la suma de los cuadrados de los residuos y más cercano será el valor de R^2 al 1. La diagonal representa el error cero ($R^2=1$), es decir la variación residual es nula siendo iguales los valores observados a los predichos por el modelo.

Para un mayor detalle del análisis estadístico realizado a partir de los datos del diseño experimental se puede consultar la siguiente bibliografía: Hair *et al.*, 1999; Uriel, 1995; Ardanuy y Martín, 1993.

El análisis de las regresiones múltiples de las diferentes propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel estudiadas, tendentes a establecer los modelos matemáticos que predigan las variaciones de dichas propiedades en función de los valores que presenten las variables independientes, se realiza, para cada uno de los procesos de pasteado, a la sosa, kraft y etilenglicol dentro de los apartados V.2, V.3 y V.4, respectivamente.

Anexo2: ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.

Tablas

III.1.1. Países con mayor producción de papel y cartón (Años 1996 y 2000).....	13
III.1.2. Países con mayor producción de pasta celulósica para la elaboración de papel y cartón (Años 1996 y 2000)	17
III.1.3. Producción mundial de pasta celulósica por tipos.....	18
III.1.4. Producción, consumo, exportación e importación en España de pasta celulósica por tipos.....	19
III.2.1. Consumo de madera para pasta celulósica en España	27
III.2.2. Producción de pasta celulósica a partir de fibras no leñosas y su porcentaje respecto al total de producción de pasta	29
III.2.3. Rendimiento medio anual de diversas materias primas para la fabricación de papel.....	31
III.2.4. Dimensiones de las fibras de plantas no leñosas.....	32
III.2.5. Propiedades de la pasta obtenida a partir de paja de trigo mediante proceso a la sosa con antraquinona	34
III.2.6. Propiedades de las pastas y hojas de papel obtenidas mediante procesos organosolv a partir de paja de trigo.....	35
III.2.7. Propiedades de la pasta celulósica obtenida a partir de bagazo mediante proceso a la sosa	37
III.2.8. Resistencia de las pastas de esparto blanqueadas y sin blanquear.....	39
III.2.9. Condiciones de cocción y propiedades de las pastas y hojas de papel obtenidas a partir de residuos de ágave (<i>Agave tequilana</i>)	41
III.2.10. Especies de bambú ensayadas como materia prima para la producción de pasta celulósica	45-46
III.2.11. Propiedades de pastas de kenaf mediante proceso al sulfito alcalino con antraquinona (AS-AQ) y sulfito alcalino con antraquinona y metanol (ASAM)	49
III.2.12. Propiedades de las pastas y hojas de papel obtenidas a partir de diversas plantas (Switchgrass, Big bluestem, Cordgrass y Sanreed) mediante proceso kraft	50

III.2.13. Propiedades de pastas de <i>Phalaris arundinacea</i> obtenidas mediante proceso a la sosa con antraquinona	51
III.2.14. Propiedades de diferentes pastas y hojas de papel de hierba elefante obtenidas mediante diversos procesos de pasteado	52
III.2.15. Propiedades de pastas de Cardo (<i>Cynara cardunculus</i> L.) realizadas mediante proceso al sulfato	54
III.2.16. Resultados de pastas kraft y de las hojas de papel de <i>Arundo donax</i> L.....	55
III.2.17. Referencias de las especies no madereras ensayadas y/o utilizadas para la fabricación de pasta	56 a 58
III.3.1. Disolventes orgánicos y materias primas ensayados en procesos organosolv	67
V.1.1. Datos de producción de leña de quercíneas por provincias en Andalucía.....	114
V.1.2 Superficies de quercíneas y encinar en Andalucía.....	115
V.1.3 Producción potencial de leña de encina.....	116
V.1.4 Medidas de la corteza en la materia prima utilizada.....	120
V.1.5 Resultados de las características químicas de la madera procedente de podas de encina.....	122
V.1.6 Resultados de las características químicas de la madera de diferentes especies.....	123
V.1.7 Resultados de las características químicas de diferentes residuos agrícolas.....	123
V.1.8 Análisis estadístico de los valores de longitud de fibra de madera de poda de encina	125
V.2.1 Condiciones de operación del proceso a la sosa con antraquinona con madera de podas de encina	129
V.2.2 Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso a la sosa con antraquinona de madera de podas de encina	130-131

V.2.3	Características físicas de las hojas de papel y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso a la sosa con antraquinona de madera de podas de encina	132
V.2.4	Modelos polinómicos para las variables dependientes del proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera de podas de encina	134
V.2.5	Influencias relativas de las variables independientes del proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera procedente de podas de encina	139
V.2.6	Rangos de las variables independientes para las distintas situaciones propuestas	153
V.2.7	Valores de las variables dependientes para las distintas situaciones propuestas.....	154
V.3.1	Condiciones de operación del proceso kraft con madera de podas de encina	157
V.3.2	Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso kraft de madera de podas de encina.....	158-159
V.3.3	Características físicas de las hojas de papel y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso kraft con madera de podas de encina	160
V.3.4	Modelos polinómicos para las variables dependientes del proceso de pasteado kraft con madera de podas de encina.....	162
V.3.5	Influencias relativas de las variables independientes del proceso de pasteado kraft de madera procedente de podas de encina.....	166
V.3.6	Rangos de valores de las variables independientes para las distintas situaciones propuestas	180
V.3.7	Valores de las variables dependientes para las distintas situaciones propuestas.....	181
V.4.1	Condiciones de operación del proceso organosolv con etilenglicol de madera de podas de encina.....	185

V.4.2	Propiedades de las pastas celulósicas y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso organosolv con etilenglicol de madera de podas de encina.....	186-187
V.4.3	Características físicas de las hojas de papel y condiciones de operación según el diseño experimental propuesto para el proceso organosolv con etilenglicol con madera de podas de encina.....	188
V.4.4	Modelos polinómicos para las variables dependientes del proceso de pasteado organosolv con etilenglicol de madera de podas de encina.....	190
V.4.5	Influencias relativas de las variables independientes del proceso de pasteado organosolv (etilenglicol) de madera de podas de encina	193
V.4.6	Rangos de valores de las variables independientes para las distintas situaciones propuestas	208
V.4.7	Valores de las variables dependientes para las distintas situaciones propuestas.....	209
V.5.1.	Valores óptimos de las propiedades de las pastas y de las hojas de papel en los procesos de pasteado ensayados.....	211
V.6.1.	Condiciones de operación utilizadas en el blanqueo.....	214
V.6.2.	Resultados en el blanqueo de las pastas de podas de encina obtenidas con sosa con la secuencia A ₁ O _p A ₂ ZRP	215
V.6.3.	Resultados en el blanqueo de las pastas de podas de encina obtenidas por el proceso kraft con la secuencia A1OpA2ZRP	218
A.1.	Valores de las variables independientes para el diseño experimental elegido.....	223

Figuras

III.1.1. Países con mayor consumo per cápita de papel y cartón (Año 1999).....	14
III.1.2. Distribución del consumo per cápita por tipos de papel (en kg/habitante).....	15
III.1.3. Distribución por países de las importaciones y exportaciones de pasta celulósica realizadas por España en el año 2.000.....	21
III.3.1. Operaciones del proceso de fabricación de pasta celulósica y papel.....	60
III.3.2. Flujo de las operaciones en el proceso kraft.....	64
IV.1.1. Caracterización de la materia prima.....	81
IV.1.2. Madera procedente de poda de encina una vez descortezada.....	82
IV.1.3. Astilladora semindustrial utilizada para el astillado de la madera de encina.....	83
IV.1.4. Molino de martillos utilizado para la preparación de la muestra de materia prima.....	84
IV.2.1. Digestor utilizado para la obtención de pastas.....	92
IV.2.2. Secuencia de operaciones posteriores a la cocción.....	93
IV.2.3. Desintegrador de materiales cocidos. Vista exterior e interior.....	94
IV.2.4. Refinador Sprout - Waldron. Vista externa y detalle del disco refinador.....	94
IV.2.5. Separador de fibras e incocidos.....	96
IV.2.6. Separador de fibras y agua.....	96
IV.2.7. Centrífuga utilizada en el secado de pastas.....	97
IV.2.8. Secado final a temperatura ambiente.....	97
IV.2.9. Shopper-Riegler para la determinación del grado de refinado.....	101
IV.3.1. Desintegrador de pastas celulósicas.....	103
IV.3.2. Formador de hojas.....	103
IV.3.3. Prensa utilizada para la formación de hojas de papel.....	104
IV.4.1. Reactor para blanqueo con oxígeno.....	110
IV.4.2. Instalación para blanqueo de pastas con ozono.....	110

V.1.1.	Evolución de la producción de leñas de podas de encina en Andalucía.....	116
V.1.2.	Fibras de madera de residuos de poda de encina	125
V.1.3.	Distribución de longitudes de fibra para la madera de podas de encina	126
V.1.4.	Longitudes de fibra de diferentes materias primas.....	127
V.2.1.	Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de madera con podas de encina.....	135 a 137
V.2.2.a	Superficies de respuesta de las propiedades de las pastas	
V.2.18	celulósicas y hojas de papel en el proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de residuos de poda de encina	141 a 149
V.3.1.	Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado kraft de madera con podas de encina.....	163 a 165
V.3.2.a	Superficies de respuesta de las propiedades de las pastas	
V.3.18	celulósicas y hojas de papel en el proceso de pasteado kraft de residuos de poda de encina.....	168 a 176
V.4.1.	Variación de las variables dependientes en función de las variables independientes normalizadas en el proceso de pasteado organosolv (etilenglicol) de madera con podas de encina.....	191 a 193
V.4.2.a	Superficies de respuesta de las propiedades de las pastas	
V.4.18	celulósicas y hojas de papel en el proceso de pasteado a la sosa con antraquinona de residuos de poda de encina	196 a 204
V.6.1.	Variación del índice Número kappa/viscosidad a lo largo de la secuencia de blanqueo de pastas celulósicas a la sosa de madera de podas de encina.....	217
V.6.2.	Variación del índice Número kappa/viscosidad a lo largo de la secuencia de blanqueo de pastas celulósicas kraft de madera de podas de encina	219
A.1.	Distribución espacial de los valores de las variables independientes para el diseño experimental elegido.....	223

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la investigación realizada en el presente trabajo se extraen las siguientes conclusiones:

