

**SERGIO HERNÁN CARREÑO MOSCOSO**

**EFFECTO DEL POLISULFUROS EN LA PRODUCCIÓN DE PULPA KRAFT DE  
PINUS RADIATA Y MEZCLA DE EUCALYPTUS GLOBULUS Y EUCALYPTUS  
NITENS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulosa e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2011**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C314e  
2011

Carreño Moscoso, Sergio Hernán, 1945-

Efecto del polisulfuros en la producción de pulpa Kraft de  
*Pinus radiata* y mezcla de *Eucaliptus Globulus* e  
*Eucalyptus Nitens* / Sergio Hernán Carreño Moscoso. –  
Viçosa, MG, 2011.  
xi, 61f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: José Lívio Gomide.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 46-48.

1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Celulose - Efeito de  
polissulfeto. 3. Indústria de celulose. I. Universidade Federal  
de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986114

**SERGIO HERNÁN CARREÑO MOSCOSO**

**EFFECTO DEL POLISULFUROS EN LA PRODUCCIÓN DE PULPA KRAFT DE  
PINUS RADIATA Y MEZCLA DE EUCALYPTUS GLOBULUS Y EUCALYPTUS  
NITENS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 06 de dezembro de 2011

---

Jorge Luiz Colodette

---

Ericka Figueiredo Alves

---

José Lívio Gomide  
(Orientador)

## **AGRADECIMIENTOS**

- A mi esposa Malena, por compartir mis sueños de nuevas metas.
- A Celulosa Arauco, representada por su Gerente de Operaciones Sr. José Vivanco, que con su apoyo hizo posible que transitáramos en esta “aventura del conocimiento”.
- A los profesores de la Universidad de Viçosa que, con su conocimiento, hicieron que nuestra atención estuviera siempre presente.
- A nuestro coordinador Sr. Miguel Osses que, con su dedicación, hizo que el curso transcurriera con disciplina.
- A Claudia Inzunza, Ingeniero de Estudios por su colaboración en la preparación de esta documentación.

## **BIOGRAFIA**

Sergio Carreño Moscoso, nacido en la ciudad de San Fernando. Hizo sus estudios primarios en establecimientos de la ciudad y los secundarios en el liceo Fiscal.

Estudio Ingeniería Civil Química en la Universidad de Concepción, especializándose en el área de Tecnología de Celulosa y Papel.

Ingreso a trabajar como Ingeniero encargado de la planta de Tratamientos de Agua en Planta Arauco en el año 1971, ocupando diferentes cargos en las áreas de: Operaciones, Técnica, Investigación y Desarrollo y Sistema de Gestión.

Posteriormente en marzo del 2003 es trasladado a la Planta de Valdivia para su puesta en marcha y donde se desempeña actualmente.

Ha participado en diferentes encuentros nacionales e internacionales en temas de su especialidad.

## CONTENIDO

|  |     |
|--|-----|
| LISTA DE TABLAS.....   | vi  |
| LISTA DE FIGURAS.....  | vii |
| RESUMO.....  | ix  |
| ABSTRACT .....   | x   |
| RESUMEN .....  | xi  |
| 1. INTRODUCCIÓN.....   | 1   |
| 2. REVISION DE LITERATURA .....  | 3   |
| 2.1. PROCESO DE PULPAJE KRAFT .....  | 3   |
| 2.1.1. <i>Cocción Kraft Convencional</i> .....   | 3   |
| 2.2. MODIFICACIONES AL PROCESO KRAFT .....   | 6   |
| 2.3. DESLIGNIFICACIÓN EXTENDIDA .....  | 7   |
| 2.3.1. <i>Proceso RDH</i> .....  | 7   |
| 2.4. UTILIZACION DE ADITIVOS EN EL PULPAJE KRAFT.....                                    | 8   |
| 2.4.1. <i>Uso de Polisulfuro como Aditivo</i> .....                                      | 9   |
| 2.4.2. <i>Producción de Polisulfuro</i> .....  | 10  |
| 2.4.3. <i>Producción de Polisulfuro a Nivel Industrial</i> .....                         | 12  |
| 2.4.4. <i>Reacciones Laterales durante la Producción de Polisulfuro</i> .....            | 14  |
| 2.4.5. <i>Reacción del Polisulfuro con los Carbohidratos</i> .....                       | 15  |
| 2.5. USO DE POLISULFURO.....   | 16  |
| 2.5.1. <i>Uso de Polisulfuro en los Procesos de Cocción</i> .....                        | 16  |
| 2.5.2. <i>Uso de Polisulfuro en la Industria</i> .....                                   | 17  |
| 2.5.3. <i>Nuevas Tecnologías en la Industria</i> .....                                   | 20  |
| 2.6. EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN DEL POLISULFURO .....                                   | 21  |
| 2.7. PROPIEDADES DE LA PULPA CON LA ADICIÓN DE POLISULFURO.....                          | 23  |
| 2.7.1. <i>Rendimiento de la Pulpa</i> .....  | 23  |
| 2.7.2. <i>Propiedades Físico-Mecánicas</i> .....   | 25  |
| 2.7.3. <i>Blanqueabilidad</i> .....  | 27  |
| 2.7.4. <i>Energía de Refinación</i> .....  | 27  |
| 2.8. EFECTOS EN LA OPERACIÓN CON LA ADICION DE POLISULFURO .....                         | 27  |
| 3. MATERIALES Y METODO.....  | 29  |
| 3.1. MATERIAL .....  | 29  |
| 3.1.1. <i>Madera y Astillas</i> .....  | 29  |
| 3.2. METODO.....   | 29  |
| 3.2.1. <i>Pulpaje Kraft - Polisulfuro</i> .....  | 29  |
| 3.2.2. <i>Generación de Licor Polisulfuro para la Realización de las Cocciones</i> ..... | 30  |
| 3.2.3. <i>Análisis Químicos de las Pulpas Celulósicas</i> .....                          | 31  |
| 3.2.4. <i>Refinación de las Pulpas Celulósicas</i> .....                                 | 31  |

|  |    |
|--|----|
| 4. RESULTADOS Y DISCUSION.....                   | 33 |
| 4.1. CASO DE ESTUDIO – PLANTA CONSTITUCIÓN ..... | 42 |
| 5. CONCLUSIONES.....                             | 44 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....                 | 46 |
| APENDICES.....                                   | 49 |
| APENDICE A.....                                  | 50 |
| APENDICE B.....                                  | 52 |
| APENDICE C .....                                 | 56 |

## LISTA DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| <b>TABLA 1</b> – CONDICIONES DE COCCIONES .....   | 30 |
| <b>TABLA 2</b> – COCCIONES KRAFT DE REFERENCIA Y CON ADICIÓN DE POLISULFURO PARA LA MADERA DE <i>EUCALYPTUS</i> (24 % AA).....    | 33 |
| <b>TABLA 3</b> – COCCIONES KRAFT DE REFERENCIA Y CON ADICIÓN DE POLISULFURO PARA LA MADERA DE <i>PINUS</i> (27 % AA).....         | 34 |
| <b>TABLA 4</b> – CONTENIDO DE CARBOHIDRATOS EN LAS PULPAS CELULÓSICAS DE <i>EUCALYPTUS</i> .....                                  | 34 |
| <b>TABLA 5</b> – CONTENIDO DE CARBOHIDRATOS EN LAS PULPAS CELULÓSICAS DE <i>PINUS</i> .....                                       | 35 |
| <b>TABLA 6</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>PINUS</i> A 30 °SR.....   | 41 |
| <b>TABLA 7</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>EUCALYPTUS</i> A 30 °SR.....                                      | 41 |
| <b>TABLA 8</b> – PROYECCIÓN DE BENEFICIOS ECONÓMICOS EN PLANTA CONSTITUCIÓN PARA <i>PINUS</i> .....                               | 43 |
| <b>TABLA 9</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>PINUS</i> A 30 °SR.....   | 50 |
| <b>TABLA 10</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>EUCALYPTUS</i> A 30 °SR.....                                     | 51 |
| <b>TABLA 11</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>PINUS</i> A 30 °SR SIN ADICIÓN DE POLISULFURO.....               | 56 |
| <b>TABLA 12</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>PINUS</i> A 30 °SR CON ADICIÓN DE 1.5 % DE POLISULFURO.....      | 57 |
| <b>TABLA 13</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>PINUS</i> A 30 °SR CON ADICIÓN DE 3 % DE POLISULFURO.....        | 58 |
| <b>TABLA 14</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>EUCALYPTUS</i> A 30 °SR SIN ADICIÓN DE POLISULFURO.....          | 59 |
| <b>TABLA 15</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>EUCALYPTUA</i> A 30 °SR CON ADICIÓN DE 1.5 % DE POLISULFURO..... | 60 |
| <b>TABLA 16</b> – PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS DE <i>EUCALYPTUA</i> A 30 °SR CON ADICIÓN DE 3 % DE POLISULFURO.....   | 61 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>FIGURA 1</b> – CURVA DE CALENTAMIENTO EN LA COCCIÓN KRAFT CONVENCIONAL (MELO, 1995) .....   | 3  |
| <b>FIGURA 2</b> – REACCIÓN DE PEELING QUE OCURRE EN LA PRIMERA ETAPA DE COCCIÓN (KARLSTRÖM, 2009).....   | 5  |
| <b>FIGURA 3</b> - CONCENTRACIÓN DE POLISULFURO Y TIOSULFATO VERSUS RAZÓN DE CONVERSIÓN DE $\text{Na}_2\text{S}$ EN EL LICOR, POR MEDIO DE OXIDACIÓN CON AIRE (WATANABE, 2001).....   | 21 |
| <b>FIGURA 4</b> - CONCENTRACIÓN DE POLISULFURO Y TIOSULFATO VERSUS RAZÓN DE CONVERSIÓN DE $\text{Na}_2\text{S}$ EN EL LICOR, POR MEDIO DE ELECTROLISIS (WATANABE, 2001) .....  | 22 |
| <b>FIGURA 5</b> - RENDIMIENTO TOTAL VERSUS NÚMERO KAPPA PARA DIFERENTES PROCESOS DE COCCIÓN (WATANABE, 2001) .....   | 23 |
| <b>FIGURA 6</b> - EFECTO DE LA ADICIÓN POLISULFURO EN EL RENDIMIENTO DE LA PULPA (JIANG, 1994) .....   | 24 |
| <b>FIGURA 7</b> - COMPARACIÓN ENTRE RASGADO Y TENSIÓN PARA UNA PULPA CONVENCIONAL (REFERENCIA) Y TRES PULPAS CON COCCIONES MODIFICADAS A DISTINTAS CARGAS DE POLISULFURO (JIANG, 1994) .....   | 25 |
| <b>FIGURA 8</b> - EFECTO DE LA ADICIÓN DE 2 % DE POLISULFURO PARA DOS PULPAS CONVENCIONALES BLANQUEADAS (JIANG, 1994) .....  | 26 |
| <b>FIGURA 9</b> – A) EFECTO DE LA DOSIS DE POLISULFURO EN EL RENDIMIENTO Y VISCOSIDAD DE LAS PULPAS CELULÓSICAS DE <i>EUCALYPTUS</i> . B) EFECTO DE LA DOSIS DE POLISULFURO EN EL RENDIMIENTO Y VISCOSIDAD DE LAS PULPAS CELULÓSICAS DE <i>PINUS</i> . ..... | 36 |
| <b>FIGURA 10</b> – A) EFECTO DE LA DOSIS DE POLISULFURO EN EL NÚMERO KAPPA DE LA MADERA DE <i>EUCALYPTUS</i> . B) EFECTO DE LA DOSIS DE POLISULFURO EN EL NÚMERO KAPPA DE LA MADERA DE <i>PINUS</i> .....  | 38 |
| <b>FIGURA 11</b> - ÁLCALI EFECTIVO RESIDUAL DE LAS COCCIONES CON DIFERENTES DOSIFICACIONES DE POLISULFURO, PARA MADERAS DE <i>EUCALYPTUS</i> Y <i>PINUS</i> .....  | 38 |
| <b>FIGURA 12</b> – CONTENIDO DE CARBONO ORGÁNICO EN EL LICOR NEGRO RESIDUAL, EN FUNCIÓN DEL RENDIMIENTO CLASIFICADO, PARA LAS MADERAS DE <i>PINUS</i> Y <i>EUCALYPTUS</i> , CON DIFERENTES DOSIFICACIONES DE POLISULFURO .....                               | 39 |
| <b>FIGURA 13</b> - A) REFINACIÓN DE PULPAS CELULÓSICAS DE <i>EUCALYPTUS</i> . B) REFINACIÓN DE PULPAS CELULÓSICAS DE <i>PINUS</i> .....  | 40 |

**FIGURA 14** - A) VARIACIÓN PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA PULPAS CELULÓSICAS DE *PINUS*. B) VARIACIÓN PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS PARA *EUCALYPTUS*.....42

## RESUMO

CARREÑO MOSCOSO, Sergio Hernán, Universidade Federal de Viçosa, dezembro, 2011. **Efeito do polissulfeto em produção de celulose kraft de *Pinus radiata* e mistura de *Eucalyptus Globulus* e *Eucalyptus Nitens***. Orientador: José Lívio Gomide. Coorientadores: Adair José Regazzi e Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

Este estudo visa determinar, através de laboratório convencionais cozimento kraft, os efeitos da adição de polissulfeto no desempenho da celulose, hemicelulose, matéria orgânica do licor negro e físico-mecânicas da polpa, e entregar recomendações para testes na Constituição planta industrial, que tem um processo RDH. Os resultados mostram aumento no desempenho em relação ao de referência, 3,2% e 8,5% em *Pinus radiata* e 1,3% e 3,4% em *Eucalyptus* (mistura de 70% e 30% *Eucalyptus nitens Eucalyptus globulus*), para adições diferentes de polissulfeto. Esse aumento no desempenho pode ser explicado pelo maior teor de hemicelulose, o que confirma a ação protetora do polissulfeto. Os benefícios da aplicação em plantas de Constituição estes resultados indicam que a adição de polissulfeto de 1,5% teria um lucro anual de 3,8 milhão dólares, no montante de 10.500 mil dólares por ano, com a adição 3% do polissulfeto, razão pela qual se recomenda continuar com um estágio de aplicação industrial dentro da planta, para confirmar o custo final do projeto.