1. Se estima que la producción potencial de madera procedente de podas de encina en Andalucía es superior a 410.000 toneladas/año. Esta producción es mayoritaria en las provincias de Córdoba y Sevilla donde se concentraría el 70% del total de la producción de toda la Comunidad Andaluza. A medio y largo plazo se prevé que la capacidad de producción se mantenga e incluso sufra moderados aumentos, dado que las superficies de quercíneas se han ido incrementando en los últimos años por efecto de las políticas de reforestación desarrolladas por la Unión Europea.
2. La madera procedente de la poda de encina es una materia prima apta para la fabricación de pastas celulósicas. Del análisis químico de la misma se deduce que el contenido en lignina es más bajo que el de especies leñosas utilizadas en la obtención de pasta y también menor que en los encontrados en madera procedente de las podas de otras especies. Así, los contenidos de lignina presentes en *Pinus pinaster*, *Eucalyptus globulus* y madera de podas de olivo son un 73,0%, 26,4% y 8,0%, respectivamente, superiores a los obtenidos con madera de podas de encina. El contenido en holocelulosa es intermedio entre los de otras especies de coníferas y de frondosas, aunque sus contenidos de α -celulosa sean menores frente a los de las otras especies. *Pinus pinaster* y *Eucalyptus globulus* presentan un contenido del 30,3% y 23,1% mayores que la madera de poda de encina.
3. La longitud media de fibra de la madera procedente de la poda de encina es de 0,97 mm. Esta longitud es del mismo orden que la presentada por madera de frondosas, como el *Eucalyptus globulus*, y de residuos agrícolas tales como las podas de olivo, tallos de algodón y paja de trigo, siendo algo inferior a las presentadas por tallos de sorgo, tallos de girasol y, especialmente a la presentada por *Pinus pinaster*.
4. Para estudiar la influencia que las variables independientes de operación tienen sobre las características de las pastas celulósicas y de las hojas de papel elaboradas en los procesos de cocción ensayados en el presente trabajo, se utiliza un diseño experimental de composición central, ajustándose,

posteriormente, los resultados experimentales obtenidos a modelos polinómicos de segundo orden para cada una de las propiedades estudiadas. Mediante el análisis de las superficies de respuesta correspondientes a estos modelos pueden determinarse los valores óptimos de las propiedades de las pastas y de las hojas de papel, así como los rangos de las variables de operación donde obtener la mayor calidad para las mismas.

5. Aplicando un proceso de pasteado a la sosa con antraquinona con rangos de temperatura de 135 a 195 °C, tiempo de operación de 0,5 a 1,5 h y concentración de hidróxido sódico de 10 a 20%, y fijando la concentración de antraquinona en todos los ensayos en un 0,05% y la relación líquido / sólido (4:1), se obtienen los siguientes valores óptimos: 56,9% de rendimiento; 3,1% de contenido de lignina; 22,1 de número kappa, 24,3% de blancura; 12,4 kNm/kg de índice de tracción; 0,41 MPam²/kg de índice de estallido y 0,86 Nm²/kg de índice de desgarró. Los valores óptimos de resistencia física de las hojas de papel se obtienen cuando se opera con temperaturas y concentraciones de álcali activo altos (195°C y 20%) y con tiempo de operación intermedio, próximos a 1 h. Las mayores disminuciones de dichos valores óptimos se producen al variar el rango de temperatura, al ser ésta la variable de operación con mayor incidencia en los tres índices de resistencia estudiados, tracción, estallido y desgarró.

Las pastas más fácilmente blanqueables se obtienen con temperaturas cercanas a las más altas dentro del rango considerado, 190°C, tiempos de operación altos (1,5 h) y concentraciones de álcali activo medio-altas, el 18%. En estas condiciones los rendimientos en pasta están cercanos al 37%

6. En el proceso a la sosa con antraquinona se pueden alcanzar ahorros energéticos y de reactivos, de moderados a altos, sin grandes variaciones en las propiedades de resistencia y de blanqueo de las pastas celulósicas. De entre las diversas situaciones de operación ensayadas, se puede destacar aquella en que se minimiza el tiempo de operación sin reducirse las propiedades de resistencia de las hojas de papel más de un 15% del valor óptimo. Bajo dicho supuesto, se consiguen rebajar los tiempos de operación, dentro de los rangos establecidos, en más de un 47%, pasando de 55 a 30 minutos. En estas condiciones se produce una disminución del 14,9% del valor óptimo del índice de tracción y descensos mínimos del 2,4% y el 1,2% en los índices de estallido y desgarró, respectivamente.

Para obtener pastas celulósicas con buenas aptitudes para su blanqueo, se pueden alcanzar ahorros de reactivos de hasta el 20%, sin que ninguna de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel relacionadas con el blanqueo se sitúen por debajo del 25% de su valor óptimo. El número kappa aumenta un 25,0% pasando de 25,1 a 31,4, mientras que las variaciones del resto de propiedades relacionadas con el blanqueo serían menores: el contenido de lignina aumentaría un 12,3% mientras que la blancura y la razón rendimiento /número kappa disminuirían un 9,4% y un 19,4, respectivamente.

7. Los valores óptimos más relevantes de las pastas celulósicas obtenidas mediante proceso kraft a partir de madera de podas de encina operando con un rango de temperatura de 135 a 195 °C, tiempo de operación de 0,5 a 1,5 h y concentración de álcali activo de 10 a 20%, y una sulfidez fija del 25% y relación líquido/sólido 4:1 en todos los ensayos han sido los siguientes: 50,5% de rendimiento; 2,0% de contenido de lignina; 15,6 de número kappa; 24,8% de blancura; 16,3 kNm/kg de índice de tracción; 0,55 MPam²/kg de índice de estallido y 1,04 Nm²/kg de índice de desgarró. La variable de operación que, en conjunto, tiene una mayor incidencia sobre la calidad de las pastas celulósicas y de las hojas de papel es la temperatura de operación, seguida de la concentración de álcali activo y del tiempo de operación.
8. Los valores óptimos de resistencia física de las hojas de papel obtenidas mediante proceso kraft se consiguen operando con temperatura y concentración de álcali activo altas, 195 °C y 20%, dentro de los rangos de operación establecidos, y con tiempos de operación intermedios, 1 hora. Para obtener pastas con buenas propiedades para ser blanqueadas conviene operar nuevamente con concentraciones de álcali activo altas y tiempos intermedios, siendo, en este caso más conveniente trabajar con temperaturas algo más bajas de las máximas, 185°C. Con estas condiciones se obtienen unos rendimientos en pasta del 36%.

Se pueden disminuir costes en el proceso de pasteado kraft, sin que se produzcan variaciones importantes en la calidad de las pastas. Así, se puede, de forma conjunta, reducir el tiempo de operación en un 55% y la concentración de álcali activo en un 5% sin que ninguna de las propiedades de resistencia físicas de las hojas de papel disminuya más de un 15% de su valor óptimo: el índice de desgarró se ajustaría al límite máximo del 15,0%, mientras que los índices de

tracción y desgarró disminuyen en menor cantidad, un 8,7% y un 11,5%, respectivamente.

9. El valor del pH de las lejías residuales obtenidas en los procesos alcalinos, a la sosa y kraft, permite garantizar que durante todo el proceso se mantiene la alcalinidad, no existiendo déficit de reactivos que impidan que la deslignificación pueda llevarse a cabo, caso de ser necesario, durante todo el tiempo de operación.
10. En el proceso de pasteado con etilenglicol se han obtenido, entre otros, los siguientes valores óptimos de las pastas celulósicas y de las hojas de papel: 75,6% de rendimiento en pasta; 15,0% de contenido de lignina; 25,3 de número kappa; 19,0% de blancura; 9,5 kNm/kg de índice de tracción; 0,33 MPam²/kg de índice de estallido y 0,89 Nm²/kg de índice de desgarró. Los valores obtenidos en el número kappa y la blancura, así como los altos contenidos de lignina, indican la baja aptitud de estas pastas para ser sometidas a blanqueo. En cuanto a las propiedades de resistencia física de las hojas, los mejores valores son obtenidos, dentro del rango de operación considerado, con temperaturas medias, 190 °C, concentración de etilenglicol medio-alta, 55%, y tiempo de operación alto, 1,5 horas. La temperatura es la variable cuya variación tiene mayor incidencia en la calidad de las pastas celulósicas.

Si permitimos que los valores de las propiedades de resistencia de las hojas de papel disminuyan hasta un máximo del 15% se pueden obtener ahorros en el proceso, bien disminuyendo el tiempo de operación o la concentración de etilenglicol. En el caso del tiempo de operación, éste se puede minimizar hasta en un 66,7%, pasando de 90 a 30 minutos. Si se prefiere reducir la cantidad de disolvente, se puede operar con concentraciones de etilenglicol del 47% lo que supone un ahorro del 16,0%.

11. De los tres métodos de obtención ensayados para la obtención de pasta celulósica a partir de madera de podas de encina, el proceso kraft es con el que se obtienen pastas de mayor calidad, tanto por sus mejores propiedades de resistencia física como por su mejor aptitud para el blanqueo. También presenta los mayores valores de viscosidad, aunque en este caso los valores de las pastas a la sosa se encuentran muy próximos. Por el contrario, el proceso con etilenglicol es el que da pastas de menor calidad, sin embargo, con el mismo se obtienen unos rendimientos mayores que los conseguidos mediante los procesos

alcalinos. El proceso a la sosa presenta unos valores intermedios entre los obtenidos en los métodos kraft y etilenglicol.

12. En los ensayos de blanqueo mediante la secuencia $A_1O_pA_2ZRP$ realizados en pastas obtenidas mediante proceso a la sosa con antraquinona, se consiguen, respecto a la pasta sin blanquear, disminuciones máximas del número kappa del 85,6% y aumentos de la blancura del 44,1%, llegándose a valores de 3,4 y 83,8%, respectivamente. En el caso de pastas blanqueadas kraft se obtienen unos valores óptimos de 4,1 en el número kappa y de 74,4% en la blancura, con decrementos máximos, referidos a la pasta cruda, del 84,9% en el primer caso e incrementos del 52,8% en el segundo.

VII. CONSIDERACIONES

VII. CONSIDERACIONES ACERCA DE LA CONTINUIDAD DEL ESTUDIO

En este apartado se exponen algunas consideraciones y propuestas de continuidad del trabajo expuesto en la presente Memoria. Entendemos que el desarrollo de las mismas puede ser de interés como ampliación del estudio de aplicación de la madera de podas de encina en la obtención de pasta celulósica.

PRIMERO

Pese a que de entre los ensayos realizados los peores resultados corresponden a las pastas obtenidas por proceso organosolv con etilenglicol, las ventajas medioambientales que supone la fabricación de pasta celulósica y papel mediante métodos menos contaminantes justifican la extensión del estudio de procesos organosolv a otros disolventes y catalizadores.

SEGUNDO

El refinado de las pastas aumenta considerablemente los valores de las características físicas de las hojas de papel. Sería, por tanto, interesante realizar mediante el empleo de un refinador de laboratorio adecuado, un detallado estudio del refinado de las pastas obtenidas en los distintos procesos de pasteado ensayados, y evaluar así algunas de las propiedades de las pastas celulósicas y de las hojas de papel, muy especialmente en lo que respecta a las resistencias mecánicas de estas últimas.