## ABSTRACT

CARREÑO MOSCOSO, Sergio Hernan, Universidade Federal de Viçosa, December, 2011. **Effect of Polysulfide in Kraft Pulp production of Pine Radiata and mixing of Eucalyptus Globulus and Eucalyptus Nitens.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-Advisers: Adair José Regazzi and Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

The objective of this study is to determine, through conventional laboratory kraft cooking, the effects of the addition of polysulfide in the performance of the pulp, hemicellulose content, organic content of black liquor and physico-mechanical properties of the pulp, and to give recommendations to develop industrial tests in Constitución Mill, which has a RDH process. The results show increases in the performance with respect to the reference, 3.2 % and 8.5 % in *Pinus radiata* and 1.3 % and 3.4 % in *Eucalyptus* (mixture of 70 % *Eucalyptus nitens* and 30 % *Eucalyptus globulus*), for different additions of polysulfide. This performance increase can be explained by the higher content of hemicellulose, which confirms the protective action of polysulfide. The benefits of the application in Constitución Mill of these results, indicate that the addition of 1.5 % polysulfide would mean an annual profit of app. USD \$ 3.800.000, which would increase to USD \$ 10.500.000 per year with the addition 3 % of polysulfide. This reason recommends to continue with a stage of industrial application in that mill, to confirm the final cost of the project.

## RESUMEN

CARREÑO MOSCOSO, Sergio Hernan, Universidade Federal de Viçosa, Diciembre, 2011. **Efecto del Polisulfuros en la producción de Pulpa Kraft de *Pinus radiata* y mezcla de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens***. Orientador: José Lívio Gomide. Conselheiros: Adair José Regazzi y Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

Este estudio tiene por objeto determinar, a través de cocciones Kraft convencionales de laboratorio, los efectos de la adición de polisulfuro en el rendimiento de la pulpa, contenido de hemicelulosas, contenido orgánico del licor negro y propiedades físico-mecánicas de la pulpa; y entregar las recomendaciones para realizar pruebas a nivel industrial en Planta Constitución, la cual posee un proceso RDH. Los resultados muestran aumentos en el rendimiento, con respecto a la referencia, de 3.2 % y 8.5 % en *Pinus radiata* y de 1.3 % y 3.4 % en *Eucalyptus* (mezcla de 70 % *Eucalyptus nitens* y 30 % *Eucalyptus globulus*), para distintas adiciones de polisulfuro. Este aumento en el rendimiento se puede explicar por el mayor contenido de hemicelulosas, lo que confirma la acción protectora del polisulfuro. Los beneficios de la aplicación en Planta Constitución de estos resultados, indican que para la adición de 1.5 % de polisulfuro se tendría un beneficio anual del orden de US\$ 3.800.000; el que ascendería a US\$ 10.500.000 al año con la adición de 3 % de polisulfuro, razón por la cual se recomienda continuar con una etapa de aplicación industrial en esa planta, para confirmar la rentabilidad final del proyecto.

## 1. INTRODUCCIÓN

Es sabido que por más de medio siglo, el rendimiento del pulpaje Kraft puede incrementarse con la adición de polisulfuro (PS). En los años sesenta el pulpaje con polisulfuro fue declamado como el proceso del futuro.

El mecanismo de acción del polisulfuro funciona por medio de la estabilización de los grupos terminales reducidos de polisacáridos contra las reacciones alcalinas. Así, se protege a los grupos terminales contra las reacciones de peeling y se retarda la degradación de las hemicelulosas.

A pesar de los intensivos estudios de laboratorio realizados en el pasado, la aplicación comercial del pulpaje de polisulfuro ha sido muy limitada. Hasta el año 2008, solo se registran nueve plantas que tienen implementados procesos de cocción con polisulfuro.

La principal limitación en los procesos actuales es la producción de polisulfuro, que generalmente se realiza oxidando el licor blanco, donde se puede obtener concentraciones en torno a 6 g/l, ya que concentraciones más altas privilegian la reacción lateral de tiosulfato, el cual no contribuye a la deslignificación, más bien, representa una pérdida en el alcalí activo del licor blanco. Con esta concentración de polisulfuro se han reportado aumentos en el rendimiento de pulpaje a menos de 2 %.

Otras investigaciones a nivel de laboratorio indican que cuando es posible obtener concentraciones de polisulfuro de 10 g/l, la cantidad de tiosulfato en las reacciones laterales se reduce sustancialmente. Estas concentraciones se han podido obtener a escala piloto por medio de procesos electroquímicos o por medio del proceso Paprilox, el cual utiliza lodos de cal con  $MnO_2$  como catalizador; también se han desarrollado procesos que permiten alcanzar concentraciones de  $Na_2S_x$  entre 6 y 23 g/l por medio del uso de catalizadores específicos. Así, con esta concentración más alta se puede obtener mayores rendimientos, sobre el 3 %.

El pulpaje Kraft que utiliza polisulfuro muestra los siguientes beneficios:

- Aumento en el rendimiento de la pulpa de un 1 % o más.
- Reducción en la carga que se envía a la caldera recuperadora.

- Reducción en el consumo de álcali efectivo por mayores concentraciones del licor con polisulfuro.
- Mínimos cambios en las propiedades físicas de la pulpa.
- Reducción en la emisión de olores (TRS).
- No se han observado aumentos de corrosión.

Por lo tanto, el presente estudio tiene por objetivo determinar, por medio de cocciones convencionales a nivel de laboratorio, algunos de los beneficios ya descritos, principalmente relacionados con el rendimiento de la pulpa y el contenido orgánico del licor negro; además de proponer las recomendaciones para desarrollar esta prueba a nivel industrial en Planta Constitución, la cual posee un proceso RDH para el pulpaje Kraft y se encuentra limitada en su producción por tener, en estos momentos, una Caldera Recuperadora sobre-cargada.

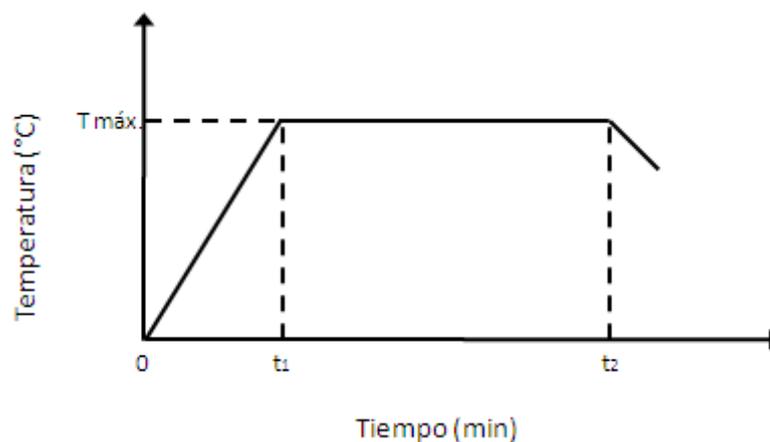
## 2. REVISION DE LITERATURA

### 2.1. PROCESO DE PULPAJE KRAFT

#### 2.1.1. Cocción Kraft Convencional

El proceso de cocción Kraft convencional trata la madera con una mezcla de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) en proporciones definidas. El proceso de deslignificación de la madera depende de la presencia de álcali, mientras que el sulfuro desempeña el papel de catalizador de las reacciones de deslignificación a través de la acción del ión bisulfuro (HS<sup>-</sup>) (MELO, 1995).

El proceso discontinuo o batch de pulpaje se inicia con la carga de las astillas, que se alimentan en forma simultánea con vapor o licor negro débil. El esquema de trabajo contempla un tiempo de calentamiento hasta temperatura máxima (tiempo  $t_1$ ) y un periodo a temperatura máxima (tiempo de reposo o tiempo  $t_2 - t_1$ ), tal como se aprecia en la figura 1.



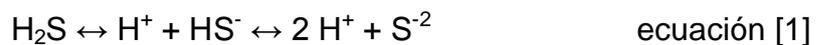
**Figura 1** – Curva de calentamiento en la cocción Kraft convencional (MELO, 1995)

Durante el proceso de cocción kraft, se presentan las siguientes etapas (MELO, 1995):

- Transporte de reactivos al interior de las astillas, proceso que comprende:
  - a) Penetración capilar: flujo de reactivos hacia los espacios vacíos en la madera.
  - b) Difusión molecular: reemplazo de reactivos en la medida que se consumen por la reacción química.
- Transporte de los reactivos hasta las superficies sólidas, donde se adsorben.
- Reacción química, propiamente tal, con los componentes de la madera.
- Desorción de los compuestos formados en la reacción.
- Transporte de estos compuestos hasta la superficie de la astilla.

Las reacciones químicas que se generan durante el pulpaje Kraft presentan efectos que se pueden dividir considerando i) el tipo de estructura molecular afectada y ii) la reacción en la cocción. Las reacciones deseadas en el pulpaje Kraft son la degradación y disolución de la lignina. Estas reacciones químicas dependen de las concentraciones de los productos químicos usados, el tiempo y la temperatura.

Los principales agentes químicos que participan en la cocción Kraft, NaOH y Na<sub>2</sub>S son electrolitos, disociándose en solución acuosa, formando iones Na<sup>+</sup>, HS<sup>-</sup>, S<sup>-2</sup>. Así, las reacciones de disociaciones del sulfuro se pueden presentar a través del siguiente equilibrio químico (GOMIDE, 1979):



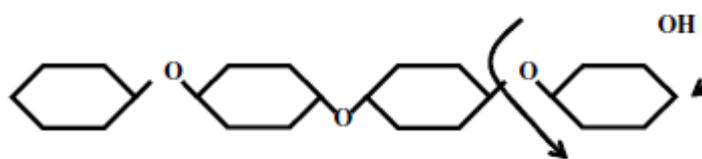
El ión S<sup>-2</sup> es una base más fuerte que el agua, por lo que reacciona con ella formando ión bisulfuro (HS<sup>-</sup>) que a su vez también reacciona con el agua formando sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), de acuerdo a las siguientes reacciones de hidrólisis:



Este equilibrio es dinámico, presentando variaciones durante la cocción. Como se puede apreciar de las ecuaciones anteriores, la posición del equilibrio depende de la concentración de los iones hidroxilo (pH del sistema).

#### Reacción con los carbohidratos:

Las principales reacciones que afectan a los carbohidratos en el pulpaje Kraft son la reacción “peeling”, la reacción “stopping” y la hidrólisis alcalina. La reacción “peeling” afecta principalmente a la celulosa y a los grupos xilanos y glucomanos, debido a la presencia de un ambiente alcalino. Esta reacción ocurre en las primeras etapas de la cocción Kraft y reduce los grupos terminales de la cadena de carbohidratos, tal se muestra en la figura 2.



**Figura 2** – Reacción de peeling que ocurre en la primera etapa de cocción (KARLSTRÖM, 2009)

Debido a la reacción de “peeling”, los carbohidratos son convertidos en diferentes ácidos hidroxílicos, además se forman ácidos fórmicos, acético y dicarboxílicos. Esta reacción se interrumpe por la reacción de “stopping” con la que compete, ya que esta última convierte el grupo extremo reductor a un grupo de ácidos carboxílicos estables. La mayoría de estas reacciones ocurren antes que se alcance la temperatura de cocción (KARLSTRÖM, 2009).

#### Reacción con la lignina:

Por otro lado, también se produce la deslignificación que ocurre en tres fases:

- Fase inicial: se remueve una pequeña cantidad de lignina.
- Fase de deslignificación (intermedia): se remueve la mayor parte de la lignina.
- Fase final: hay deslignificación residual lenta.

Las velocidades de deslignificación son distintas en cada fase y están determinadas por la concentración de los reactantes primarios, los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{SH}^-$  así como otras variables (concentración de lignina disuelta, fuerza iónica, entre otros).

## **2.2. MODIFICACIONES AL PROCESO KRAFT**

El proceso Kraft convencional, de amplia aceptación, presenta algunas desventajas que se pueden resumir en lo siguiente:

- El rendimiento de pulpa es bajo si se compara con el contenido de carbohidratos en la madera.
- La deslignificación consume una parte importante de álcali y se requieren tiempos largos y altas temperaturas.
- Hay generación de gases de mal olor, derivados de la presencia de compuestos de azufre reducido.
- La lignina residual debe eliminarse en un proceso adicional de blanqueo, con problemas de costo e impacto ambiental.

Todo esto, junto al aumento de las presiones ambientales, regulaciones cada vez más estrictas y la necesidad por parte de la industria de optimizar sus procesos para aumentar sus beneficios han llevado al desarrollo de diversas modificaciones al proceso kraft en los últimos años, dentro de las que destacan (REVENGA, 1994):

- a) Utilización de aditivos químicos para mejorar el rendimiento de la pulpa a través de la estabilización de los carbohidratos.
- b) Procesos de cocción Kraft modificados para producir una deslignificación más selectiva que permita alcanzar niveles más bajos de lignina residual (deslignificación extendida).

- c) Aplicación de pre-tratamientos a la materia prima fibrosa con el fin de modificar su composición y, de este modo, su comportamiento en la etapa de cocción alcalina.
- d) Utilización de aditivos orgánicos catalizadores de la deslignificación capaces de sustituir a los compuestos de azufre (aminas, antraquinonas, fenacina, polisulfuros, entre otros).
- e) Cocción rápida en fase vapor, con reducción del tiempo de cocción y mejora del aprovechamiento del álcali adicionado.

La aplicación a escala industrial de los aditivos mencionados en los apartados a) y d) se ha visto obstaculizada por el impacto ambiental que provocan, recuperación de productos químicos, costos y dificultades tecnológicas en general. Salvo en los casos del polisulfuro y la antraquinona, el resto de los aditivos no ha sido utilizado a escala industrial.

## **2.3. DESLIGNIFICACIÓN EXTENDIDA**

La deslignificación extendida se refiere a modificaciones en los procesos de fabricación de pulpa, en particular de los procesos Kraft, con el fin de prolongar o extender la cocción para obtener un menor contenido de lignina en la pulpa o un menor número Kappa en el digestor. Todas estas modificaciones se enfocan en trabajar en la etapa de deslignificación propiamente tal.

Entre los procesos batch que utilizan la deslignificación extendida se encuentra el proceso RDH.

### **2.3.1. Proceso RDH**

La tecnología RDH fue desarrollada por la compañía Beloit a principios de 1980 y se basó en patentes que enfatizaron la reutilización de energía y químicos calientes y agotados de cocción Kraft de la manera más eficaz posible. Beloit realizó

múltiples cambios en sus patentes, mejorando la calidad de dicha tecnología, en el proceso de evolución a su estado actual.

El proceso RDH se basa en el reciclaje de altos volúmenes de licores agotados a través del digestor, donde una cantidad substancial de energía a temperaturas adecuadas se recicla y además se permite la reutilización de químicos, específicamente de sulfuro de sodio, el cual es clave para extender la deslignificación (PLANTA CONSTITUCIÓN, 1996).

#### **2.4. UTILIZACION DE ADITIVOS EN EL PULPAJE KRAFT**

La búsqueda de reactivos capaces de reemplazar al sulfuro de sodio está motivada por el desarrollo de procesos alcalinos que generen un menor impacto ambiental y más eficaces, que proporcionen pulpas de calidad, al menos, similares a las obtenidas por un proceso Kraft convencional.

La utilización de aditivos químicos se basa en que los grupos reductores de las aldosas terminales presentes en los polímeros son el origen de las pérdidas de carbohidratos. De este modo, se han propuesto diversos métodos orientados hacia la modificación de estos grupos, para así minimizar la degradación e incrementar el rendimiento de la pulpa (REVENGA, 1994).

Según Revenga (1994), tales propuestas se basan en:

- a) Reducir el grupo terminal aldehídico a alcohol primario con borohidruro de sodio, hidracina ó hidroxilamina.
- b) Oxidar los grupos carboxílicos con polisulfuros.
- c) Bloquear el grupo reductor terminal mediante pre-tratamiento con ácido sulfhídrico gaseoso ó hidrosulfuro de amonio.

### 2.4.1. Uso de Polisulfuro como Aditivo

Los polisulfuros fueron utilizados inicialmente en el año 1940 y resurgieron de nuevo a mediados de 1980. En ese tiempo se publicaron varios trabajos relativos a su uso y se desarrollaron diversos ensayos a nivel de laboratorio debido a su atractivo económico, sin embargo, no fue posible una aplicación más amplia debido a la falta de adecuados métodos de generación (QUINDE, 2006).

Actualmente, la producción de polisulfuro se basa en el aprovechamiento de los sulfuros del licor blanco.

La incorporación de polisulfuros en el licor usado en la fabricación de pulpa se lleva a cabo por métodos como:

- a) La disolución de azufre elemental en el licor blanco (JIANG, 1992).
- b) La adición de polisulfuro al licor blanco.
- c) La oxidación al aire del licor blanco (GRIFFIN, 1995).
- d) El uso de catalizadores (HANAKEN, 1997).

El polisulfuro tiene como fórmula química  $\text{Na}_2\text{S}_x$ , donde  $X$  es mayor que 1 (generalmente se encuentra entre 3 y 5).

La principal propiedad que presenta, y que lo hace atractivo en el uso del proceso de pulpaje, es su capacidad para estabilizar los carbohidratos con lo que es posible aumentar el rendimiento de la pulpa.

Sin embargo, presenta algunos problemas que no han permitido que sea utilizado ampliamente, entre los que podemos mencionar:

- a) Incerteza en cuanto a la resistencia de la pulpa.
- b) Problemas en el ciclo de recuperación.
- c) Tecnología que no ha sido desarrollada completamente.
- d) Requiere de inversión inicial.

## 2.4.2. Producción de Polisulfuro

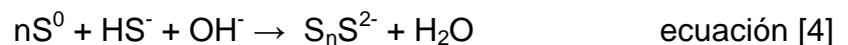
La incorporación de polisulfuro en el licor blanco se puede llevar a cabo por distintos métodos, los cuales buscan la oxidación del sulfuro a polisulfuro. Los principales mecanismos de adición son los siguientes:

- Adición de azufre.
- Proceso Moxy.
- Proceso Chiyoda.
- Paprican.
- Electroquímico.

A continuación se describe cada uno de los mecanismos de formación del polisulfuro:

### Adición de Azufre:

En este mecanismo, la formación de polisulfuro se produce por la adición directa de azufre elemental al licor blanco. Así, el azufre oxida el sulfuro a polisulfuro consumiendo soda, de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta forma, sin embargo, presenta algunas desventajas tales como:

- a) Disminución de la alcalinidad.
- b) Aumento en la relación azufre / sodio.
- c) Aumento en la emisión de olores.

### Proceso Moxy:

Un mecanismo que es muy utilizado en la industria para generar polisulfuro, es la oxidación del licor blanco por medio de aire, oxígeno y con la presencia de un catalizador de carbón activado, proceso que se conoce como Moxy (HANAKEN, 1997; YAMAGUCHI, 1983), sin embargo, éste es muy caro y requiere de un licor blanco muy limpio (con menos de 5 ppm en sólidos suspendidos), razones por las cuales se dificulta su aplicación a nivel industrial.

Las reacciones que aquí ocurren son las siguientes:



### Proceso Chiyoda:

Corresponde a una mejora en el proceso catalítico de formación del polisulfuro, tomado a partir del proceso Moxy.

### Proceso Paprican:

Otra forma de oxidar el licor blanco, es a través del proceso PAPRICAN, el cual emplea aire u  $\text{O}_2$  mediante burbujeo y licor blanco aplicado en el tercer caustificador (ULOTH, 1997).

### Proceso Electroquímico:

En este proceso, el licor blanco es oxidado en una celda electrolítica para producir polisulfuro en el ánodo, mientras el hidróxido de sodio es formado en el cátodo.

La reacción que se desarrolla aquí es:



Con esto es posible reducir la formación de compuestos secundarios, produciendo altas concentraciones de polisulfuro en el licor (WATANABE, 2001).

### **2.4.3. Producción de Polisulfuro a Nivel Industrial**

El uso de licor de polisulfuro o licor naranja ha aumentado en los últimos años. Las compañías han desarrollado agentes catalizadores que pueden oxidar el azufre en el licor blanco para formar polisulfuro. Mead Corp. con su proceso Moxy y Chiyoda International han tenido una participación activa en la generación de polisulfuro. En 1997, varias plantas ubicadas en Japón y Europa, estaban utilizando el polisulfuro en su proceso de pulpaje (ULOTH, 1997).

Otro método utilizado en forma industrial es el método Paprilox, el cual utiliza lodos de cal en la formación del polisulfuro. Ensayos de laboratorio han demostrado que la presencia de estas partículas en el licor blanco aumenta la generación de polisulfuro; por este motivo este método se ha convertido en una alternativa a escala industrial (ULOTH, 1997).

#### Caso N° 1: Formación a partir de catalizador

En 1987, en la Planta Shirakawa de Mitsubishi Paper Mill Ltd. (MPM) se instaló una planta de polisulfuro como un sistema en línea entre el almacenamiento de licor blanco y los digestores. Para esto, instaló un filtro de alto rendimiento que permitió reducir la cantidad de sólidos suspendidos desde 30 a 50 ppm a menos de 5 ppm en el licor blanco. Este alto rendimiento contribuyó al buen funcionamiento del sistema, mediante la protección del catalizador de suciedades, lo que asegura la máxima generación de polisulfuro y vida del catalizador.

Junto a lo anterior, se añadió un reactor de oxidación catalítica, el cual demostró ser muy efectivo, ya que la ganancia de polisulfuro es de 6.0 a 6.5 g/l

como S (azufre) cuando la sulfidez del licor blanco es de 30 % de álcali activo. Esta concentración es más que suficiente para poder realizar una cocción con polisulfuro de forma eficaz.

El catalizador, que se desactiva lentamente por la adhesión de sólidos suspendidos que quedan en el líquido filtrado, se normaliza por medio de un lavado con ácido clorhídrico; estos lavados se realizaron cada tres o cuatro meses durante la operación normal del catalizador y luego la frecuencia aumentó a uno o dos meses cuando el catalizador se acercaba al final de su vida útil. El primer cambio de catalizador fue necesario después de tres años de funcionamiento.

Con esta implementación, mostraron aumentos en el rendimiento de la pulpa de latifoliadas en un 1 % (HARA, 1991).

En 1990 otra planta de Mitsubishi Paper Mill Ltd. (MPM), Hachinohe, instaló dos filtros y dos reactores en paralelo para la generación de polisulfuro.

Los filtros se lavan en forma automática cada 24 horas y permiten reducir los sólidos suspendidos en el licor blanco desde 40 a 50 ppm hasta menos de 5 ppm. El primer lavado ácido de los filtros se realiza después de un año de operación y a esa fecha aún no se requería un cambio del filtro.

Esta planta es capaz de producir licor con polisulfuro (licor naranja) con 5.5 g/l a 6.0 g/l como S (azufre), lo que resulta en aproximadamente en 0.9 % de polisulfuro como azufre en madera.

En esta planta, se midió en forma indirecta el aumento en el rendimiento de la pulpa proyectando aumentos de hasta 1 % (HARA, 1991).

### Caso N° 2: Paprican

Según Uloth (1997), el proceso comercial basado en carbón activado opera con una selectividad de polisulfuro de 60 % a 80 %, generando concentraciones entre 6 g/l a 7 g/l de polisulfuro.

Se realizaron ensayos usando en un reactor piloto diseñado para simular la aspersión de oxígeno o aire de un caustificador, el cual se instaló en dos plantas de pulpaje Kraft (una continua y otra batch) (ULOTH, 1997).

Con este diseño se utilizó el método Paprican empleando oxígeno para producir polisulfuro, donde se alcanzó una selectividad de 50 %, la cual mejoró hasta

más de 70 % al añadir pequeñas cantidades de  $\text{MnO}_2$ , alcanzando concentraciones mayores a 6 g/l en un tiempo de reacción entre 70 y 90 minutos.

Cuando se utiliza aire para la generación de polisulfuro, la velocidad de formación del mismo es más lenta que cuando se utiliza oxígeno.

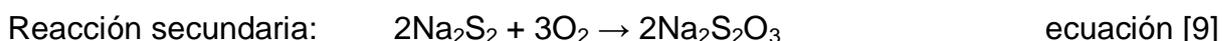
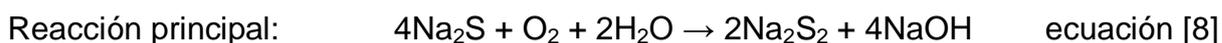
En el caso del aire, la producción de polisulfuro puede alcanzar una selectividad mayor al 80 %, sin embargo, las concentraciones alcanzadas son menores a las 4 g/l, las que pueden mejorar hasta poco más de 7 g/l con la adición de pequeñas cantidades de  $\text{MnO}_2$ , sin embargo, los tiempos de reacción aumentan hasta 180 minutos.

Ya sea con oxígeno o con aire, alcanzar concentraciones de polisulfuro mayores a 6 g/l es suficiente para que el proceso de pulpaje sea sustentable. Una evaluación económica indica que si el rendimiento de la pulpa alcanza un 2 % de aumento, los costos de inversión de capital de este tipo de sistema se pueden pagar en 2 a 5 meses para plantas que producen pulpa kraft sobre 1000 ton/día (ULOTH, 1997); este tiempo varía dependiendo del cuello de botella que presente la planta.

Este desarrollo se llevó a nivel industrial por Paprican / Chemetics Paprilox™ con el apoyo de la empresa Kvaerner (TENCH, 2000). Este desarrollo ofrece como beneficio en la designificación del pulpaje kraft un mayor rendimiento en la pulpa a un mismo número Kappa, o bajo número Kappa a un mismo rendimiento.

#### **2.4.4. Reacciones Laterales durante la Producción de Polisulfuro**

Durante el proceso de formación del polisulfuro existen reacciones laterales que generan la formación de tiosulfato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), el cual constituye un compuesto indeseable, mediante las siguientes reacciones (WATANABE, 2001):



Así, el control de la reacción de oxidación del  $\text{Na}_2\text{S}$  es importante para poder maximizar la cantidad de polisulfuro a producir y minimizar la presencia de tiosulfato.

La eficacia de este control y la eficiencia de la producción de polisulfuro se pueden medir mediante la “conversión de sulfuro” y la “selectividad del polisulfuro”, que se definen a través de las ecuaciones N° 1 y N° 2 respectivamente (NAKAMURA, 1988):

$$\text{Conversión de sulfuro} = \frac{\text{Sulfuro Convertido}}{\text{Sulfuro inicial}} \quad \text{ecuación [10]}$$

$$\text{Selectividad del polisulfuro} = \frac{\text{Polisulfuro}}{\text{Sulfuro Convertido}} \quad \text{ecuación [11]}$$

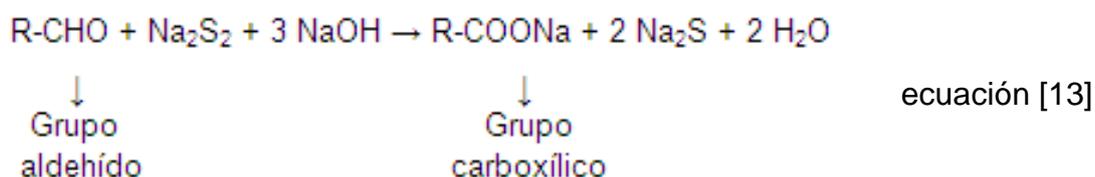
También se debe considerar que los polisulfuros son inestables, ya que a bajas temperaturas se descomponen lentamente; pero a temperaturas mayores a 130 °C la descomposición es más rápida, de acuerdo a la siguiente ecuación:



#### 2.4.5. Reacción del Polisulfuro con los Carbohidratos

La pérdida de carbohidratos en el pulpaje Kraft se reduce estabilizando las reacciones alcalinas de peeling. Así, el polisulfuro, bajo condiciones alcalinas, actúa oxidando los grupos aldehídos (terminales reducidos) en grupos carboxílicos que son capaces de resistir la acción de la soda durante la cocción. Con esto se estabilizan los carbohidratos, principalmente las hemicelulosas y dentro de este grupo, los glucomananos para el caso de las coníferas y xilanos para las latifoliadas, ya que se detiene su degradación (reacción de peeling) (HANAKEN, 1997; JIANG, 1994).