TERCERO

Se propone asimismo, profundizar en el estudio de blanqueo abarcando todas las pastas obtenidas en los diferentes ensayos y aplicar también otras secuencias de blanqueo TCF analizando la influencia de las variables de operación sobre las características de las pastas blanqueadas y de las hojas de papel obtenidas a partir de las mismas.

CUARTO

Completar la caracterización de las lejías residuales, estudiando la recuperación de reactivos químicos, depuración de los vertidos residuales y minimización de los posibles efectos contaminantes y/o indeseables de los mismos.

QUINTO

Obtener papel a partir de mezclas de pastas celulósicas obtenidas a partir de residuos de poda de encina con las de otros materiales madereros y/o no madereros. Sería interesante el estudio de mezclas en diversas proporciones con especies de fibra larga (coníferas o no leñosas como kenaf o alguna especie de bambú) buscando la mejora de las propiedades mecánicas de resistencia de las hojas de papel.

SEXTO

Realizar un estudio económico orientativo de los distintos procesos de pasteado de podas de encina considerados, comparando en el mismo los costes, tanto de adquisición y transporte de la materia prima como los propios de una planta de obtención de pasta celulósica (almacenamiento, amortizaciones, instalaciones, reactivos, depuración de vertidos, etc.) con los posible ingresos, función, a su vez, de la calidad y propiedades de la pasta y/o papel que puedan obtenerse.

VIII.BIBLIOGRAFÍA

- Abdulkarim, L.A., Rab, A. (1995). An optimization approach for the oxygen bleaching of kraft wheat straw cellulose. *Tappi Journal*, 78 (1): 83-39.
- Agarwal, S.B., Genco, J.M., Cole, B.J.W., Miller, W. (1999). Kinetic of oxygen delignification. *Journal Pulp and Paper Science*, 25 (10): 361-366.
- Akhtaruzzaman, A.F.M. (1988). Economics of neutral sulphite anthraquinone pulping of jute. *Bano Biggyan Patrika*, 17 (1-2): 26-30.
- Akhtaruzzaman, A.F.M. (1997). Means to increase pulp production and an alternative raw material for pulping. *Bangladesh Journal of Forest Science*, 26 (2): 8-12.
- Alexopoulou, E., Christou, M., Markidis, M y Chatziathanassiou, A. (2000). Growth and yields ok kenaf varieties in central Greece. *Industrial Crops and Products*, 11: 163-172.
- Alfaro, A., García, M.M., Eugenio, M.E., Díaz, M.J. y López, F. (2002). Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* (L.F.) var. *palmensis* (Christ)) as raw material for pulp and papermaking. IX Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Barcelona (España).
- Allen, C.J., Mackay, M.J., Aylward, J.H. y Campbell, J.A. (1997). Opportunities for value adding in the sugar industry bagasse utilization. *Agricultural Science*, 10 (1): 37-40.
- Allison, R.W., Clark, T.A. (1994). Effect of enzyme pretreatment on ozone bleaching. *Tappi Journal*, 77 (7): 127-134.
- Allison, R.W., McGrouther, K.G. (1995). Improved oxygen delignification with interstage peroxymonosulfuric acid treatment. *Tappi Journal*, 78 (10): 124-132.
- Allison, R.W., McGrouther, K.G., Ellis, M.J. (1997). Optimizing the effects interstage peroxymonosulphate treatment on 2-stage oxygen delignification. *Journal Pulp and Paper Science*, 23 (9): 433-438.
- Alonso, L. (1976). Análisis químico de la madera de diferentes especies forestales. Comunicación INIA. Serie: Tecnología Agraria, Madrid.
- Amaducci, S., Amaducci, M.T., Benati, R. y Venturi, G. (2000). Crop yield and quality parameters of four annual fibre crops (hemp, kenaf, maize and sorghum) in the North of Italy. *Industrial Crops and Products*, 11: 179-186.
- Antongiovanni M. y Sargentini C. (1991). Variability in chemical composition of straws. En: *Mediterranean forages and by products*. CIHEAM: 49-53.
- Antunes, A., Amaral, A. y Belgacem, J.M. (2000). *Cynara cardunculus* L.: chemical composition and soda-anthraquinone cooking. *Industrial Crops and Products*, 12: 85-91.

- Aorigele y Sano, Y. (1997). Fractionation and utilization of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) components for conversion of biomass II. Alkaline oxygen pulping of bast fibers with epidermis. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 43 (2): 171-177.
- Aravamuthan, R., Chen, W., Zargarian, K. y April, G. (1989). Chemicals from wood: prehydrolysis organosolv methods. *Biomass*, 20 (3-4): 263-276.
- Aravnovsky, S.I. y Gortner, R.A. (1936). The cooking process. Pulping wood with alcohols and other organic reagents. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28 (11): 1270-1276.
- Ardanuy, R. y Martín, Q. (1993). *Estadística para Ingenieros*. Editorial Hespérides.
- Aspapel. (2001). *Informe Estadístico 2000*. Ed. Asociación Nacional de Fabricantes de Pasta, Papel y Cartón. Madrid.
- Astals, F. (1988). Naturaleza, efectos y medida del refinado. En: *Últimos avances de la tecnología del refinado*. Servicio de Publicaciones de la E.T.S.I.I. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.
- Atchison, J.E. (1989). Producing pulp and paper from sugarcane bagasse. A worldwide perspective. *Sugar y Azúcar*, 84 (9): 89-92.
- Atchison, J.E. y McGovern, J.N. (1993). History of paper and the importance of non-wood plant fibres. En *Paper and paper manufacture*. Vol. 3. Secondary fibres and non-wood pulping, p. 3-4. Tappi press. Atlanta. Estados Unidos.
- Azzini, A. (1976). Influence of dimensions of chips of *Bambusa vulgaris* Schrad on the yield, rejects percentage, kappa number, and brightness of pulp obtained by the sulphate process. *Papel*, 37: 125-137.
- Azzini, A. y Gondim-Tomaz, R.M.A. (1996). Starch extraction from bamboo chips treated with diluted sodium hydroxide solution. *Rev. Bragantia*, 55 (2): 215-219.
- Baeza, J., Urizar, S., Erismann, N.D., Freer, J., Schmidt, E. y Duran, N. (1991). Organosolv pulping: formic acid delignification of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus grandis*. *Bioresource Technology*, 37 (1): 1-6.
- Bakshi, B.K. (1968). Decay in flowered Bamboo and its effect on pulp. *Indian Pulp and Paper*, 22 (9): 503-506.
- Banthia, K.M., Misra, N.D., Rao, A.V. y Rao, G.M. (1972). Some studies on high yield pulping of Bamboo. Part III. *Indian Pulp and Paper*, 27 (1-2): 16-25.
- Barbadillo, P., Tagle, J.L. y Rodríguez, J. (1967). Pastas al sulfato a partir de "*Quercus ilex*" (Encina). *Anales del Instituto Forestal de Investigaciones Forestales*, 1967: 107-123.

- Barrichelo, L.E.G. y Foelkel, C.E.B. (1975). Production of sulphate pulp from mixtures of wood of *Eucalyptus saligna* with small proportions of chips of *Bambusa vulgaris* var. *vittata*. IPEF, 10: 93-99.
- Belayachi, L. y Delmas, M. (1995). Sweet Sorghum: a quality raw material for the manufacturing of chemical paper pulp. Biomass and Bioenergy, 8 (6): 411-417.
- Belayachi, L. y Delmas, M. (1997). Sweet sorghum bagasse: A raw material for the production of chemical paper pulp. Effect of depithing. Industrial Crops and Products, 6 (3-4): 229-232.
- Benar, P. y Schuchardt, V. (1994). Eucalyptus acetosolv pulping. Optimization of the cooking conditions and characterization of the pulp and lignin. Cellulose Chemistry and Technology, 28 (4): 435-444.
- Benjelloun-Mlayah, B., De Lopez, S. y Delmas, M. (1997). Oil paper pulp from *Cynara cardunculus*: preliminary results. Industrial Crops and Products, 6: 233-236.
- Bhola, P.P. (1976). Pulping studies of Hill Jati Bamboo (*Bambusa tulda*). Indian Forester, 102 (4): 242-246.
- Bhownick, K. (1988). Kraft pulping of unretted whole jute plant. Bano Biggyan Patrika, 17 (1-2): 8-14.
- Bokstrom, M. y Tuomi, A. (2001). Interest in applying ozone growing. Paperi ja Puu-Paper and Timber, 83 (2): 124-127.
- Borkowski, J.J (1995). Spherical prediction-variance proprieties of central composite and Box-Behnken designs. Technometrics, 37 (4): 399-411.
- Botello, J.I. Gilarranz, M.A., Rodríguez, F. y Oliet, M. Preliminary study on product distribution in alcohol pulping of *Eucalyptus globulus*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 74: 141-148 (1999).
- Bouchard, J., Nugent, H.M., Berry, R.M. (1995a). The role of water and hydrogen-ion concentration in ozone bleaching of kraft pulp at medium consistency. Tappi Journal, 78 (1): 74-82.
- Bouchard, J., Nugent, H.M., Berry, R.M. (1995b). A comparison between acid treatment and chelation prior hydrogen-peroxide bleaching of kraft pulps. Journal Pulp and Paper Science, 21 (6): 203-208.
- Bowers, H. y April G.C. (1977). Aqueous n-butanol delignification of southern yellow pine. Tappi Journal, 60 (8): 102-104.
- Box, G.E., Hunter W.G. y Hunter J.S. (1993). Estadística para investigadores. Editorial Reverté. Barcelona.

- Bryant, P.S. y Edwards, L.L. (1996). Cation-exchange of metals on kraft pulp. *Journal Pulp and Paper Science*, 22 (1): 37-42.
- Bryce, J.R. (1990). Producción de pulpa alcalina. En: *Pulpa y Papel*. Noriega-Limusa. México.
- Buchert, J., Salminen, J., Siikaaho, M. y Ranua, M. (1993). The role of *Trichoderma reesei* xylanase and mannanase in the treatment of softwood kraft pulp prior to bleaching. *Holzforschung*, 47 (6): 473-478.
- Bucholtz, M. y Jordan, R.K. (1983). Formic acid woodpulping could yield valuable chemical products. *Pulp and Paper* 57 (9): 102-104.
- Bustamante, I. (1974). El genero *Quercus*, materia prima para pasta de celulosa. *Anales INIA; Serv. Recursos Naturales*, 1974 (1): 201-225.
- Byrd, M.V., Gratzl, J.S. y Singh, R.P. (1992). Delignification and bleaching of paper pulps. *Ozone Cience and Engineering*, 18 (6): 549-566.
- Cañellas, I. (1991). Evaluación de la producción silvopastoral de una dehesa extremeña: pasto, bellota y biomasa de las ramas podadas. En: *Actas XXI Reunión Científica de la Sociedad Española para el estudio de los Pastos*: 234-240. Murcia
- Cappelletto, P., Mongardini, F., Barberi, B., Sannibale, M., Brizzi, M. y Pignatelli, V. (2000). Papermaking pulps from the fibrous fraction of *Miscanthus x Giganteus*. *Industrial Crops and Products*, 11 (2-3): 205-210.
- Casey, J.P. (1990). *Pulpa y Papel*. Ed. Limusa. México.
- Chen, S.C., Lin, S.J. y Lin, S.C. (1973). Semichemical pulping of Taiwan Bamboos. *Cooperative Bulletin. Taiwan Forestry Research Institute*, 21: 16 pp.
- Chen, S.C., Lin, S.J. y Lin, S.C. (1974). The multistage digestion of Taiwan Bamboo for pulping. *Bulletin of Taiwan Forestry Research Institute*, 242: 18 pp.
- Chen, J.Y., Shimizu, Y. y Takai, M. (1995). Effect of kraft cooking conditions on the efficiency of oxygen delignification 1. The structural characteristics of kraft and residual lignins. *Mokuzai Gakkaishi*, 41 (8): 758-766.
- Chirat, C. y Lachenal, D. (1994). Effect of ozone on pulp components. Application to bleaching of kraft pulps. *Holzforschung*, 48 (5): 133-139.
- Chirat, C., Viardin, M.T., Lachenal, D. (1994). Use of a reducing stage to avoid degradation os softwood kraft pulp after ozone bleaching. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 76 (6-7): 417-422.