Esto ocurre a través de la siguiente reacción:



El polisulfuro, en sí, no tiene efecto sobre la tasa de deslignificación de la pulpa. Las aplicaciones del polisulfuro se orientan a la estabilización de los carbohidratos en el inicio de la cocción inhibiendo la reacción de peeling. (PEKKALA, 1982; LI, 1998; QUINDE, 2006).

Esta protección, mejora o aumenta el rendimiento dejando más carbohidratos en la pulpa, especialmente hemicelulosas, lo que permite realizar la cocción a un número Kappa más bajo. Además, no hay aumentos en las emisiones de azufre y el polisulfuro no cambia la sulfidez del licor.

Las dosis de aplicación de los polisulfuros están en el rango de 1 a 3 %, con beneficios en el rendimiento de la pulpa del orden de 2 a 3 %.

## **2.5. USO DE POLISULFURO**

### **2.5.1. Uso de Polisulfuro en los Procesos de Cocción**

#### Cocción convencional:

El uso de licor blanco con polisulfuro es sencillo en las operaciones de cocción kraft convencional, ya que el licor blanco normal se convierte a licor blanco polisulfuro y ese licor se utiliza de la misma manera que el licor blanco normal. Después de la impregnación en las astillas de madera en el digestor y durante el aumento de la temperatura sobre 100° C, el polisulfuro reacciona con los carbohidratos haciéndolos menos vulnerables a la degradación alcalina. Posteriormente, durante la cocción, cuando la temperatura aumenta a más de 140 °C, el resto del polisulfuro se degrada rápidamente por descomposición térmica. Como todos los sistemas de cocción tradicionales utilizan licores de cocción con temperaturas iniciales muy por debajo de 100 °C y la temperatura en el digestor se eleva lentamente o por etapas, el polisulfuro ha tenido la posibilidad de reaccionar y facilitar un mayor rendimiento de la pulpa (TIKKA, 2003).

#### Cocción modificada:

El desarrollo de los sistemas de cocción batch ha causado una desviación importante de la tecnología de cocción convencional, como es la cocción modificada.

El licor blanco se introduce en el digestor como "licor blanco caliente", que se ha calentado con el calor del licor gastado previamente generado y vapor (se entiende por "caliente", en este caso, un licor que tiene una temperatura por encima de su punto de ebullición a presión ambiente, es decir, un licor que se debe almacenar en un recipiente presurizado).

En estas modificaciones a los procesos batch, la temperatura del licor blanco caliente es de 140 – 180 °C, por lo que el uso de polisulfuro es inviable ya que es inestable a altas temperaturas; el químico comienza a degradarse a temperaturas superiores a 100° C, y se degrada completamente en pocos minutos a 150 °C. Este hecho ha imposibilitado el uso de polisulfuro en los modernos procesos de pulpaje Kraft modificados, desarrollados para una mayor economía de energía y químicos y para una mejor calidad de la pulpa.

Así, para que el polisulfuro se pueda utilizar correctamente en este tipo de cocciones es necesario realizar cambios en la infraestructura del área de digestores y almacenamiento de licor (TIKKA, 2003).

A pesar de lo anterior, a escala de laboratorio, es posible estudiar el efecto del polisulfuro en la pulpa por medio de ensayos en cocciones batch convencionales, ya que como se mencionó en el punto 2.4.3, el polisulfuro solo actúa en la primera etapa de la cocción, sin influir en la etapa de deslignificación, que es donde actúan las cocciones extendidas.

## **2.5.2. Uso de Polisulfuro en la Industria**

### Caso N° 1: Mitsubishi Paper Mills Ltd

Se ha implementado el proceso de polisulfuro con éxito en dos plantas de la compañía Mitsubishi Paper Mills Ltd.; la Planta Shirakawa y la Planta Hachinohe, ambas plantas tienen este sistema operativo desde julio de 1987 y abril 1990, respectivamente.

Para poder implementar este proceso se usó para la fabricación de polisulfuro, el proceso Chiyoda, el cual usa carbón activado granular como catalizador del licor blanco y un nuevo filtro para el licor blanco (HARA, 1991).

Con este proceso, se pudo observar en la planta Shirakawa los siguientes beneficios (HARA, 1991):

- El rendimiento de la pulpa aumento en 1 %, al compararla con una cocción Kraft convencional. Esto se comprobó por medio de test de canastos en los digestores batch, análisis de carbohidratos en la pulpa, caracterización del licor negro y cambios de la producción de vapor en la Caldera Recuperadora.
- Se redujo la carga hacia la Caldera Recuperadora, lo que se reflejó en una disminución en el contenido orgánico.
- La cantidad de álcali alimentado a los digestores, por tonelada de pulpa, disminuyo en un 4 % ya que aumento la concentración de álcali efectivo como resultado de la oxidación del licor blanco.
- No se observaron cambios en los requerimientos de blanqueo. Tampoco se registraron cambios en las propiedades medidas de la pulpa.

En cambio, en la Planta Hachinohe se registraron los siguientes beneficios (HARA, 1991):

- La cocción con polisulfuro no requiere cambios adicionales en las condiciones normales de cocción, además se observó un menor consumo de licor blanco.
- La cocción con polisulfuro muestra que, para un mismo número Kappa, se requiere un menor volumen en carga de licor (con licor que contiene una alta concentración de álcali efectivo).
- El uso de polisulfuro redujo la producción de vapor, lo que resultó en un menor contenido orgánico en el licor negro.
- El licor negro, proveniente de la cocción con polisulfuro, muestra una menor viscosidad lo que hace que la operación en el área de Evaporadores sea más eficiente y el vacío sea más estable.

- En el caso de esta planta, resultó complicado medir en forma directa el aumento en el rendimiento de la pulpa con polisulfuro. Sin embargo, de forma indirecta y por medio de la determinación de carbohidratos en la pulpa se observó un aumento en el contenido de xilanos para la pulpa con polisulfuro, lo que indica que el rendimiento de la pulpa pudo aumentar hasta un 1 %.
- También se registró, en forma cualitativa, una disminución en la emisión de olores de la planta.

### Caso N° 2: Metso

Otros estudios realizados en coníferas a nivel de laboratorio y con el apoyo de la empresa Metso, han evaluado cambios en la cocción batch extendida a fin tener alternativas para poder incorporar el polisulfuro dentro de la línea productiva aplicado a la fabricación de celulosa de pino (TIKKA, 2003).

Este estudio proporciona un método para producir celulosa utilizando licor blanco polisulfuro, mediante la adición de licor blanco polisulfuro en la impregnación y en una etapa final de deslignificación con licor blanco y la adición opcional de catalizador de cocción (antraquinona), lo que da como resultado un rendimiento mejorado de la pulpa.

### Caso N° 3: Domtar – Planta Espanola

La utilización de polisulfuro, el cual se obtuvo por medio del método Paprican, en la producción de pulpa se comprobó en esta planta donde se obtuvieron los siguientes beneficios (TENCH, 2000):

- Si la Máquina está limitada: no se observa aumento en la producción y los costos de la madera bajan hasta un 6.4 %.
- Si el Digestor está limitado: 3 % de aumento en la producción y los costos de la madera bajan hasta un 6.4 %.
- Si la Caldera Recuperadora está limitada: 6 % de aumento en la producción y los costos de la madera bajaron hasta un 6.4 %.

### 2.5.3. Nuevas Tecnologías en la Industria

Si bien una de las potenciales mejoras que es posible desarrollar en el pulpaje con el uso de polisulfuro, es la protección de las fibras a las reacciones peeling que llevan a su degradación, así como también la reducción en la formación de TRS, disminución en la corrosión de los equipos y ahorros en cuanto al uso de agua o vapor; el desarrollo que ha alcanzado es limitado, debido a que no se ha generado un mecanismo para producir polisulfuro ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) sin la presencia de otras formas de oxidación del mismo ( $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Así, Industrial Catalytic Tech. Inc. de Canadá ha desarrollado un diseño propio de catalizador que permite generar in situ polisulfuro ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ) en concentraciones de 6 a 23 g/l.

El diseño ofrecido para producir polisulfuro es comercialmente favorable y factible para cualquier tipo de planta y capacidad de la misma. Opera en forma continua, es suave y genera ahorros de energía, además, el catalizador presenta una vida útil de 4 años de operación. La sustitución de equipos por los requeridos por este diseño tiene un costo de 30 % a 50 % del capital de inversión (entre 10 a 12 millones de dólares). Los equipos incluyen torres catalíticas con diseño y sistema internos propios de Industrial Catalytic Tech. Inc.

La composición de tres catalizadores que han desarrollado, permite la oxidación selectiva del  $\text{Na}_2\text{S}$  generando un licor de cocción en el cual se ha aumentado la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}_x$ .

Las principales características de este diseño, informadas por Industrial Catalytic Tech. Inc., son (YEREMEY, 2008):

- Equipos confiables.
- Alta selectividad en la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}_x$  de 6 a 23 g/l.
- Uso de materiales catalíticos reciclables.
- Operación segura, requiere muy poca atención.
- Recuperación de costos dentro de un año.

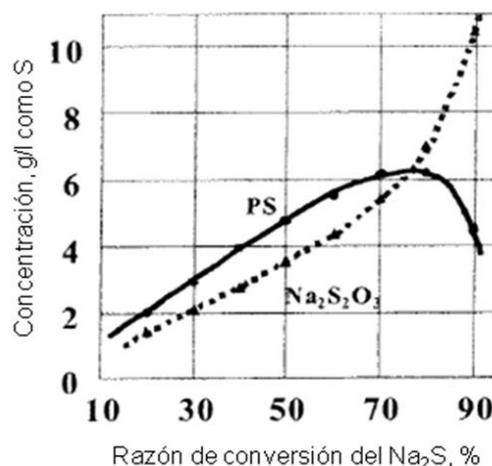
Las mejoras que proporciona al proceso de pulpaje, informadas por Industrial Catalytic Tech. Inc., son (YEREMEY, 2008):

- Aumentos en los rendimientos de la pulpa de 3 % a 8 %.
- El proceso es más suave y la deslignificación de la fibra es más selectiva.
- Ahorros en energía / agua para la cocción de 20 % a 30 %.
- Mejoras en el balance de químicos para la cocción, con ahorros de alcalí de un 5 %.

## 2.6. EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN DEL POLISULFURO

En la bibliografía se reportan los efectos de la concentración del polisulfuro dependiendo del tipo de proceso que lo genera, así tenemos (WATANABE, 2001):

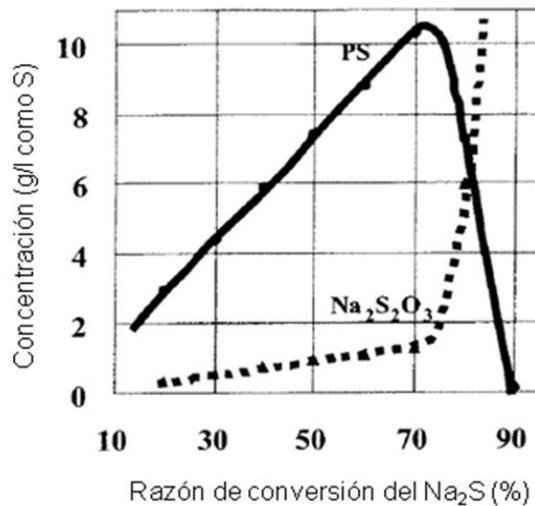
i. **Conversión del polisulfuro (oxidación con aire u oxígeno):** mediante este mecanismo es posible observar que la formación de tiosulfato aumenta exponencialmente con la razón de conversión del  $\text{Na}_2\text{S}$ ; debido a esto la concentración de polisulfuro en el licor solo alcanza valores de 6 g/l. Esto se puede apreciar en la siguiente figura:



**Figura 3** - Concentración de polisulfuro y tiosulfato versus razón de conversión de  $\text{Na}_2\text{S}$  en el licor, por medio de oxidación con aire (WATANABE, 2001)

ii. **Conversión del polisulfuro (electrolisis):** mediante este mecanismo es posible alcanzar altas concentraciones de polisulfuro, mayores a 10 g/l, con el uso eficiente de la corriente eléctrica mientras se mantiene la sulfidez.

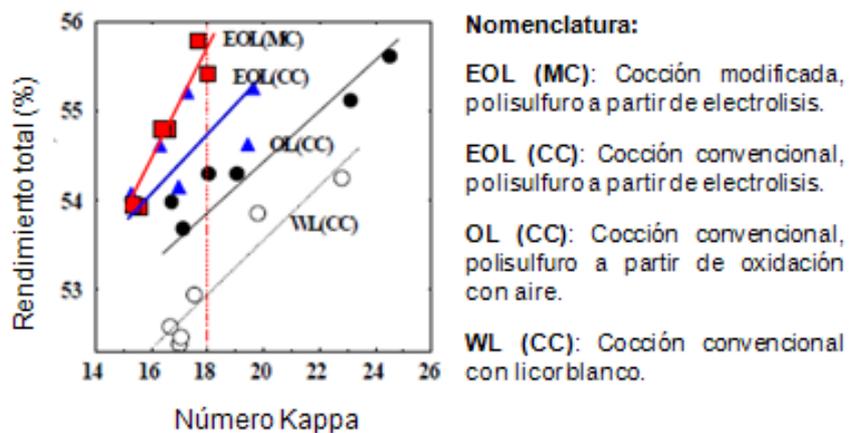
Las concentraciones de tiosulfato son muy bajas en comparación a las obtenidas por medio de un proceso de oxidación con aire. Esto se puede apreciar en la siguiente figura:



**Figura 4** - Concentración de polisulfuro y tiosulfato versus razón de conversión de Na<sub>2</sub>S en el licor, por medio de electrolisis (WATANABE, 2001)

Con estos antecedentes podemos ver el efecto de la concentración del polisulfuro en el rendimiento de la pulpa.