- Chirat, C. y Lachenal, D. (1995). Minimizing pulp degradation during totally chlorine free bleaching sequences inducing an ozone stage. *Journal Pulp and Paper Science*, 21 (9): 316-321.
- Ciaramello, D. y Azzini, A. (1971). Bamboo as a raw material for paper. *Papel*, 32: 33-40.
- Clarke, C.R.E. (1999). Prospects for producing more pulp fibre per hectare in South Africa. *Southern African Forestry Journal*, 185: 50-56.
- Cochaux, A., Crolet, J., Daveni, A. y Robert, A. (1995). Use of amines in alkaline pulping. Preparation of cellulose pulps with high tearing strength. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28 (3): 435-444.
- Collin, G. (1981). Fabricación de pastas en continuo: Deslignificación por oxígeno y blanqueo por desplazamiento. En: *Progresos recientes en la fabricación de pastas*. Cátedra de Tecnología Papelera. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.
- Colom, J.F., Torres, A.L. y García, J.A. (1984). Introducción histórica de la fabricación de papel y pastas. Servicio de Publicaciones de la E.T.S.I.I. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.
- Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (2002). Informe de Medio Ambiente en Andalucía, 2001. Sevilla.
- Correia, F., Roy, D.N. y Goel, K. (1998). Pulping of Canadian industrial hemp (*Cannabis sativa* L.). *Pulp and Paper Canada*, 99 (9): 39-41.
- Curvelo, A. A., Alaburda, J. y Botaro, V.R. (1990). Acetosolv pulping of sugar cane bagasse. *Tappi Journal*, 73 (11): 217-220.
- Das, P., Bose, S.K. y Akhtaruzzaman, A.F.M. (1990). Effect of anthraquinone in kraft and soda pulping of bagasse. *Bangladesh Journal of Forest Science*, 19 (1): 19-23.
- De la Rosa, A., Barba, C., Vidal, T., Torres, A.L., García, J.A., Farriol, X. y Colom, F. (2000). Evaluación del *Miscanthus sinensis* para la obtención de pastas celulósicas. Comunicación al Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel. Octubre-2000. Iguazu. Argentina.
- Dence, C.W. y Reeve D.W. (1996). *Pulp bleaching. Principles and practice*. Tappi Press. Atlanta, Georgia.
- Dhawan, R. y Karira, B.G. (1992). Newsprint grade pulp furnishes from plantation *Eucalytus* in admixture with bagasse. *Indian Forester*, 118 (9): 676-679.
- Dhawan, R. y Karira, B.G. (1993). Non-wood raw materials for packaging paper. *Van Vignyan*, 31 (3-4): 76-81.

- Dios-Palomares, R. (1994). Aplicaciones econométricas con Micro-TSP. Ed. Servicio de publicaciones Universidad de Córdoba. Córdoba.
- Dyhr, K. y Sterte, J. (1998). Use of zeolites in hydrogen peroxide bleaching of pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23 (4): 257-262.
- Ekwebelam, S.A. (1990). Rationale for the choice of pines for the production of long fibres for paper manufacture in Nigeria. *Savanna*, 11 (1): 88-94.
- El-Barbary, E.H. (1998). Peroxide bleaching of rice straw and bagasse Egyptian pulps. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 57 (1): 27-30.
- El-Sakhawy, M., Lönnberg, B., Ibrahim A.A. y Fahmy, Y. (1995). Organosolv pulping. 2. Ethanol pulping of cotton stalks. *Cellulose Chemistry and Technology*, 29 (3): 315-329.
- El-Sakhawy, M., Lönnberg, B., Fahmy, Y. e Ibrahim, A.A. (1996). Organosolv pulping. 3. Ethanol pulping of wheat straw. *Cellulose Chemistry and Technology*, 30 (1-2): 161-174.
- ENCE (2000). Informe mediambiental. 55 pp.
- Escolano, J.O., Nicolas, P.M. y Tadena, F.G. (1964). Pulping, bleaching and papermaking experiments on Kauayan-Tinik (*Bambusa blumeana* Schult). Repr. from *Lumberman, Philippines*, 10 (4): 4 pp.
- Estudillo, C.P., Torres, A.S. y Austria, C.O. (1998). Production of abaca mechanical pulp as extender to waste paper for printing and writing paper. *FPRDI Journal*, 24 (1): 11-24.
- Eugenio, M.E. (2001). Blanqueo de pastas celulósicas de residuos de la poda del olivar mediante métodos totalmente libres de cloro. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva.
- Fairbank, M. y Detrick, R. (2000). *Hesperaloe funifera*: an excellent reinforcement fiber for mechanical paper grades. *Tappi Journal*, 83 (11): 66.
- FAO. (1996). Capacidades de pasta y papel. Estudio 1995-2000. FAO. Roma.
- FAO. (1997). Capacidades de pasta y papel. Estudio 1996-2001. FAO. Roma.
- FAO. (1998). Capacidades de pasta y papel. Estudio 1997-2002. FAO. Roma.
- FAO. (1999). Capacidades de pasta y papel. Estudio 1998-2003. FAO. Roma.
- FAO. (2000). Capacidades de pasta y papel. Estudio 1999-2004. FAO. Roma.
- FAO. (2001a). Base de datos estadísticos. FAO. Roma.
- FAO. (2001b). Capacidades de pasta y papel. Estudio 2000-2005. FAO. Roma.

- FAO. (2002). Capacidades de pasta y papel. Estudio 2001-2006. FAO. Roma.
- Feng, Z. y Alen, R. (2001a). Soda-AQ pulping of reed canary grass. *Industrial Crops and Products*, 14: 31-39.
- Feng, Z. y Alen, R. (2001b). Soda-AQ pulping of wheat straw. *Appita Journal*, 54 (2): 217-220.
- Feng, Z., Alen, R. y Pakkanen, H. (2002). Caracterización of black liquors from Soda-AQ pulping of Reed Canary Grass (*Phalaris arundinacea* L.). *Holzforschung*, 56 (3): 298-303.
- Fernández-Rodríguez, N. (1996). Desarrollo de pulpas y papeles de bagazo. *Revista ICIDCA Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 30: 114-129.
- Fox, G., Girouard, P. y Syaukat, Y. (1999). An economic of the financial viability of switchgrass as a raw material for pulp production in eastern Ontario. *Biomass and Bioenergy*, 16: 1-12.
- Ganapathy, P.M. (1997). Asia -Pacific forestry sector outlook study: sources of non wood fibre for paper, board and panels production: status, trends and prospects for India. FAO. Roma.
- García, J.A. (1986). Fibras papeleras de origen natural. Servicio de Publicaciones de la E.T.S.I.I. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.
- García, J.A. y Vidal, T. (1984). Blanqueo de pastas en la industria papelera. Servicio de Publicaciones de la E.T.S.I.I. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.
- Gayoso, G. (1994). Historia del papel en España. Servicio de Publicaciones Diputación Provincial de Lugo.
- Glasl, E.C. y Bematec, S.A. (1988). Teorías actuales en la tecnología del refinado. Aplicaciones y resultados en las papeleras. En: Últimos avances de la tecnología del refinado. Servicio de Publicaciones de la E.T.S.I.I. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.
- Goel, K., Radiotis, T; Eisner, R; Sherson G. y Li, J. (2000). Switchgrass: a potential pulp fibre source. *Pulp and Paper Canada*, 101 (6): 41-45.
- Gómez, A. y Valverde, J. (2002). Estudio de la cuantificación de biomasa en podas de encinares, T.M. de Calañas (Huelva). Proyecto Fin de Carrera. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Huelva.
- Gominho, J., Fernández, J., y Pereira, H. (2001). *Cynara cardunculus* L.- a new fibre crop for pulp and paper production. *Industrial Crops and Products*, 13: 1-10.

- Granfeldt, T., Danielsson O., Norden, S. y Ryrberg, K.G. (1988). Towards effluent-free production of bagasse and eucalyptus pulps for newsprint. *Tappi Journal.*, 71 (11): 54-59.
- Guha, S.R.D., Dhoundiyal, S.N. y Mathur, G.M. (1975). Sulphate pulping of Giant Bamboo (*Dendrocalamus giganteus*). *Indian Forester*, 101 (5): 296-300.
- Guha, S.R.D. y Chandra, A. (1979). Studies on the decay of bamboo (*Dendrocalamus strictus*) during outside storage. *Indian Forester*, 105 (4): 293-300.
- Guha, S.R.D., Bahadur, O. y Mathur, G.M. (1980). Production of kraft paper from bamboo (*Melocanna baccifera*). *Indian Forester*, 106 (8): 578-582.
- Guha, S.R.D., Sirmokadan, N.N., Goudar, T.R. y Rohini, D. (1987). Pulping rice straw by pollution free organosolv process. *IPPTA*, 24 (1): 24-26.
- Haas, G.G. y Lang, C.J. (1974). Delignification with ketones and ammonia. *Tappi Journal*, 57 (5): 127-130.
- Hair, J.F, Anderson R.E., Tatham R.L. y Black, W.C. (1999). Análisis multivariante. Prentice Hall Iberia. Madrid.
- Hamberg, M. (1997). Pulpex – a market whose time has arrived. *Pulpex info*, 1 (2-4).
- Hammett, A.L., Youngs, R.L., Sun, X.F. y Chandra, M. (2001). Non-wood fiber as an alternative to wood fiber in China's pulp and paper industry. *Holzforschung*; 55 (2): 219-224.
- Hart, P.W., Brogdon, B.N. y Hsieh, J.S. (1991). Anthraquinone pulping of non-wood species. *Nonwood Plant Fibers. Progress Report*, 21: 183-191.
- Hashem, M.E. y Abou-Yousef, H.E. (1997). Kinetic approach to interpret the delignification of Egyptian bagasse organosolv pulping process. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 56 (3): 168-172.
- Helmy, S.A. y Abou-State, M.A. (1994). Viscose pulps from Egyptian bagasse by alkaline solvent pulping. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28 (1): 29-33.
- Hobbs, G.C. y Abbot, J. (1994a). The role of the hydroxyl radical in peroxide bleaching processes. *Journal Wood Chemistry and Technology*, 14 (2): 195-225.
- Hobbs, G.C. y Abbot, J. (1994b). The effect of aluminium on the two-stage peroxide bleaching of *Eucalyptus regnans* Stone groundwood pulp. *Journal Pulp Paper Science*, 20 (2): 50-54.
- Huisman, W., Venturi, P. y Molenaar, J. (1997). Costs of supply chains of *Miscanthus giganteus*. *Industrial Crops and Products*, 6 (3-4). 353-366.

Hunsigi, G. y Ganapathy, K.R. (1991). Nonwood fibres for paper pulp - Sugarcane and some agricultural crops as sources. UAS Technical Series, 42. 159 pp. Bangalore.

Hunsigi, G; Singh, G.B. y Solomon, S. (1995). Bagasse: the future fibre of the tropics and sub-tropics for the pulp and paper industry. En Sugarcane: agroindustrial alternatives: 59-65. Oxford & IBH Publishing Co. Nueva Delhi. India.

Hunt, K. y Lee, C.L. (1995). Dimethyldioxirane (Activated oxygen), a selective bleaching agent for chemical pulps 2. Dimethyldioxirane (T) used as the interstage treatment in an OTO sequence. Journal Pulp and Paper Science, 21 (8): 263-267.

Iglesias, G., Bao, M., Lamas, J. y Vega, A. (1996). Soda pulping of *Miscanthus sinensis*. Effects of operational variables on pulp yield and lignin solubilization. Bioresource Technology, 58 (1): 17-23.

INIA (1975). La utilización de los Quercus como materia prima para la industria de la celulosa. Hoja Técnica del Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias, nº 8. Madrid.

Instituto de Estadística de Andalucía (1997). Anuario Estadístico de Andalucía 1996. Junta de Andalucía. Sevilla.

Instituto de Estadística de Andalucía (1998). Anuario Estadístico de Andalucía 1997. Junta de Andalucía. Sevilla.

Instituto de Estadística de Andalucía (1999). Anuario Estadístico de Andalucía 1998. Junta de Andalucía. Sevilla.

Instituto de Estadística de Andalucía (2000). Anuario Estadístico de Andalucía 1999. Junta de Andalucía. Sevilla.

Instituto de Estadística de Andalucía (2001). Anuario Estadístico de Andalucía 2000. Junta de Andalucía. Sevilla.

Instituto de Estadística de Andalucía (2002). Anuario Estadístico de Andalucía 2001. Junta de Andalucía. Sevilla.

Iñiguez-Covarrubias, G., Diaz-Teres, R., Sanjuan-Duenas, R., Anzaldo-Hernandez, J. y Rowell, R.M. (2001). Utilization of by products from the tequila industry. Part 2: potential value of *Agave tequilana* Weber azul leaves. Bioresource Technology, 77 (2): 101-108.

IPE: Instituto Papelero Español (1987). Aprovechamiento celulósico del cardo. Investigación y Técnica del Papel, 93 (24): 588-606.

Jahan, M.S y Farouqui, F.I. (2000). Pulping of whole jute plant (*Corchorus capsularis*) by sodaamine process. Holzforschung, 54 (6): 625-630.

- Jamaludin, K. y Abd-Jalil, A. (1993). Kraft pulping of *Bambusa vulgaris*. Bamboo information Centre India Bulletin, 3: (1): 7-10.
- Jiménez, L., Pérez, I., Maestre, F. y Ferrer, J.L. (1996). Fabricación de pastas celulósicas a partir de materias primas no madereras utilizando tecnologías menos contaminantes. Investigación y Técnica del Papel, 127 (1): 606-618.
- Jiménez, L. y Maestre, F. (1997). Disolventes orgánicos para la obtención de pastas de celulosa. Revisión bibliográfica. Afinidad 54 (467): 45-50.
- Jiménez, L., Maestre, F., De la Torre, M.J., y Pérez, I. (1997). Organosolv pulping of wheat straw by use of metanol-water mixtures. Tappi Journal, 80 (12): 148-154.
- Jiménez, L., Maestre, F. y Pérez, I. (1999). Use of butanol water mixtures for making wheat straw pulp. Wood Science and Technology, 33 (2): 97-109.
- Jiménez, L., García, J.C., Pérez, I., Ferrer, J.L. y Chica, A. (2001). Influence of the operating conditions in the acetone pulping of wheat straw on the properties of the resulting paper sheets. Bioresource Technology, 79: 23-27.
- Jiménez, L., Pérez, I., García, J.C., Rodríguez, A. y Ferrer, J.L. (2002). Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. Process Biochemistry, 37: 665-672.
- Johansson, A., Aaltonen, O. y Ylinen, P. (1987). Organosolv pulping: methods and pulp properties. Biomass, 13 (1): 45-65.
- Johnson, P. (1999). Industrial hemp: a critical review of claimed potentials for *Cannabis sativa*. Tappi Journal, 82 (7): 113-123.
- Junta de Andalucía (1997). Sistemas agrarios tradicionales de dehesa en las comarcas de la Sierra y los Andévalos de la Provincia de Huelva. Informaciones Técnica, 48/97. Consejería de Agricultura y Pesca. Sevilla. pp. 313.
- Kappel, J., Brauer, P. y Kittel, F.P. (1994). High-consistency ozone bleaching technology. Tappi Journal, 77 (6): 109-116.
- Karim, M.S., Islam, M.A. y Khalid, I.M. (1994). Studies on muli bamboo (*Bambusa baccifera*) pulped by soda process and laboratory evaluation of unbleached and bleached pulps. Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 29 (1): 10-19.
- Khan, M.A., Jahan, S., Ahmed, M., Islam, M.K. y Haque, M. (1995). Pulping of low grade jute by peroxide alkaline anthraquinone process. Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 30 (4): 21-30.
- Khristova, P y Tissot, M. (1995). Soda-AQ pulping of *Hibiscus sabdariffa* (karkadeh) and *Calotropis procera* from Sudan. Bioresource Technology, 53: 67-72.

- Khristova, P., Bentcheva, S. y Karar, I. (1998). Soda-AQ pulp blends from kenaf and sunflower stalks. *Bioresource Technology*, 66: 99-103.
- Khristova, P., Kordsachia, O., Patt, R., Khider, T. y Karar, I. (2002). Alkaline pulping with additives of kenaf from Sudan. *Industrial Crops and Products*, 15: 229-235.
- Kirci, H., Bostanci, S. y Yanlinkilic, M.K. (1994). A new modified pulping process alternative to sulfate method alkaline-sulphate-anthraquinone-ethanol (ASAE). *Wood Science and Technology*, 28 (2): 89-99.
- Kirk, K.T. y Chang, H.M. (1990). *Biotechnology in pulp and paper manufacture*. Butterworth-Heinemann. Boston.
- Kordsachia, O., Oltmann, E. y Patt, R. (1995). Determination of optimum links between the process stages in production of totally chlorine-free bleached ASAM pulps 2. Investigations on the determination of the transition points within the OZ (E)P bleaching sequence. *Papier*, 49 (6): 308-315.
- Kordsachia, O., Seemann, A. y Patt, R. (1993). Fast growing poplar and *Miscanthus sinensis* - future raw materials for pulping in central Europe. *Biomass and Bioenergy*, 5: 137-143.
- Krotkevich, P.G., Shumeiko, K.I., Voloshina, L.A., Nesterchuk, E.N. y Petrun, I.I. (1983). Morphological characteristics and chemical composition of *Miscanthus sinensis* Anderss, as a raw material for the pulp and paper industry. *Ratitelnye Resursy*, 19 (3): 321-323.
- Ku, Y.C. (1971). Pulping experiments on Chu-Pien Bamboo (*Bambusa beecheyana* Munro var. *pubescens*). *Bulletin Taiwan Forestry Research Institute*, 202: 6 pp.
- Ku, Y.C. y Pan, T.T. (1975). Experiments on using shoot-sheath of bamboo for pulping and papermaking. *Quarterly Journal of Chinese Forestry*, 8 (4): 101-107.
- Lachenal, D., Wang, S.J. y Sarkanen, K.V. (1983). Non sulfur pulping of wheat straw. *Nonwood Plant Fiber Pulping*, 14: 71-75.
- Lam, H.Q., Bigot, Y., Delmas, M. y Avignon, G. (2001). Formic acid pulping of rice straw. *Industrial Crops and Products*, 14 (1): 65-71.
- Lan, H.F., Huang, Y.F., Wang, H. y Lan H.F. (2000). Comprehensive evaluation on the relationship between mechanical pulping conditions and paper properties chemithermomechanical pulp (CTMP). *Bulletin of National Pingtung University of Science and Technology*, 9 (2): 91-101.
- Lapierre, L., Paleologou, M., Berry, R.M. y Bouchard, J. (1997). The limits of metal removal from kraft pulp by acid treatment. *Journal Pulp and Paper Science*, 23 (11): 539-542.