En la siguiente figura se puede apreciar que el rendimiento de la pulpa es mayor en las cocciones convencionales con polisulfuro obtenido a partir de electrolisis, que en aquellas donde el polisulfuro se ha obtenido a partir de oxidación con aire. En el caso de usar cocciones modificadas, el aumento en el rendimiento de la pulpa es aún más notorio.



**Figura 5** - Rendimiento total versus número kappa para diferentes procesos de cocción (WATANABE, 2001)

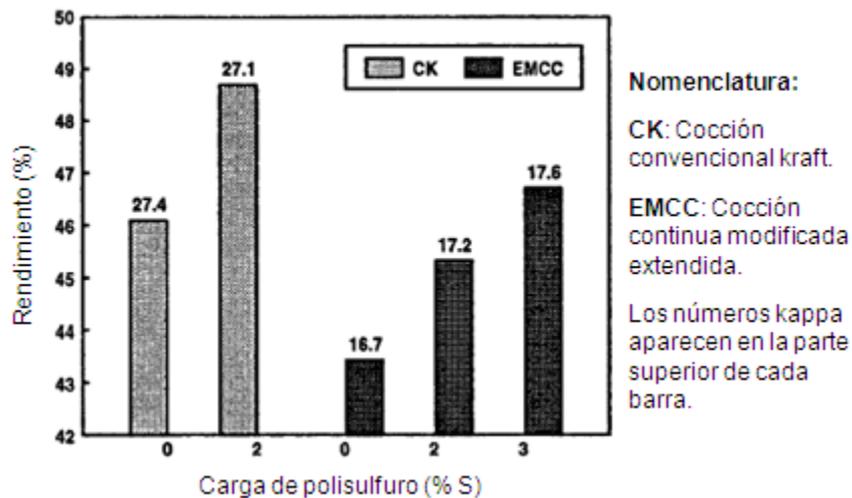
## 2.7. PROPIEDADES DE LA PULPA CON LA ADICIÓN DE POLISULFURO

### 2.7.1. Rendimiento de la Pulpa

En cocciones extendidas (continuas), realizadas a Kappa cercanos a 17, la adición de polisulfuro registró aumentos en el rendimiento de la pulpa de 2 % y 3 % con cargas de polisulfuro de 2 % y 3 %, respectivamente. En cambio, en cocciones convencionales realizadas a Kappa cercanos a 30, la adición de una carga de polisulfuro de 2 % muestra un incremento en el rendimiento que alcanza un valor de 2.5 % con respecto a la cocción convencional. Estos ensayos se han realizado con astillas de pino (JIANG, 1994).

Esto sugiere que el rendimiento de la pulpa aumenta cuando se incrementa la cantidad de polisulfuro añadido y además, este aumento es más notorio a números Kappa más altos. En otros estudios, el rendimiento de la pulpa ha aumentado entre 1.2 % a 2 % por cada 1 % de polisulfuro adicionado, y este incremento es mayor a Kappa altos (JIANG, 1994).

Lo anterior se puede ver en la siguiente figura:



**Figura 6** - Efecto de la adición polisulfuro en el rendimiento de la pulpa (JIANG, 1994)

Según Jiang (1994), hay dos posibles factores que pueden ser responsables de la disminución del rendimiento. Uno, es el aumento en la degradación de los carbohidratos, cuando la cocción ocurre a kappa menores de 30, en especies de pino.

El otro factor se refiere a la mayor retención de hemicelulosas en las pulpas que se han producido con polisulfuro. Esto debido al bajo grado de polimerización y la estructura amorfa de las hemicelulosas, que hace que sean menos estables que la celulosa bajo las condiciones alcalinas de pulpaje, lo que provoca una mayor remoción de ellas cuando la cocción ocurre a un número kappa bajo.

El aumento en el rendimiento de la pulpa también ha podido ser confirmado a través de factores operacionales como son el menor consumo de astillas y los niveles de pulpa producidos en periodos con y sin polisulfuro (HARA, 1991). También se ha confirmado, cuantitativa o cualitativamente, mediante test de canastillos en digestores batch, análisis de carbohidratos en la pulpa, caracterización del licor negro y carga de vapor en la caldera recuperadora (HARA, 1991).

Otros estudios, también realizados en cocciones extendidas pero utilizando latifoliadas, reportan mejoras en el rendimiento de la pulpa, aunque las cifras entregadas son menores, ya que alcanzan valores de 0.6 % y 1 % para cargas de 1 % y 1.5 % de polisulfuro respectivamente. Sin embargo, los rendimientos obtenidos en el laboratorio a partir de esta experiencia son menores que los rendimientos

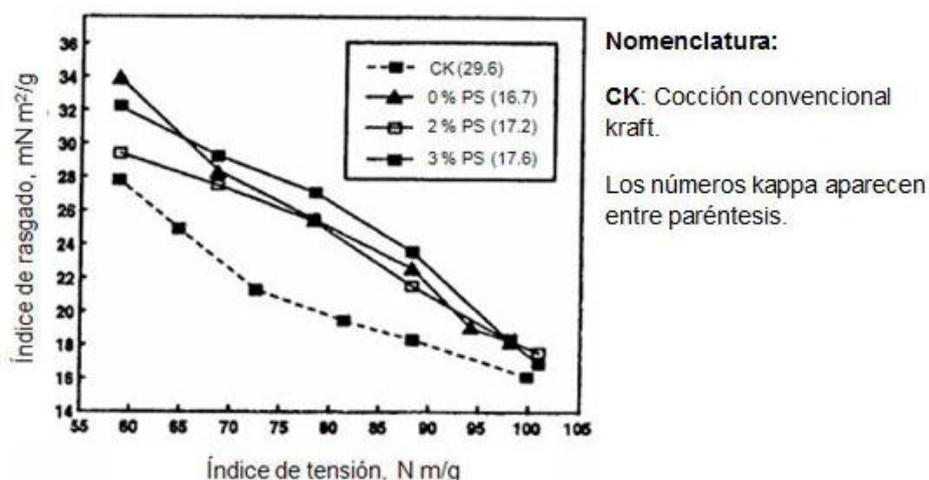
obtenidos en plantas en Japón, las que han informado aumentos de 1 % en el rendimiento para cargas de polisulfuro de 1 % (PRASAD, 1995).

Según Uloth (1997), en pulpas de coníferas se pueden esperar aumentos de un 1 % en el rendimiento de la pulpa por un 1 % de polisulfuro agregado al licor de cocción, alcanzando un máximo de rendimiento con la adición de polisulfuro de hasta un 8 %. Así, el polisulfuro también se puede usar para aumentar la productividad en plantas donde los bajos Kappa se alcanzan en la etapa de deslignificación con oxígeno y para disminuir la carga orgánica hacia la caldera recuperadora.

Según Olm (1998), el aumento en el rendimiento de la pulpa en cocciones modificadas con polisulfuro es proporcional a la cantidad de polisulfuro añadido, para cargas de polisulfuro entre 0.5 % y 5 %.

### 2.7.2. Propiedades Físico-Mecánicas

La adición de polisulfuro en cocciones extendidas (continuas) no pareció presentar cambios en el rasgado de la pulpa. Sin embargo, cuando se comparan pulpas obtenidas a partir de cocciones extendidas con distintas cargas de polisulfuros, con una pulpa obtenida a partir de una cocción convencional sin carga; las pulpas con cocciones extendidas presentan mejores valores en el rasgado (JIANG, 1994).

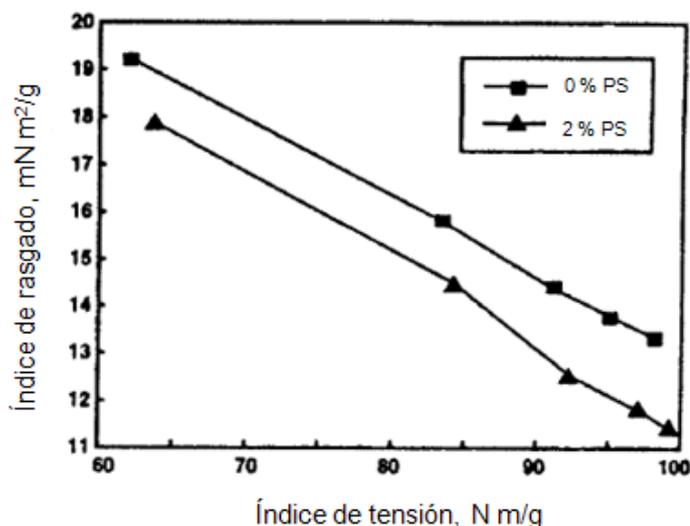


**Figura 7** - Comparación entre rasgado y tensión para una pulpa convencional (referencia) y tres pulpas con cocciones modificadas a distintas cargas de polisulfuro (JIANG, 1994)

Sin embargo, otros estudios presentan resultados contradictorios ya que en cocciones extendidas con polisulfuro han reportado disminuciones en el rasgado de las pulpas del orden de 5 % al 10 % (JAMEEL, 1995).

Esta contradicción, presente en la bibliografía, puede provenir de los diferentes métodos de cocción utilizados (kraft convencional versus extendida), en el número kappa de las pulpas, o por ambos factores. Debido a que la cocción modificada se efectúa en condiciones más suaves, favorece una cocción uniforme, disminuyendo la degradación de celulosa y preservando mejor la resistencia de las fibras. Las pulpas más resistentes, producto de cocciones modificadas, pueden ser afectadas en menor grado por la adición de polisulfuro, debido a que se produce pulpa con mayor grado de polimerización y también, mayor rendimiento (JIANG, 1994).

Se debe considerar que en los estudios realizados con pulpas convencionales, cuando a éstas se les añade polisulfuro es posible observar una disminución en el rasgado (JIANG, 1994).



**Figura 8** - Efecto de la adición de 2 % de polisulfuro para dos pulpas convencionales blanqueadas (JIANG, 1994)

Al igual que el rasgado, para la tensión y el índice de explosión no se observan efectos por la adición de polisulfuro en cocciones extendidas. Las pulpas con cocciones extendidas, con o sin polisulfuro, presentan valores más altos para la tensión y el índice de explosión que las pulpas kraft convencionales, a un mismo freeness (JIANG, 1994).

### **2.7.3. Blanqueabilidad**

El consumo de químicos para blanqueo en pulpas que han sido producidas con polisulfuro y pulpas kraft convencionales es similar para obtener el mismo grado de blancura (OLM, 1998). El rendimiento de la pulpa después de las etapas de blanqueo también es similar en ambos tipos de pulpa. Esto muestra que el incremento en el rendimiento de la pulpa que se obtiene con la adición de polisulfuro en la cocción modificada puede mantenerse después del blanqueo, cuando se trabaja a bajos números kappa (JIANG, 1992).

El deterioro en la blanqueabilidad en las pulpas con polisulfuro reportado en otros estudios sugiere, sin embargo, que es necesario adaptar los agentes y condiciones de blanqueo para obtener una blanqueabilidad similar entre ambos tipos de pulpa (HANAKEN, 1997; PRASAD, 1995; OLM, 1998).

### **2.7.4. Energía de Refinación**

La aplicación de polisulfuro, en cocciones modificadas, muestra una disminución del 10 % a 20 % en la energía de refinación de la pulpa, para cargas de 2 % y 3 % respectivamente. Esta mejora se puede atribuir a la alta retención de hemicelulosa en las pulpas con polisulfuro (JIANG, 1992; JIANG, 1994).

## **2.8. EFECTOS EN LA OPERACIÓN CON LA ADICIÓN DE POLISULFURO**

Los usos de polisulfuro reportados en la industria corresponden a:

- 1973: Primera instalación industrial usando azufre en el licor blanco, Moss – Noruega.
- 1976: Proceso Moxy, oxidación catalítica del sulfuro en el licor blanco.
- 1987: Se implementó en la planta Shirakawa en Japón el proceso Moxy – Chiyoda.

- 1995: Producción estimada de 6000 ton/día en 6 planta en Japón que utilizan comercialmente procesos con polisulfuro (NISHIJIMA, 1995).
- 2008: Nueve plantas utilizan procesos con polisulfuro, de las cuales 7 operan en Japón, una en Canadá y la otra en Noruega (YEREMEY, 2008).

Entre los efectos que se presentan en la operación de una planta por la adición de polisulfuro, se encuentran los siguientes (NISHIJIMA, 1995):

- Aumento en el rendimiento de la pulpa de un 1 %.
- Reducción en la carga que se envía a la caldera recuperadora.
- Reducción en el consumo de álcali efectivo por mayores concentraciones del licor con polisulfuro.
- Mínimos cambios en las propiedades físicas de la pulpa.
- Reducción en la emisión de olores (TRS).
- No se han observado aumentos de corrosión en los digestores.

Se ha estudiado el efecto que puede causar la presencia de polisulfuro en cuanto a la emisión de olores. Experiencias en plantas en Japón indican que la baja sulfidez en el licor con polisulfuro puede presentar reducciones potenciales en las emisiones de olores, registrándose disminuciones de 30 % en las emisiones de TRS desde el digestor (NISHIJIMA, 1995; HARA, 1991). Aunque es conocido que una menor sulfidez afecta la deslignificación, al adicionar polisulfuro se puede tener un efecto positivo desde el punto de vista ambiental, al disminuir las emisiones de TRS.

La corrosión también se ha evaluado dentro de los factores de interés en las plantas que trabajan con polisulfuro en sus etapas de cocción. La planta de Hachinohe en Japón tiene tres digestores batch de acero de carbono que fueron sustituidos al mismo tiempo que se instaló el sistema de pulpaje con polisulfuro. La corrosión anual en estos digestores, antes del uso del polisulfuro, era de 0.33 mm por año. Después del uso de polisulfuro, en estas instalaciones se registraron valores de corrosión de 0.19 mm por año (NISHIJIMA, 1995).

### **3. MATERIALES Y METODO**

#### **3.1. MATERIAL**

##### **3.1.1. Madera y Astillas**

Este estudio se realizó con dos muestras de madera de Chile. Una muestra era mezcla de *Eucalyptus nitens* y *Eucalyptus globulus* en la proporción de 70 % y 30 %, respectivamente, y la otra muestra correspondía a *Pinus radiata*.

Las astillas se clasificaron a través de un tamiz de 16 mm x 16 mm, y los nudos y los chips con defectos, detectados visualmente, se eliminaron de forma manual. Después de la clasificación, las astillas se mezclaron intensamente en un mezclador rotatorio de 260 litros. Los chips se secaron al aire y se almacenaron en bolsas de polietileno, para estandarizar el contenido de humedad. La densidad básica de astillas de madera se determinó de acuerdo a la norma de la Asociación Brasileña de Normas Técnicas (ABNT).

#### **3.2. METODO**

##### **3.2.1. Pulpaje Kraft - Polisulfuro**

Las cocciones se efectuaron en un digestor M & K con una capacidad de 7 litros, con circulación forzada en el intercambiador de calor. El tiempo y la temperatura del digestor se controlaron electrónicamente y a través de un computador se realizó el seguimiento de estas variables.

Las cocciones de referencia (sin adición de polisulfuro) se realizaron bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1, para obtener un número Kappa de 15 para madera de *Eucalyptus* y un número Kappa 27 para madera de *Pinus*.

**Tabla 1 – Condiciones de cocciones**

| <b>Parámetros</b>                  | <b><i>Pinus</i></b> | <b><i>Eucalyptus</i></b> |
|------------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Astillas                           | 500 g               | 500 g                    |
| Relación licor / madera            | 4 / 1               | 4 / 1                    |
| Vaporización                       | 20 minutos          | 20 minutos               |
| Tiempo de impregnación             | 45 minutos          | 45 minutos               |
| Temperatura de impregnación        | 90 °C               | 90 °C                    |
| Tiempo de elevación de temperatura | 65 minutos          | 45 minutos               |
| Temperatura de cocción             | 170 °C              | 165 °C                   |
| Tiempo de cocción                  | 35 minutos          | 60 minutos               |
| Concentración de licor blanco      | 114 g/l             | 114 g/l                  |
| Carga de álcali activo             | 27 %                | 24 %                     |
| Sulfidez                           | 35 %                | 35 %                     |
| Número Kappa                       | 27                  | 15                       |

### **3.2.2. Generación de Licor Polisulfuro para la Realización de las Cocciones**

El licor polisulfuro fue producido por medio de la adición de azufre elemental en el licor blanco concentrado, en cantidad suficiente para obtener las cargas de 1.5 % y 3.0 % de polisulfuro (en base de madera) pre-establecidas para la realización de las cocciones. El licor naranja se produjo en concentraciones de 15 g/l y 30 g/l de polisulfuro.

El licor naranja (polisulfuro) fue producido por la adición de azufre en el licor blanco en un baño de agua a 80 °C durante 50 minutos. Con la generación de polisulfuro, la sulfidez del licor aumento por causa del consumo de NaOH y sulfuro, siendo necesario adicionar NaOH en cantidad suficiente para ajustar la sulfidez a 35 %. Después de la generación de polisulfuro en el licor blanco, se determinó el álcali activo del licor para confirmar la carga de álcali pre-establecido para las cocciones. La titulación de licor polisulfuro fue realizada utilizando los procedimientos descritos en la norma TAPPI T694 om-90.

Tras la finalización de las cocciones de referencia de *Pinus* y *Eucaliptus*, las mismas condiciones de la tabla 1 se mantuvieron para las cocciones con dosis de 1.5 % y 3.0 % de polisulfuro (base madera), para ambos tipos de madera.

Después de la cocción, las astillas fueron descargadas en un lavador de pulpa con malla de acero inoxidable de 150 mesh y se lavaron con agua. La separación de las fibras se realizó en un "hidrapulper" de laboratorio de 25 litros de capacidad, con una consistencia de aproximadamente 1 %. La pulpa fue depurada en un depurador de laboratorio Voith, equipado con una placa con ranuras de 0.2 mm para *Eucaliptus* y 0.45 mm para *Pinus*, y fue desaguada en una centrifuga a una consistencia de aproximadamente 30 %, para posteriormente ser almacenada en bolsas de polietileno.

Se determinó la viscosidad, el rendimiento, la cantidad de rechazos y se formaron hojas para la determinación del índice Kappa, siguiendo los procedimientos analíticos descritos en las normas TAPPI. Fueron caracterizados los licores negros de las cocciones, incluyendo el álcali residual (Norma SCAN N-33:94) y el carbono orgánico en un analizador Shimadzu TOC V<sub>cpn</sub> conforme a la norma interna del laboratorio de Celulosa y Papel de la Universidad Federal de Viçosa.

### **3.2.3. Análisis Químicos de las Pulpas Celulósicas**

Los carbohidratos fueron analizados en HPLC, siguiendo los procedimientos descritos por Scott (1979).

### **3.2.4. Refinación de las Pulpas Celulósicas**

La refinación fue realizada en un refinador de laboratorio PFI, siguiendo los procedimientos descritos en la norma TAPPI usando 2000, 3000 y 4000 revoluciones para pulpas de *Eucaliptus* y 6000, 8000 y 10000 revoluciones para pulpas de *Pinus*.

La intensidad de refinación de las pulpas fue expresada en grados Schopper-Riegler. Después de la refinación, se confeccionaron hojas en la formadora TAPPI,

con un gramaje aproximado de  $60 \text{ g/m}^2$ , las cuales fueron climatizadas a temperatura de  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  y humedad relativa de  $50 \pm 2 \%$ .

Las hojas fueron embaladas y enviadas a la empresa Arauco. En los laboratorios de Arauco, Planta Valdivia se realizaron los ensayos para determinar las propiedades físico-mecánicas de la pulpa, siguiendo procedimientos internos.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

Las densidades básicas de las astillas utilizadas en este estudio fueron determinadas como parte de la caracterización de las materias primas utilizadas. Las astillas de *Eucalyptus* presentaron una densidad básica de 469 kg/m<sup>3</sup> y las astillas de *Pinus* presentaron una densidad básica de 384 kg/m<sup>3</sup>.

Las tablas 2 y 3 presentan los resultados para las cocciones de referencia y con adiciones de 1.5 % y 3.0 % de polisulfuro. Las tablas 4 y 5 presentan los resultados de los análisis de carbohidratos de las pulpas celulósicas para las astillas de *Eucalyptus* y *Pinus*, respectivamente.

**Tabla 2** – Cocciones Kraft de referencia y con adición de polisulfuro para la madera de *Eucalyptus* (24 % AA)

| Cocciones                  | N° Kappa | Rendimiento (%) |      |       | Visc. (cP) | AER (g/l) | pH   | TOC (kg/ton de pulpa) |
|----------------------------|----------|-----------------|------|-------|------------|-----------|------|-----------------------|
|                            |          | Dep.            | Rej. | Total |            |           |      |                       |
| Referencia 0 % polisulfuro | 14.8     | 52.6            | 0.2  | 52.8  | 50.8       | 10.5      | 13.3 | 261.7                 |
|                            | 15.0     | 52.6            | 0.1  | 52.7  | 50.7       | 10.4      | 13.3 | 260.0                 |
| Media                      | 14.9     | 52.6            | 0.2  | 52.8  | 50.8       | 10.5      | 13.3 | 260.8                 |
| 1.5 % polisulfuro          | 14.7     | 53.4            | 0.2  | 53.6  | 55.4       | 8.1       | 13.2 | 200.0                 |
|                            | 14.7     | 53.1            | 0.2  | 53.3  | 54.4       | 8.0       | 13.2 | 205.2                 |
| Media                      | 14.7     | 53.3            | 0.2  | 53.5  | 54.9       | 8.1       | 13.2 | 202.6                 |
| 3.0 % polisulfuro          | 13.6     | 54.3            | 0.5  | 54.8  | 60.5       | 4.2       | 12.9 | 187.9                 |
|                            | 13.1     | 54.6            | 0.5  | 55.1  | 59.1       | 4.5       | 12.9 | 190.3                 |
| Media                      | 13.4     | 54.5            | 0.5  | 55.0  | 59.8       | 4.4       | 12.9 | 189.1                 |

De la tabla 2, es posible observar para el caso del *Eucalyptus* un efecto positivo en el grado de deslignificación con una disminución del número Kappa a medida que aumenta la carga de polisulfuro. Este efecto positivo también se refleja en el aumento del rendimiento clasificado y en las viscosidades.

Para el caso del álcali residual, estos niveles fueron decreciendo con el aumento de la adición de polisulfuro.

Para el contenido de carbono orgánico (TOC) es posible notar que éste va disminuyendo a medida que aumenta la carga de polisulfuro.

**Tabla 3** – Cocciones Kraft de referencia y con adición de polisulfuro para la madera de *Pinus* (27 % AA)

| Cocciones                  | N° Kappa | Rendimiento (%) |      |       | Visc. (cP) | AEr (g/l) | pH   | TOC (kg/ton de pulpa) |
|----------------------------|----------|-----------------|------|-------|------------|-----------|------|-----------------------|
|                            |          | Dep,            | Rej, | Total |            |           |      |                       |
| Referencia 0 % polisulfuro | 26.9     | 46.5            | 0.0  | 46.5  | 33.6       | 14.9      | 13.5 | 390.3                 |
|                            | 26.5     | 47.4            | 0.1  | 47.5  | 34.9       | 14.9      | 13.1 | 388.5                 |
| <b>Media</b>               | 26.7     | 47.0            | 0.1  | 47.0  | 34.3       | 14.9      | 13.3 | 389.4                 |
| 1.5 % polisulfuro          | 24.9     | 48.5            | 0.0  | 48.5  | 36.9       | 12.4      | 13.5 | 337.0                 |
|                            | 24.8     | 48.5            | 0.0  | 48.5  | 37.4       | 12.3      | 13.5 | 330.0                 |
| <b>Media</b>               | 24.9     | 48.5            | 0.0  | 48.5  | 37.2       | 12.4      | 13.5 | 333.5                 |
| 3.0 % polisulfuro          | 26.3     | 51.2            | 0.1  | 51.3  | 42.5       | 9.0       | 13.2 | 264.3                 |
|                            | 26.1     | 50.6            | 0.1  | 50.7  | 41.3       | 8.9       | 13.2 | 261.6                 |
| <b>Media</b>               | 26.2     | 50.9            | 0.1  | 51.0  | 41.9       | 9.0       | 13.2 | 263.0                 |

Para el *Pinus* es posible observar de la tabla 3, un efecto positivo en el grado de deslignificación con una disminución del número Kappa a medida que aumenta la carga de polisulfuro, con una carga hasta 1.5 % de polisulfuro. Este efecto positivo también se refleja en el aumento del rendimiento clasificado y en las viscosidades.

Sin embargo para el nivel de álcali residual y contenido de carbono orgánico (TOC), ambas variables decrecieron a medida que aumento la adición de polisulfuro.

**Tabla 4** – Contenido de carbohidratos en las pulpas celulósicas de *Eucalyptus*

| Muestra                    | % Glucanas | % Xilanas | % Mananas | % Galactanas | % Arabinanas |
|----------------------------|------------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| Referencia 0 % polisulfuro | 81.8       | 15.2      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |
|                            | 81.3       | 15.3      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |
| <b>Media</b>               | 81.6       | 15.3      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |
| 1.5 % polisulfuro          | 80.5       | 15.9      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |
|                            | 81.2       | 16.3      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |
| <b>Media</b>               | 80.9       | 16.1      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |
| 3.0 % polisulfuro          | 81.2       | 15.8      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |
|                            | 81.8       | 15.8      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |
| <b>Media</b>               | 81.5       | 15.8      | 0.0       | 0.0          | 0.0          |

Los niveles de xilano en las pulpas de *Eucalyptus* fueron mayores con la adición de polisulfuros (tabla 4). La preservación de los carbohidratos puede ser verificado por el aumento en el rendimiento y en la viscosidad (Figura 10A).

La proporción de carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) presentó una pequeña alteración con la adición de polisulfuro, pero el rendimiento, o la cantidad de pulpa producida, fue mayor con la adición de polisulfuro. Otro aspecto importante a señalar, es la variación en el número Kappa (tabla 2), ya que el número Kappa de la pulpa producida con el 3 % de polisulfuro fue inferior en 1.5 unidades en comparación con la pulpa de referencia, pero presento un rendimiento 1.9 % más alto.