- Larsson, P. y Samuelson, O. (1992). Bleaching of modified kraft pulps without elemental chlorine. *Cellulose Chemistry and Technology*, 26 (5): 535-550.
- Law, K.N., Kokta, B.K. y Mao C.B. (2001). Fibre morphology and soda-sulphite pulping of switchgrass. *Bioresource Technology*, 77: 1-7.
- Leatham, D.J., De Pareja, L.A., Salazar, W. y Bocardo, C. (2000). Factores económicos afectando la producción de Abacá en Ecuador. En <http://www.sica.gov.ec/agronegocios/abaca.pdf>
- Lee, C.L., Hunt, K. y Murray, R.W. (1994). Activated oxygen, a selective bleaching agent for chemical pulps 1. Laboratory bleaching with isolated and in-situ-generated activated oxygen. *Journal Pulp and Paper Science*, 20 (5): 125-130.
- Li, J. y McLeod, J.M. (1993). The effects of alkaline leaching on pulp bleachability and physical properties. *Tappi Journal*, 76 (12): 159-166.
- Liang, W.Z., Qia, H.X. y Wang Z.H. (1989). Studies on ethanol pulping of bagasse. En: *Wood processing and utilization*. En: Ellis Horwood Limited, Chichester, pp 93-98.
- Libby, C.E. (1997). *Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel*. CECSA. México.
- Liebergott, N., Vanlierop, B. y Skothos, A. (1992a). A survey of use of ozone in bleaching pulps 1. *Tappi Journal*, 75 (1): 145-152.
- Liebergott, N., Vanlierop, B. y Skothos, A. (1992b). A survey of use of ozone in bleaching pulps 2. *Tappi Journal*, 75 (2): 117-124.
- Lindholm, C.A. (1993). Alkaline extraction of ozone-bleached pulp 4. Comparison of E, (Eb), (EO), (EP) and (Eop) treatment. *Journal Pulp and Paper Science*, 19 (3): 108-113.
- López, F., Ariza, J., Eugenio, M.E., Diaz, J., Pérez, I. y Jiménez, L. (2001). Pulping and bleaching of pulp from olive tree residues. *Process Biochemistry*, 37 (1):1-7.
- López, F., Ariza, J., Pérez, I y Jiménez, L. (2000a). Influence of the operating conditions on the properties of paper sheets obtained by kraft pulping of olive tree wood. *Bioresource Technology*, 72 (2):147-151.
- López, F., Ariza, J., Pérez, I. y Jiménez, L. (2000b). Comparative study of paper sheets from olive tree wood pulp obtained by soda, sulphite or kraft pulping. *Bioresource Technology*, 71 (1):83-86.
- López, F., Rodríguez, A., Alfaro, A., Eugenio, M.E., Ariza, J. y Díaz, M.J., (2002). Obtención de pasta celulósica a la sosa a partir de tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* (L.F.) var. *palmensis* (Christ)). Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel 2002. Proceedings book. Sao Paulo (Brasil).

- Loras, V. (1990). Blanqueo. En: Pulpa y Papel. Noriega-Limusa. México.
- Luttgen, W. y Bottcher, H. (1994). Progress on the way to effluent-free sulfite pulp. *Papier*, 48 (10A): 7-11.
- Mabilangan, L.C., Torres, A.S., Mari, E.L. y Estudillo, C.P. (1998). Production of base paper for currency notes. *FPRDI Journal*, 24 (1): 1-9.
- Madakadze, I.C., Radiotis, T., Li, J., Goel, K. y Smith, D.L. (1999). Kraft pulping characteristics and pulp properties of warm season. *Bioresource Technology*, 69: 75-85.
- Maestre, F (1997). Fabricación de pastas celulósicas de paja de trigo mediante disolventes orgánicos: Tesis Doctoral: Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Córdoba.
- Maheshwari, S., Meshramkar, P.M. y Jaspal, N.S. (1976). Pulping and papermaking studies on nodes and internodes of bamboo (*Bambusa arundinacea*). *IPPTA*, 13 (1): 67-71.
- Mai-Aung, U., Daw, K.H. y Kyaw, U. (1969). Pulps from stored Bamboo. *Union of Burma Journal of Science and Technology*, 2 (2): 345-354.
- Mall, I.D. y Upadhyay, S.N. (1989). Indian paper industry – Raw material problems and prospective. *Chemical Engineering World*, 24 (2): 44-52.
- Martens, H., Siltala, M., Winberg, K. y Renders, A. (1998). Peracetic acid in a combined delignification stage with ozone. From laboratory studies to mill demonstration. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 80 (4): 271.
- Martínez, J.A. (1995). Valoración de tallos de sorgo y de paja de trigo para la fabricación de papel. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Córdoba.
- Masura, V. (1993). Delignification and degradation of kraft pulp during oxygen bleaching. *Cellulose Chemistry and Technology*, 27 (2): 201-215.
- Mazumder, B.B., Ohtani, Y., Sameshima, K. y Cheng, Z. (2000). Combination treatment of kenaf bast fiber for high viscosity pulp. *Journal of Wood Science*, 46 (5): 364-370.
- Mazzei, F.M. y Redko, B.V. (1967). Pulp for papermaking from Bamboo. *Publicação Instituto de Pesquisas Tecnológicas, S. Paulo*. Nº. 796, pp. 7.
- McGee, J.K. y April, G.C. (1982). Chemicals from renewable resources: hemicellulose behaviour during organosolv delignification of southern yellow pine. *Chem. Eng. Commum.*, 19 (1-3): 49-56.

- McGovern, J.N. y Grant, J. (1962). Processing of esparto grass for paper. *Tappi*, 45 (7): 298-302.
- McKean, W. T. y Jacobs, R. S. (1997). Wheat straw as a paper fiber source. Ed. Clean Washington Center. Seattle, Washington.
- McLaughlin, S.P. (2000). Properties of paper made from fibers of *Hesperaloe funifera* (Agavaceae). *Economic-Botany*, 54 (2): 192-196.
- Mediavilla, V., Leupin, M. y Keller, A. (2001). Influence of the growth stage of industrial hemp on the yield formation in relation to certain fibre quality traits. *Industrial Crops and Products*, 13 (1): 49-56.
- Mielisch, H.J., Odermatt, J., Kordsachia, O. y Patt, R. (1995). TCF bleaching of kraft pulp. Investigation of the mixing conditions in an MC ozone stage. *Holzforschung*, 49 (5): 445-452.
- Ministerio de Agricultura. Anuario de Estadística Agroalimentaria, 1999 (2000). Madrid.
- Ministerio de Medio Ambiente (1997). 2º Inventario Forestal Nacional. Madrid.
- Misra, N.D. (1973). A tentative method of grading hardwoods for chemical grade pulp. *Indian Pulp and Paper*, 27 (10): 7-10.
- Misra, N.D. (1974). Soda pulping of sugar cane bagasse. *Tappi Journal*, 57 (8) : 98-102.
- Misra, D.K. (1990). Producción y blanqueo de pulpa de fibras no leñosas. Producción de pulpa alcalina. En: *Pulpa y Papel*. Noriega-Limusa. México.
- Mohr, R., Germgard, U., Fiala, W. (1994). Lowest emissions from TCF pulp production with super-batch kraft pulp process. *Papier*, 48 (10A): 1-6.
- Mohta, D., Upadhyaya, J.S., Kapoor, S.K., Ray, A.K. y Roy, D.N. (1998). Oxygen delignification of soda and soda-AQ bagasse pulps. *Tappi Journal*, 81 (6): 184-187.
- Mohta, D. y Roy, D.N. (1999). Forests, fiber, and the environment: in view of the fiber supply to the pulp and paper industry. *Forestry Chronicle*, 75 (2): 247-255.
- Montero, G. y Currás, R. (1989). La poda del alcornocal (*Quercus suber* L.). Cuantificación de sus productos. En: *Primeras Jornadas Científico-Técnicas sobre Selvicultura del Arconocal*. Cáceres. 34 pp.
- Montgomery, D.C. (1991). Diseño y análisis de experimentos. Grupo Editorial Iberoamericano. México.
- Mukherjee, V.N. y Guha, S.R.D. (1971). Production and studies of cellulose from Bamboo (*Dendrocalamus strictus*). *Indian Pulp and Paper*, 25 (9): 535-541.

- Muurinen, E. (2000). Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid. Tesis Doctoral. Universidad de Oulu. Finlandia.
- Nada, A.M.A., Ibrahim, A.A., Fahmy, H.E. y Abou-Yousef, H. (1995). Bagasse pulping with butanol-water system. *Research and Industry*, 40 (9): 224-230.
- Nada, A.M.A., Nasar, M.A. y Soliman, A.A. (1998a). ASAM pulping of bagasse. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 57 (4): 205-210.
- Nada, A.M.A., El-Sakhawy, M. y Abdel, H.A. (1998b). Modified kraft pulping of bagasse. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 57 (6): 324-329.
- Neame, N. (1956). Esparto paper. Ed.: Association of makers of esparto papers. Londres.
- Nelson, P.J. (1977). Pulping of wood with glycol solutions of salicylic acid derivatives. *Appita Journal*, 31 (1): 29-32.
- Ni, Y.H., Vanheiningen, A.R.P., Lora, J., Magdzinski, L. y Pye, E.K. (1996). Novel ozone bleaching technology for the Alcell process. *Journal Wood Chemistry and Technology*, 16 (4): 367-380.
- Nimz, H.H. y Casten, R. (1985). Organosolv pulping with acetic acid. International symposium on wood and pulping chemistry technical papers. Vancouver. Canadá. 265-266.
- Nist-Sematech (2002). Engineering Statistics Internet Handbook. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>.
- Norman, E., Olm, L. y Teder, A. (1992) Methanol-reinforced kraft pulping. Solvent Pulping Symposium. Boston. pp 51-60.
- Nystrom, M., Pykalainen, J. y Lehto, J. (1993). Peroxide bleaching of mechanical pulp using different types of alkali. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 75 (6): 419-425.
- Obracea, P., Garilescu, D. y Stancana, R. (1994). Organosolv pulping of wood in alkaline médium: ASAM pulping of beechwood at low temperature. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28 (3): 339-349.
- Odermatt, J., Rippin, H.J., Kordsachia, O., Patt, R., Wang, D.K.L. (1998). The application of NaBH₄ to improve the properties of ozonated softwood kraft pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 32 (3-4): 309-325.
- Oggiano, N., Angelini, L.G. y Cappelletto, P. (1997). Pulping and paper properties of some fibre crops. *Industrial Crops and Products*, 7: 59-67.
- Oliet, M. (1999). Estudio sobre la deslignificación de *Eucalyptus globulus* con etanol/agua como medio de cocción. Tesis Doctoral. Madrid.

- Oltmann, E., Kordsachia, O. y Patt, R. (1994). Determination of optimum links between the process stages in production of totally chlorine-free bleached ASAM Pulps 1. Choosing the best transition point between pulping and OZEP bleaching. *Papier*, 48 (2): 55-68.
- Osgood, R.V. (1989). Keys to our future: combining the basics with new technology. Hawaiian Sugar Technologists 48th annual conference reports, Honolulu, Hawaii, USA, 6-8 November 1989.
- Paavilainen, L. y Torgilsson, R. (1994). Reed canary grass: a new Nordic papermaking fibre. *Proc Tappi 1994*. San Diego, USA, pp. 611-617.
- Pahkala, K. (2001). Non-wood plants as raw material for pulp and paper. *Agricultural and Food Science in Finland*, 10 (1): 101 pp.
- Pahkala, K. y Pihala, M. (2000). Different plant parts as raw material for fuel and pulp production. *Industrial Crops and Products*, 11 (2): 119-128.
- Pajón-Poblet, M, González-Alvárez, J.G. y González Suarez, E. (1998). Efecto de las variables sobre las propiedades físicas de la pulpa de bagazo durante la cocción con etanol en la "Papelera Damuji". *Rev. Centro Azúcar*, 25 (3): 88-95.
- Pamplona, B.S., Palanginan, I.I. y Dionglay, M.S.P. (1999). Starch-gum blends as paper additives. *FPRDI Journal*, 23 (2): 77-88.
- Pan, X., Pla, F., Lachenal, D., Lapierre, C. y Montier, B. (1992). Structure and reactivity of spruce mechanical pulp lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 12 (3): 279-298.
- Pan, X.J. y Sano, Y. (1999). Acetic acid pulping of wheat straw under atmospheric pressure. *Journal of Wood Science.*, 45 (4): 319-325.
- Pande, H. (1998). Evaluación y elaboración de los recursos de fibras para la fabricación de pasta. *Unasyuva*, 193. FAO. Roma.
- Papatheophanus, M.G., Koullas, D.P. y Koukios, E.G. (1995). Alkaline pulping of prehydrolysed wheat straw in aqueous organic solvent systems at low temperature. *Cellulose Chemistry and Technology*, 29 (29-40).
- Papelnet (2002). Celulosa. En http://www.papelnet.cl/celulosa/que_es_cel.htm.
- Parajó, J.C., Vázquez, D., Alonso, J.L. y Santos V. (1993). Optimization of catalysed Acetosolv fractionation of pine wood. *Holzforschung*, 47: 188-196.
- Paszner, L. y Cho, H.J. (1989). Organosolv pulping: acid catalysis options and their effect on fiber quality and delignification. *Tappi Journal*, 72 (2): 135-142.