**Tabla 5** – Contenido de carbohidratos en las pulpas celulósicas de *Pinus*

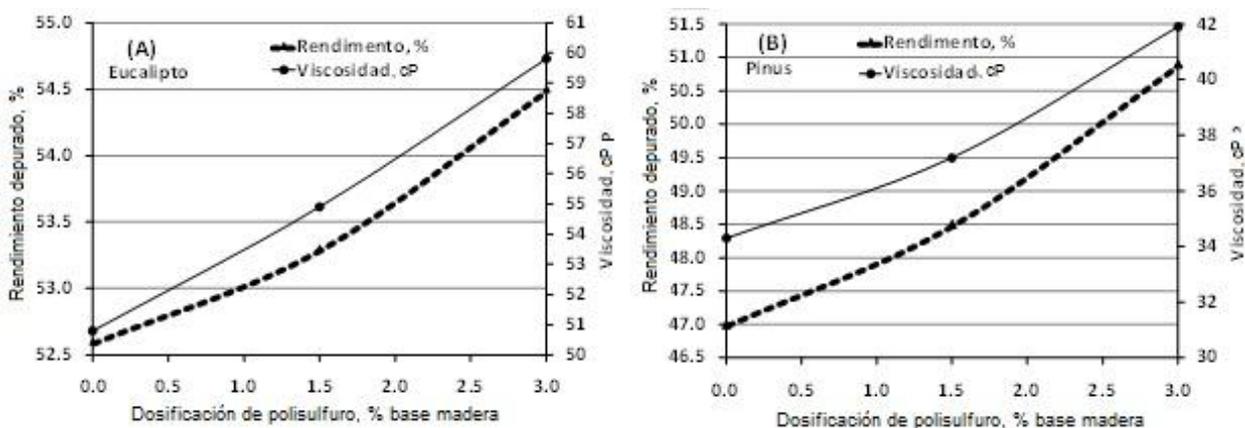
| <b>Muestra</b>                        | <b>% Glucanas</b> | <b>% Xilanas</b> | <b>% Galactanas</b> | <b>% Mananas</b> | <b>% Arabinanas</b> |
|---------------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| <b>Referencia 0<br/>% polisulfuro</b> | 83.7              | 6.8              | 0.7                 | 5.0              | 0.6                 |
|                                       | 83.8              | 6.7              | 0.5                 | 5.2              | 0.7                 |
| <b>Media</b>                          | 83.8              | 6.8              | 0.6                 | 5.1              | 0.7                 |
| <b>1.5 %<br/>polisulfuro</b>          | 81.5              | 5.7              | 0.5                 | 8.3              | 0.7                 |
|                                       | 81.8              | 5.4              | 0.6                 | 8.9              | 0.7                 |
| <b>Media</b>                          | 81.7              | 5.6              | 0.6                 | 8.6              | 0.7                 |
| <b>3.0 %<br/>polisulfuro</b>          | 82.7              | 6.1              | 0.6                 | 7.0              | 0.6                 |
|                                       | 82.9              | 6.3              | 0.6                 | 6.9              | 0.8                 |
| <b>Media</b>                          | 82.8              | 6.2              | 0.6                 | 7.0              | 0.7                 |

En la tabla 5 es posible notar claramente el aumento en el contenido de hemicelulosa en las pulpas de *Pinus* con la adición de polisulfuros. La pulpa de referencia mostró un 13.2 % de hemicelulosa y las pulpas con 1.5 % y 3 % de polisulfuro presentaron contenidos de 15.5 % y 14.5 % de hemicelulosa, respectivamente. Como la principal hemicelulosa del *Pinus*, el glucomanano, es intensamente degradada durante el proceso de pulpaje, la protección contra la degradación se hizo evidente con la adición de polisulfuro.

Las mananas fueron las hemicelulosas que presentaron los niveles más altos con la adición de polisulfuro, demostrando su preservación durante la cocción por la acción de polisulfuro.

La acción protectora de los carbohidratos por la adición de polisulfuro pudo ser confirmada por el aumento en el rendimiento y la viscosidad de las pulpas celulósicas en cocciones con polisulfuro, como se muestra en la Figura 10B. En esta figura podemos ver que el rendimiento depurado de la pulpa de referencia de *Pinus* (47.0 %) aumento con la adición de 1.5 % de polisulfuro y 3 % polisulfuro para 48.5 % y el 50.9 %, respectivamente.

En la figura 9 (A y B) se presentan los rendimientos clasificados y las viscosidades en función de la carga de polisulfuro adicionada a las cocciones, para las astillas de Euca y Pino respectivamente.



**Figura 9** – A) Efecto de la dosis de polisulfuro en el rendimiento y viscosidad de las pulpas celulósicas de *Eucalyptus*. B) Efecto de la dosis de polisulfuro en el rendimiento y viscosidad de las pulpas celulósicas de *Pinus*.

La adición de polisulfuro influyo favorablemente en el rendimiento clasificado y las viscosidades, tanto para astillas de *Eucalyptus* como para las astillas de *Pinus*.

Para las astillas de *Pinus*, los aumentos en los rendimientos, en relación con la referencia (47 %) cuando se adiciono 1.5 % y 3 % de polisulfuro fueron de 3.2 % y 8.5 % respectivamente.

Para las astillas de *Eucalyptus*, los aumentos en los rendimientos en relación a la cocción de referencia (52.6 %) fueron menores de 1.3 % y 3.4 %, respectivamente, para cargas de 1.5 % y 3 % de polisulfuro.

Los resultados obtenidos demostraron que el polisulfuro es eficaz en el aumento de rendimiento de la madera de *Pinus*, lo que puede ser explicado por la

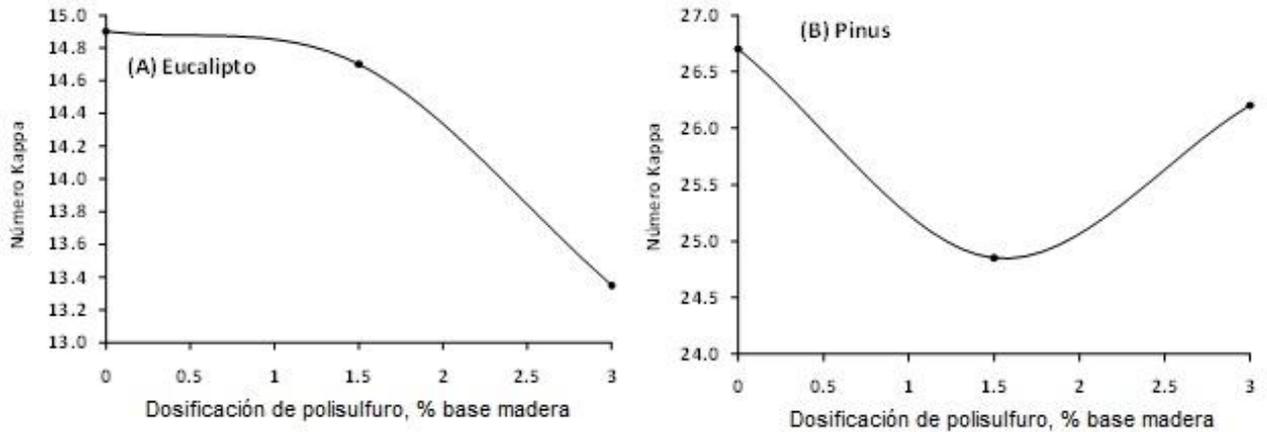
protección y retención o conservación de las mananas que son intensamente degradadas en la cocción Kraft convencional.

Las viscosidades de las pulpas de *Eucalyptus* con adición de 1.5 % y 3 % de polisulfuro fueron respectivamente, 8.1 % y 17.7 % superiores en relación a la pulpa de referencia (50.8 cP). Para las astillas de *Pinus* las variaciones fueron de 8.5 % y 22 % en relación a la referencia (34.3 cP). La adición de polisulfuro resulto en el aumento de la viscosidad de la pulpa debido a la acción estabilizadora de los carbohidratos, lo que se demuestra por el aumento en el rendimiento de las cocciones con polisulfuro (figura 9A y 9B).

El nivel de rechazos de las astillas de *Pinus* no presento efectos por la adición de polisulfuro. La madera de *Eucalyptus* presento niveles de rechazos más elevados con la adición de 3 % de polisulfuro, lo que puede ser explicado por el bajo nivel de álcali residual al final de cocción de *Eucalyptus* (tabla 2).

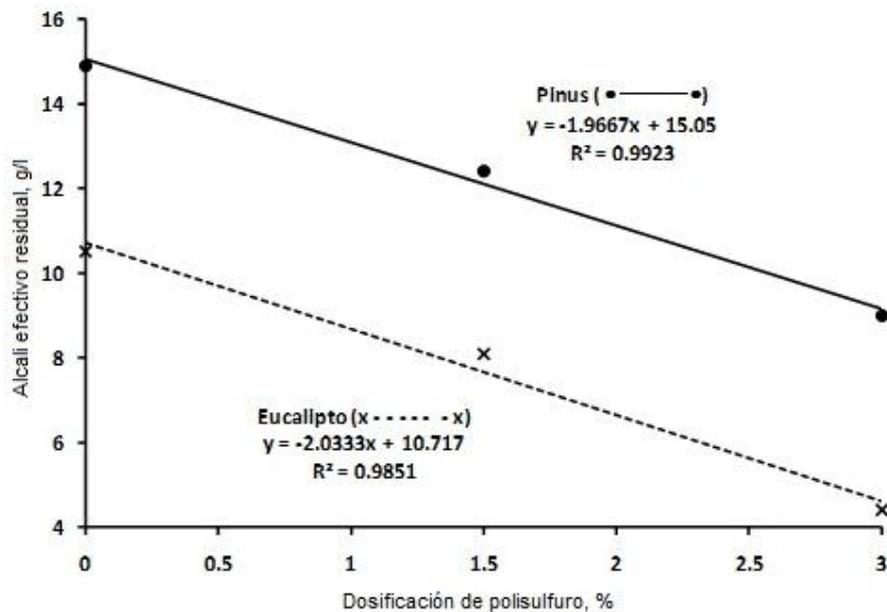
En la figura 10 (A y B) están representados los números Kappa en función de las dosificaciones de polisulfuro, para las astillas de *Eucalyptus* y *Pinus*, respectivamente.

Para las astillas de *Eucalyptus* (figura 10A) se observa un efecto positivo en el grado de deslignificación para la adición de 3 % de polisulfuro, con una reducción de 9.4 % en el número Kappa cuando se compara con la cocción de referencia; sin embargo, para la adición de 1.5 % de polisulfuro, la variación de Kappa fue mínima (de 14.9 a 14.7). Para las astillas de *Pinus* (figura 10B) la reducción en el número Kappa ocurre con la adición de 1.5 % de polisulfuro, siendo esta reducción de 1.5 % en relación con la pulpa de referencia, pero con la adición de 3 % no se observó una reducción significativa.



**Figura 10** – A) Efecto de la dosis de polisulfuro en el número Kappa de la madera de *Eucalyptus*. B) Efecto de la dosis de polisulfuro en el número Kappa de la madera de *Pinus*.

En la figura 11 se presentan los álcali efectivos residuales en función de las adiciones de polisulfuro para las astillas de *Eucalyptus* y *Pinus*.

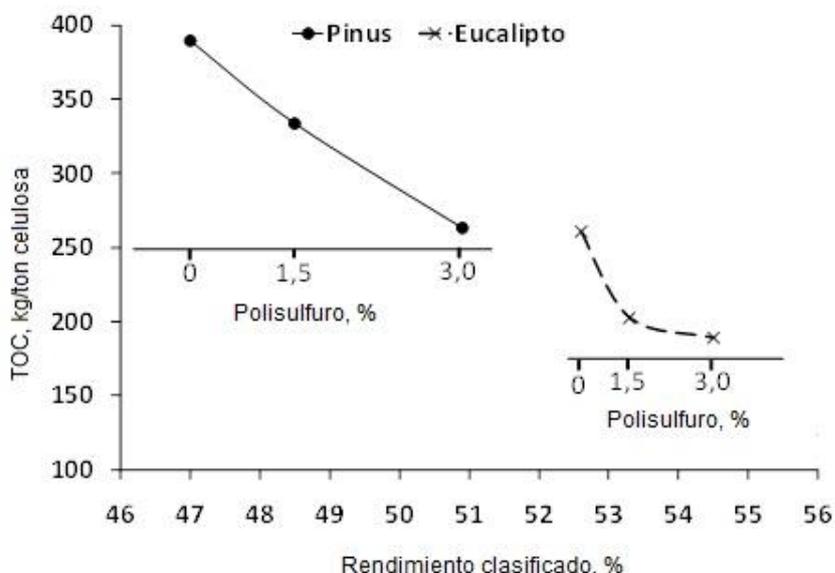


**Figura 11** - Álcali efectivo residual de las coccciones con diferentes dosificaciones de polisulfuro, para maderas de *Eucalyptus* y *Pinus*

Los niveles de álcali residual, para ambos tipos de astillas, fueron decreciendo con el aumento de la adición de polisulfuro (figura 11). Durante el pulpaje son consumidos hidroxilos en la reacción con los componentes de la madera y en la descomposición de polisulfuro, lo que promueve la reducción en la concentración de

álcali efectivo. Como fueron utilizadas cargas iniciales de álcali más elevadas para las astillas de *Pinus*, sus residuales fueron más elevados.

En la figura 12 se muestra el contenido de carbono orgánico en el licor negro, para las muestras de *Pinus* y *Eucalyptus*, en función del rendimiento clasificado, para las diferentes adiciones de polisulfuro.

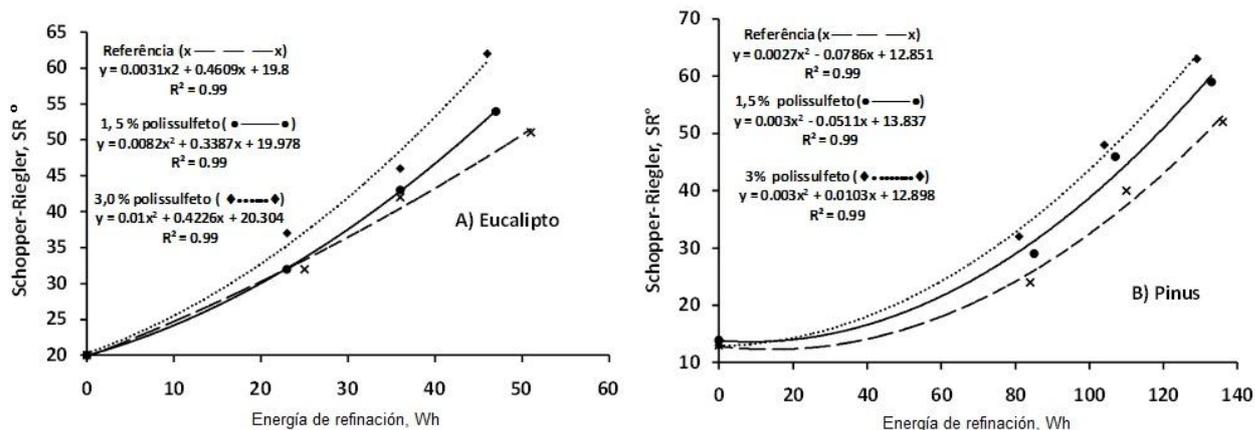


**Figura 12** – Contenido de carbono orgánico en el licor negro residual, en función del rendimiento clasificado, para las maderas de *Pinus* y *Eucalyptus*, con diferentes dosificaciones de polisulfuro

El contenido de carbono orgánico (TOC) en el licor negro residual va decreciendo con el aumento del rendimiento clasificado, consecuencia de la menor solubilización de componentes de la madera. Los contenidos de carbono orgánico en las cocciones con polisulfuro, en relación a las cocciones de referencia sufrieron menores variaciones para las astillas de *Eucalyptus* que para las astillas de *Pinus*, lo que puede ser explicado por las mayores variaciones en los rendimientos ocurridos en las pulpas de *Pinus* (figura 12).