- Patel, D.P. y Varshney, A.K. (1989). The effect of presoaking and prehydrolysis in the organosolv delignification of bagasse. *Indian Journal of Technology*, 27 (6): 285-288.
- Pedrola J., Vidal, T. y Colom, F.J. (1996). Optimization of hydrogen peroxide stage in TCF bleaching sequences of hardwood kraft pulps. *Pulping Conference Tappi. Proceedings Book. Atlanta*, 551-557.
- Pekarovicova, A., Jameel, H. y Joyce, T.W. (1994). TCF bleaching of wheat straw organocell pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28 (5): 551-561.
- Peralta, A.G. (1996). Pulp produced from decorticated abaca fiber. *Tappi Journal*, 79: (3): 263-266.
- Pereira, H., Oliveira, M.F. y Miranda, I. (1986). Kinetics of ethanol-water pulping and pulp properties of *Eucalytus globulus* Labill. *Appita Journal*, 39 (6): 455-458.
- Pereira, H. (1998). Variability in the chemical composition of plantation eucalypts (*Eucaliptus globulus* Labill.). *Wood and Fiber Science*, 20: 82-90.
- Pérez, I. Fabricación de papel a partir de madera de olivo. (1999). Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba.
- Pierce, B. (1991). Recycled how many times?. *Timber Producer* 12: 18-21.
- Prasad, D.Y., Gnanasekaran, A. y Rao, N.M.R. (1994). Modified kraft hardwood pulp yields high. Brightness and high-strength. *Tappi Journal*, 77 (8): 141-147.
- Prasad, D.Y., Rao, N.M.R., Rasesh, K.S., Praburaj, T.T. y Joyce, T.W. (1996). Enzymes improve the bleachability of bagasse mechanical pulp. *Tappi Journal*, 79 (8): 133-138.
- Prasakis, J., Sain, M. y Daneault, C. (1996). Metal management improves peroxide bleaching of TMP. *Tappi Journal*, 79 (10): 161-166.
- Puech, J.L., Sarni, F., Labidi, A., Mouttet, B. y Robert, A. (1990) Delignification of oak wood with an ethanol-water solution in a flow-through reactor. *Holzforschung*, 44 (5): 367-371.
- Pye, E.K. y Lora, J.H. (1991). The Alcell process. A proven alternative to kraft pulping. *Tappi Journal*, 74 (3): 113-118.
- Radiotis, T., Li, J. y Goel, K. (1999). Fiber characteristics, pulpability, and bleachability of switchgrass. *Tappi Journal*, 82 (7): 100-105.
- Ragauskas, A.J., Poll, K.M., Cesternino, A.J. (1994). Effects of xylanase pretreatment procedures on nonchlorine bleaching. *Enzyme and Microbial Technology*, 16 (6): 492-495.

- Ramalinga, S.T.K., Vishwanatha, G.K., Panth, M.G., Setty, T.K., Singh, G.B. y Solomon, S. (1995). Newsprint, paper and chemicals from sugarcane bagasse. En: *Sugarcane: agro-industrial-alternative*: 79-97. Oxford & IBH Publishing Co. Nueva Delhi, India.
- Rao, A.R.K., Srinivasan, G. y Maheshwari, H.K. (1978). Effect of beating on bamboo fibres. *Indian Pulp and Paper*, 32 (5): 35-46.
- Ratto, M., Mathrani, I.M. y Ahring, B. (1994). Application of thermostable xylanase of *Dictyoglomus* sp. in enzymatic treatment of kraft pulps. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41 (1): 130-133.
- Rautonen, R., Rantanen, T., Toikkanen, L. y Malinen, R. (1996). TCF bleaching to high-brightness bleaching sequences and pulp properties. *Journal Pulp and Paper Science*, 22 (8): 306-314.
- Razzaque, M.A., Das, P., Sayeed, M, Chowdhury, A.R. y Das, S.C. (1985). Age factor influencing the pulping characteristics of some bamboo species of Bangladesh. *Bano Biggyan Patrika*, 10: (1-2): 49-58.
- Reid, I. y Ricard, M. (2000). Pectinase in papermaking. Solving retention problems in mechanical pulps bleached with hydrogen peroxide. *Enzyme and Microbial Technology*, 26 (2-4): 115-123.
- Robert, C. (2002). Williams American Museum of Papermaking. The Advent of the Paper Machine. En: http://www.ipst.edu/amp/collection/museum_machine.htm
- Rodríguez, F., Gilarranz, M.A., Oliet, M., Tijero J. y Barbadillo P. (1996). Obtención de pastas celulósicas mediante procesos "organosolv". *Investigación y Técnica del Papel*, 130: 839-857.
- Rodríguez, A. (2002). Obtención de pastas celulósicas de podas de olivo mediante métodos menos contaminantes. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Córdoba.
- Roncero, M.B., Colom, J.F., Vidal, T. y Queral, M.A. (2000a). The role of oxalic acid in the ozone bleaching kinetics of an XO-kraft pulp. *Journal Wood Chemistry and Technology*, 20 (2): 147-167.
- Roncero, M.B., Colom, J. y Vidal, T. (2000b). Incremento de la selectividad en el blanqueo con ozono de una secuencia TCF del tipo XOZP. *Afinidad*, 486: 93-100.
- Roncero, M.B., Torres, A.L., Colom, J.F. y Vidal, T. (2003). TCF bleaching of wheat straw pulps using ozone and xylanase. Part A: Paper quality assesment. *Bioresource Technology*, 87: 305-314.

- Roost, C., Larsson, P. y Gellerstedt, G. (2000). Reduced brightness variations by extended oxygen delignification. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 15 (3): 211-215.
- Rosmarin, H. (1997). Non-wood fibres poised for comeback. *Global Biodiversity*, 7 (2): 33-36.
- Rutkowski, J., Mroz, W. y Perlinska, K. (1994). Glycol acetic wood delignification. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28 (6): 621-628.
- Saake, B., Lehnen, R., Schemekal, E., Neubauer, A. y Nimz, H.H. (1998). Bleaching of Formacell pulp from aspen wood with ozone and peracetic acid in organic solvents. *Holzforschung*, 52 (6): 643-650.
- Sabharwal, H.S., Akhtar, M., Blanchette, R.A. y Young, R.A. (1995). Refiner mechanical and biomechanical pulping of jute. *Holzforschung*, 49 (6): 537-544.
- Sadawarte, N.S. y Prasad, A.K. (1978). Indian experience in collecting, handling, storing, preservation, and preparing bamboo for pulping. En: *Nonwood plant fiber pulping: progress report*, 9: 3-9. TAPPI. Atlanta, USA.
- Saikia, C.N., Ali, F. y Sarma, T.C. (1995). *Hibiscus cannabinus*: an annual fibre source for paper and cellulose industries. *Advances in Forestry Research in India*, 12: 116-146.
- Saikia, C.N., Goswami, T. y Ali, F. (1997). Evaluation of pulp and paper making characteristics of certain fast growing plants. *Wood Science and Technology*, 31 (6): 467-475.
- Sain, M. y Fortier, D. (2002). Flax shives refining, chemical modification and hydrophobisation for paper production. *Industrial Crops and Products*, 15 (1): 1-13.
- Sain, M., Fortier, D. y Lampron, E. (2002). Chemirefiner mechanical pulping of flax shives: refining energy and fiber properties. *Bioresource Technology*, 81 (3): 193-200.
- Sakai, K., Mun, S.P. e Imanura, U. (1987). Organosolv pulping which valuable by products. *Proc 4th Internacional Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. París. 193-195.
- San Miguel, A. (1994). *La Dehesa Española: Origen, tipología, características y gestión*. Fundación Conde del Valle de Salazar. Madrid. pp. 41.
- Sánchez, I. (1991). *Obtención de papel a partir de residuos agrícolas*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Córdoba.
- Sarkanen, K.V. (1980). Acid-catalyzed delignification of lignocellulosics in organic solvents. En *Progress in biomass conversion*: 127-144. Ed.: Sarkanen, K.V. y Tillman D.A. New York.

- Sarkanen, K.V. (1990). Chemistry of solvent pulping. *Tappi Journal*, 73 (10): 215-219.
- Sarma, T.C., Ali, F., Bardoloi, D.N., Chaliha, B.P., Baruah, J.N. (1990). Dhaincha, a non-woody fibrous plant for pulp and paper. *Indian Forester*, 116 (4): 296-302.
- Schnug, E., Jonkanski, F. y Haneklaus, S. (1993). Remote sensing and spatial variability of biomass production in *Miscanthus x Giganteus*. 2º European Symposium. Industrial Crops and Products. Italia. pp. 22-24.
- Schwantes, T.A. y McDonough, T.J. (1994). Characterization of effluent fractions from ClO₂ and Cl₂ bleaching of unbleaching and O₂-Bleached softwood kraft pulps. *Tappi Journal*, 77 (9): 145-152.
- Seelkopf, C., Rodríguez, J. y Corothie, H. (1959). Investigación de plantas herbáceas como materia prima para pulpa y papel. *Revista Forestal de Venezuela*, 2 (2): 63-106.
- Seisto, A., Poppius-Levlin, K. y Jousimma, T. (1997). Peroxiformic acid pulping of nonwood plants by the MILOX method. Reed pulp for wood free fine papers. *Tappi Journal*, 80 (10): 235-240.
- Sekyere, D. (1994). Potential of bamboo (*Bambusa vulgaris*) as a source of raw material for pulp and paper. *Ghana Journal of Forestry*, 1: 49-56.
- SGCOMEX: Secretaría General de Comercio Exterior (1999). http://www.mcx.es/sgcomex/Industriales/pdf/Cartron_1999.pdf
- Shafi, M , Mian, A.J. y Akhtaruzzaman, A.F.M. (1994). Neutral sulphate anthraquinone pulping of jute (*Corchorus capsularis*) stick. *Bangladesh Journal of Forest Science*, 23 (2): 86-91.
- Shafi, M, Akhtaruzzaman, A.F.M. y Mian, A.J. (1997). Pulping of unretted jute fibre by neutral sulphite anthraquinone (NS-AQ) process. *Journal of Tropical Forest Products*, 3 (1): 97-104.
- Sharma, S.K. (1999). Bagasse, based paper industry in India: problems and prospects. *Cooperative Sugar*, 30 (5): 437-439.
- Shatalov, A.A., Quilho, T y Pereira, H. (2001). *Arundo donax* L.: new perspectives for pulping and bleaching: I. Raw material characterization. *Tappi Journal*, 84 (1): 96.
- Shatalov, A.A. y Pereira, H. (2002). Influence of stem morphology on pulp and paper properties of *Arundo donax* L. reed. *Industrial Crops and Products*, 15: 77-83.
- Sierra, L y López, J.V. (1986). Tecnología de la fabricación de papel. Fundación Conde del Valle de Salazar. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid. pp. 182.
- Sierra, R. y Tjeerdsma, B.F. (1995). Organosolv pulping of poplar wood short rotation intensive culture plantations. *Wood and Fiber Science*, 27 (4): 395-401.

- Singh, M.M. y Purkayastha, S.K. (1971). Influence of variation in fibre dimensions and parenchyma proportion on (sulphate pulp) sheet properties in Bamboo (*Dendrocalamus strictus*). *Indian Forester*, 97 (7): 412-421.
- Singh, S. (1973). The cheapest, quickest and surest way to solve raw material shortage problem for pulp and paper industries in India. *Indian Pulp and Paper*, 27 (12): 9-20.
- Singh, S. y Guha, S.R.D. (1975). Kinetics of alkaline pulping of Bamboo. *Indian Pulp and Paper*, 30 (3): 15-25.
- Smook, G.A. (1992). *Handbook for pulp and paper technologists*, 2^a ed: p. 210. Angus Wilde Publications. Vancouver, Canadá.
- Soini, P., Jakara, J., Koljonen, J. y Gullichsen, J. (1998). Ozone and peroxide bleaching of 2-stage oxygen-delignified MCC pulps. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 80 (3): 176-181.
- Springer, E.L. y McSweeney, J.D. (1993). Treatment of softwood kraft pulps with peroxymonosulfate before oxygen delignification. *Tappi Journal*, 76 (8): 194-199.
- Strom, M., Bergnorginert, E. y Mellander, P. (1998). Shive and knot elimination with TCF and ECF bleaching sequences. *Tappi Journal*, 81 (6): 163-169.
- Su, W. y Hsieh, J. (1995). Effect of lignin content on ozone bleaching at medium consistency. *Tappi Journal*, 78 (6): 111-116.
- Suleman, K.M. (1994). Bamboo as a source of long fiber pulp in Pakistan. *Pakistan Journal of Forestry*, 44 (3): 130-135.
- Suss, H.H., Nimmerfroh, N.F. y Mambrim, O. (1997). TCF bleaching of Eucaliptus kraft pulp. The selection of the sequence and the best conditions. *Journal Pulp and Paper Science*, 23 (11): 517-521.
- Tábara, F. (2002). Historia del papel. En <http://www.ctv.es/USERS/pasta/el papel.htm# historia>
- Tanaka, H y Agata, W. (1997). Pulp from the umbrella plant by an alkaline process. *Holzforchung*, 51 (5): 435-438.
- Teder, A. y Sjosstrom, K. (1996a). Delignification and degradation of kraft pulp during oxygen bleaching. *Cellulose chemistry*, 27 (2): 210-215.
- Teder, A. y Sjoström, K. (1996b). A comparison of bleachability in TCF sequences for alkaline sulfite and kraft pulps. *Journal Pulp and Paper Science*, 22 (8): 296-300.
- Thykeson, M., Lars-Arne, S. y Ahlgren, P. (1998). Paper properties of grass and straw pulps. *Industrial Crops and Products*, 7: 351-362.

- Tissot, M. (1970). Bamboo as raw material for the Indian paper industry. *Bois For. Trop.*, 129: 21-45.
- Tolosana, E., González, V. y Vignote, S. (2000). El aprovechamiento maderero. Ed. Mundi-Prensa. Madrid.
- Uriel, E. (1995). Análisis de datos. Series temporales y Análisis multivariante. Editorial AC. Madrid.
- Usmani, T.H., Tahir, M., Ahmed, M.A. y Daman, M.A. (2002). Catalyzed organosolv pulping of sunflower (*Helianthus annuus*) stems by lower aliphatic organic acids. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 45 (1): 34-40.
- Usta, M., Eroglu, H. y Karaoglu, C. (1999). ASAE pulping of wheat straw (*Triticum aestivum* L.). *Cellulose Chemistry and Technology*, 33 (1-2): 91-102.
- Valchev, I., Valchev, V. y Ganey, I. (1999). Improved elemental chlorine-free bleaching of hardwood kraft pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 33 (1-2): 61-66.
- Van der Werf, H.M.G., Meijer, W.J.M., Mathijssen, E.W.J. y Darwinkel, A. (1993). Potencial dry matter production of *Miscanthus sinensis* in the Netherlands. *Industrial Crops and Products*, 1: 203-210.
- Vanlierop, B., Berry, R.M. y Roy, B.P. (1997). High-brightness bleaching of softwood kraft pulps with oxygen, ozone and peroxide. *Journal Pulp and Paper Science*, 23 (9): 428-432.
- Vecchiet, M., Jodice, R. y Schedone G. (1996). Agronomic research on giant reed (*Arundo donax* L.). Management system and cultivation of two different provenance. In: *Proceeding of the 9th Bioenergy Conference*, Vol. 1: 644-648. Copenhagen, Denmark.
- Vega, A., Bao, M. y Lamas, J. (1997). Application of factorial design to the modelling of organosolv delignification of *Miscanthus sinensis* (Elephant grass) with phenol and dilute acid solutions. *Bioresource Technology*, 61: 1-7.
- Vicuna, R., Yeber, M.C. y Osses, M. (1995). Bleaching of radiata pine kraft pulping with the Enzone process. *Journal Biotechnology*, 42 (1): 69-73.
- Villar, J.C., Poveda, P. y Tagle, J.L. (1999). Obtención de pastas al sulfato a partir del cardo (*Cynara cardunculus* L.). Influencia del troceado sobre la calidad de las pastas. *Investigación Agraria: Sistemas y Recursos Forestales*, 8 (2): 305-317.
- Villar, J.C., Poveda, P. y Tagle, J.L. (2001). Comparative study of kenaf varieties and growing conditions and their effect on kraft pulp quality. *Wood Science and Technology*, 34: 534-552.

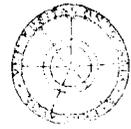
- Wai, N.N. y Murakami, K. (1984). Relationship between fiber morphology and sheet properties of Burmese bamboos. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 30 (2): 156-165.
- Wai, N.N., Nanko, H. y Murakami, K.A. (1985). Morphological study on the behavior of bamboo pulp fibers in the beating process. *Wood Science and Technology*, 19 (3): 211-222.
- Wang, H y Lirn, T.R. (1984). Study on the high yield pulping of bamboo waste. *Forest Products Industries*, 3 (1): 32-48.
- Watson, A.J. y Gartside, G. (1976). Utilising woody fibre from agricultural crops. *Australian Forestry*, 39 (1): 16-22.
- Watson, P.A., Bicho, P.A. y Stumborg, M.A. (1998). Wheat straw: a viable fibre source for Canada?. *Pulp and Paper Canada*, 99 (12) :146-149.
- Wise, L.E., Marphy, M. y D'Addiego, A. Analysis of cellulose. *Paper Trade Journal*, 122 (2): 35 (1946).
- Wong, K.K.Y., Matin, L.A., Gama, F.M., Saddler, J.N. y Dejong, E. (1997). Bleach boosting and direct brightening by multiple xylanase treatments during peroxide bleaching of kraft pulps. *Biotechnology Bioengineering*, 54 (4): 312-318.
- Xia, N.H. (1989). Studies on the pulping properties of bamboo. *Acta Botánica Austro Sinica*, 4: 207-217.
- Xin, R. (1998). Cleaner production in China's pulp paper and paper industry. *Journal of Cleaner Production*, 6: 349-355.
- Yang, X.S., Shi, Q.T., Huang, Y.C., Liang, W.Y. y Lin, Y.F. (1999). The effect of silvicultural management on the production of moso bamboo plantations for pulpmaking. *Forest Research*, 12 (3): 268-274.
- Yawalata, D. y Paszner, L. (1997). NAEM: Catalysed ALPULP organosolv pulping of sugarcane rind. *Taiwan Sugar*, 44 (3): 8-13.
- Yoon, S.H. y Labosky, P. (1998). Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce. *Tappi Journal*, 81 (4): 145-151.
- Yu, J.L., Ma, Y.W. y Chen, J.X. (1994). Studies of bagasse neutral sodium sulfite pulping with lower permanganate number and higher yield. *Cellulose Chemistry and Technology*, 28 (6): 649-655.
- Yu, Y.Z., Koljonen, K. y Paulapuro, H. (2002). Surface chemical composition of some non wood pulps. *Industrial Crops and Products*, 15 (2) :123-130.

Zarubin, M.Y., Dejneko, I.P., Evtuguine, D.V. y Robert, A. (1989). Delignification by oxygen in acetone-water media. *Tappi Journal*, 72 (11): 163-168.

Zhan, H.Y., Yue, B.Z., Hu, W.J. y Huang W.F. (1999). Kraft reed pulp TCF bleaching with enzyme pretreatment. *Cellulose Chemistry and Technology*, 33 (1-2): 53-60.

Zhaohua, Z., Chunqian, J., Maogong, Z. y Huafu, W. (1998). Asia- Pacific Forestry Sector Outlook Study: status, trends and prospects for non-wood and recycled fibre in China. Working Paper Series. FAO. Roma.

Zhou, C., Ohtani, Y., Sameshima, K. y Zhen, M. (1998). Selection of plant population of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) as a papermaking raw material on arid hillside land in China. *Journal of Wood Science*, 44 (4): 296-302.



Universidad
de Huelva

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para Juzgar la Tesis Doctoral de
D./D^a. Joaquín Alaejos Gutiérrez
Titulada Obtención de pasta celulósica a partir
de madera procedente de poda de uva (Quercus ilex L.)
acordó otorgarle la calificación de sobresaliente
"Cum laude" por unanimidad

Huelva, 24 de abril de 2003

El Vocal

El Presidente

El Vocal

El Secretario

El Vocal

El Doctorando

UNIVERSIDAD DE HUELVA
BIBLIOTECA



0000210409