En las figuras 13A y 13B se presentan los grados de refinación en relación al consumo de energía para las pulpas producidas con y sin adición de polisulfuro, para las astillas de *Pinus* y *Eucalyptus*, respectivamente.

La adición de polisulfuro favorece la refinación en ambas maderas, consumiendo menos energía, cuando son comparadas con las pulpas de referencia, principalmente en niveles más elevados de refinación (figuras 13A y 13B).



**Figura 13** - A) Refinación de pulpas celulósicas de *Eucalyptus*. B) Refinación de pulpas celulósicas de *Pinus*

La mayor facilidad de refinación de las pulpas con polisulfuro puede ser explicada por el aumento en la retención de carbohidratos, como se puede observar por el aumento de rendimiento con la adición de polisulfuro (figura 10). Las hemicelulosas favorecen la absorción de agua por las fibras, debido a su estructura amorfa, ramificada y de bajo peso molecular, lo que favorece la refinación.

El consumo de energía de refinación de pulpas con polisulfuro de *Eucalyptus* se presenta en la figura 13A. Para un grado de refinación usualmente usado (35 °SR), el consumo de energía fue de 27.8 Wh para la pulpa de referencia y de 27.0 Wh y 22.7 Wh para pulpas con 1.5 % y 3 % de polisulfuro, respectivamente. El consumo de energía pulpas de 1.5 % de polisulfuro fue 2.8 % inferior a la energía necesaria para refinar la pulpa de referencia (35 °SR). La pulpa con 3 % de polisulfuro fue la que menos energía consumió, siendo un 16 % inferior a la pulpa de referencia.

El consumo de energía para pulpas de *Pinus*, para 35 °SR, fue de 106.3 Wh para la pulpa de referencia, 93.0 Wh para la pulpa con 1.5 % de polisulfuro y 84.2 Wh para la pulpa con 3 % de polisulfuro (Figura 13B). Ya que tienen un mayor número Kappa, la pulpa de *Pinus* consume más energía que la pulpa de *Eucalyptus* en el mismo grado de refinación. En relación a la pulpa de referencia de *Pinus*, para un mismo grado de 35 °SR, la pulpa con 1.5 % de polisulfuro consumió 12.5 % menos de energía y la pulpa con 3 % de polisulfuro consumió cerca de 21 % (20.8%) menos.

En las tablas 6 y 7 se presentan las propiedades físico-mecánicas en relación a la adición de polisulfuro, para las astillas de *Pinus* y *Eucalyptus*, respectivamente.

**Tabla 6** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Pinus* a 30 °SR

| Parámetro           | Unidad               | Cargas de polisulfuro |      |      |
|---------------------|----------------------|-----------------------|------|------|
|                     |                      | Referencia            | 1.5% | 3.0% |
| Revoluciones        | rev.                 | 7050                  | 6250 | 5500 |
| Drenabilidad        | ° SR                 | 30                    | 30   | 30   |
| Energía Refinación  | W/h                  | 98                    | 88   | 74   |
| Gramaje             | g/m <sup>2</sup>     | -                     | -    | -    |
| Índice de Rasgado   | mNm <sup>2</sup> /g  | 10,3                  | 9,2  | 10,2 |
| Índice de Explosión | kPam <sup>2</sup> /g | 7,9                   | 7,9  | 7,6  |
| Índice de Tensión   | Nm/g                 | 98,2                  | 92,5 | 97   |

**Tabla 7** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Eucalyptus* a 30 °SR

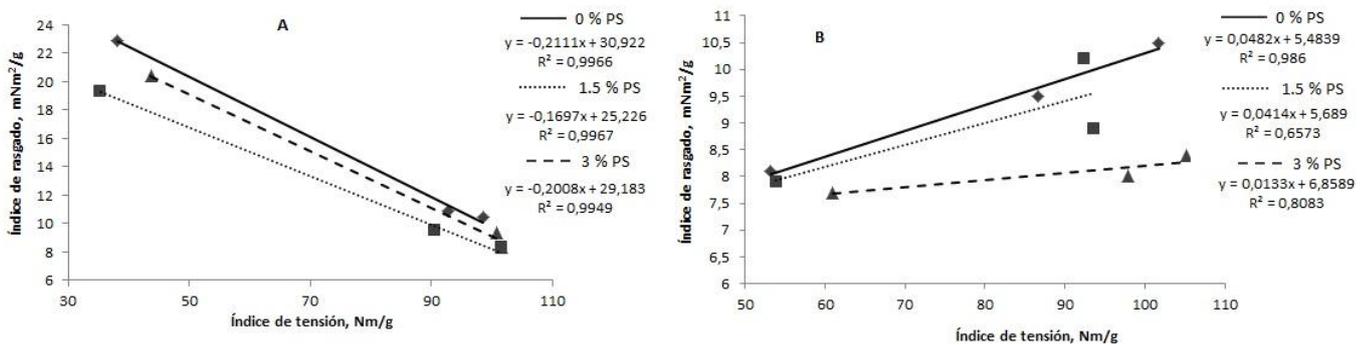
| Parámetros          | Unidad               | Cargas de polisulfuro |      |      |
|---------------------|----------------------|-----------------------|------|------|
|                     |                      | Referencia            | 1.5% | 3.0% |
| Revoluciones        | revoluciones         | 1700                  | 1725 | 1175 |
| Drenabilidad        | ° SR                 | 30                    | 30   | 30   |
| Energía Refinación  | W/h                  | 21                    | 20   | 14   |
| Gramaje             | g/m <sup>2</sup>     | -                     | -    | -    |
| Índice de Rasgado   | mNm <sup>2</sup> /g  | 9,3                   | 8,7  | 7,9  |
| Índice de Explosión | kPam <sup>2</sup> /g | 7                     | 7,1  | 6,4  |
| Índice de Tensión   | Nm/g                 | 81,5                  | 89,5 | 83,5 |

Para las astillas de *Pinus* (tabla 6) la reducción en las propiedades de rasgado y tensión ocurre con la adición de 1.5 % de polisulfuro, siendo esta reducción de 10.7 % y 5.8 % para el rasgado y la tensión en relación a la pulpa de referencia, respectivamente; sin embargo con la adición de 3 % de polisulfuro no se observó una disminución significativa en estas propiedades. Para el índice de explosión, se observa una disminución con respecto a la referencia con la adición de 3 % de polisulfuro.

Para las astillas de *Eucalyptus* (tabla 7) la reducción en las propiedades de rasgado e índice de explosión ocurre con la adición de 3 % de polisulfuro, siendo esta reducción de 15 % y 8.6 % para el rasgado e índice de explosión en relación a la pulpa de referencia, respectivamente; sin embargo con la adición de 1.5 % de

polisulfuro no se observó una disminución significativa en estas propiedades. Para la tensión, se observa un aumento con respecto a la referencia con la adición de 1.5 % de polisulfuro de 9.8 %.

En las figuras 14A y 14B se presenta el efecto de la adición de polisulfuro en los índices de rasgado y tensión para las astillas de *Pinus* y *Eucalyptus*, respectivamente.



**Figura 14** - A) Variación propiedades físico-mecánicas para pulpas celulósicas de *Pinus*. B) Variación propiedades físico-mecánicas para *Eucalyptus*.

La adición de polisulfuro provoca una disminución en el rasgado para la madera de *Pinus* (figura 14A), sin embargo, en la madera de *Eucalyptus* se observa un aumento en el rasgado (figura 14B).

#### 4.1. CASO DE ESTUDIO – PLANTA CONSTITUCIÓN

Se evaluarán los efectos del polisulfuro en cocciones batch convencionales, ya que tal como se indicó en el punto 2.4.3, este aditivo solo actúa en la primera etapa de cocción, por lo que es posible estimar sus efectos en la cocción tipo RDH, cuyos cambios respecto de una cocción convencional se producen en etapas más avanzadas de ella.

Con los resultados obtenidos para el aumento de rendimiento en *Pinus*, se obtienen beneficios tales como una menor generación de sólidos que se envían a la Caldera Recuperadora, lo que se traduce en una mayor producción de pulpa, y un menor consumo de madera.

Los beneficios obtenidos se basan en:

$$BPS = MP + MCM$$

Donde

BPS = beneficio polisulfuro.

MP = mayor producción.

MCM = menor consumo de madera.

Así, los beneficios a obtener serán los siguientes:

**Tabla 8** – Proyección de beneficios económicos en Planta Constitución para *Pinus*

| <b>Polisulfuro (%)</b> | <b>Solidos (tss/ADt)</b> | <b>Consumo de madera (tms/ADt)</b> | <b>Incremento de producción (ADt/año)</b> | <b>Ahorro (US\$/año)</b> |
|------------------------|--------------------------|------------------------------------|---|--------------------------|
| 0 %                    | 1.42                     | 1.94                               | 0   | 0                        |
| 1.5 %                  | 1.38                     | 1.88                               | 10.266                                    | 3.874.530                |
| 3.0 %                  | 1.31                     | 1.79                               | 29.736                                    | 10.552.032               |

La estimación de estos beneficios se presenta en el Apéndice B.

## 5. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos en este estudio, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Los resultados obtenidos se encuentran de acuerdo a lo indicado por la bibliografía.
- En caso del rendimiento, se observaron mayores valores con respecto a la pulpa de referencia, y además éstos aumentaron con la adición de polisulfuro, alcanzando un mayor aumento en el rendimiento la pulpa de *Pinus* con respecto a la pulpa de *Eucalyptus*. Esto demuestra la eficacia del polisulfuro en el aumento de rendimiento de la pulpa.
- El contenido de hemicelulosas también aumento con la adición de mayores dosis de polisulfuro, para ambas tipos de pulpas. Esto confirma la acción protectora del polisulfuro, ya que permite la preservación de las hemicelulosas durante el proceso de pulpaje.
- El contenido orgánico de licor de negro también disminuyo con la adición de mayores cantidades de polisulfuro; es disminución fue más notoria en la pulpa de *Pinus*. Esto se explica por la menor solubilización de los componentes de madera.
- Para la refinación, la adición de polisulfuro la favorece en ambos tipos de maderas, consumiendo menos energía, siendo este menor consumo más notorio en la pulpa de *Pinus*.
- Las propiedades de rasgado, tensión e índice de explosión presentaron, en general, una disminución en ambos tipos de madera con la adición de polisulfuro, lo que concuerda con la bibliografía encontrada para cocciones convencionales.
- Otras variables analizadas como el número Kappa y la viscosidad presentaron efectos positivos, en ambas maderas, con la adición de polisulfuro. El álcali residual disminuyo por el consumo de hidroxilos en las reacciones de la madera y la descomposición de polisulfuro, en ambas maderas. En cambio, los rechazos no presentaron efectos para el *Pinus*, sin embargo, fueron más elevados en el *Eucalyptus* con la adición de mayores dosis de polisulfuro.

- Dentro de los beneficios a obtener en una planta industrial como Planta Constitución, se estima una menor generación de sólidos para enviar a la Caldera Recuperadora (que puede ser usada para producir más pulpa) y un menor consumo de madera, para el caso del *Pinus*.
- Los datos preliminares de esta evaluación indican que una aplicación de esta tecnología es rentable.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Revenga, J., "Estudio sobre la reducción de antraquinona con sulfuro sódico. Aplicación a la industria papelera", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1994.

Jiang, J., "Extended modified cooking with polysulfide for simultaneous pulp yield and strength improvement", Tappi Pulping Conference, 1992, p. 683 - 690.

Griffin, C.W., Kumar, K., Gratzl, J., Jamel, H., "Effects of adding anthraquinone and polysulfide to the modified continuous cooking (MCC) process", Tappi Pulping Conference, 1995, p. 19 – 30, 1997.

Hakanen, A., Teder, A., "Modified kraft cooking with polysulfide: yield, viscosity, and physical properties", Tappi Journal, Vol. 80 (7), p. 189 – 196, 1997.

Yamaguchi, A., "Operating experiences with the moxy process and quinoid compounds", Tappi Pulping Conference, 1983, p. 544 – 547.

Yañez, G., Paz, J., Fernández, M., "Pulpas kraft mediante licor blanco oxidado, Depto. Control de Calidad y Procesos", Fábrica Celulosa Laja, Celulosa y Papel 6 (2); 22 – 25, (1990), <http://www.celso-foelkel.com.br/>.

Nakamura, M., "Production of polysulfide using a new catalyst", Tappi Pulping Conference, 1988, p. 407 – 418.

Jiang, J., "Extended modified cooking of Southern pine with polysulfide: effects on pulp yield and physical properties", Tappi Journal, 77 (2), p. 120 - 124, 1994.

Jamel, H.; Gratzl, J., "Extended delignification with AQ / Polysulfide", Tappi Journal, 78 (9), p. 151 - 160, 1995.

Prasad, D.Y.; Jameel, H.; Gratzl, J., “Extended delignification of hard wood with anthraquinone and polysulfide”, Pulping Conference, 1995, p. 371 – 391.

Olm, L., Tormund, D., Bergnor, E., “Possibilities to increase the pulp yield in a kraft cook of ITC-TYPE”, Tappi – Breaking the yield barrier symposium, Atlanta, 1998,

Hara, S., “New Polysulfide Pulping Process at Shirakawa and Hachinohe”, Tappi Pulping Conference, 1991, p. 107 – 113.

Nishijima, H., Inaba, R., Smith, M., “Review of polysulfide / AQ pulping to date in Japanese kraft mills and the impact on productivity”, Tappi Pulping Conference, 1995, p. 31 – 40.

Yeremey, Irina; Industrial Catalytic Technologies Inc., “Demonstration and implementation of the catalytic management of polysulphide / pulp production and the improved treatment of foul condensates”, Enero 2008, Canadá.

Uloth, V., Dorris, G., “Production of polysulfide liquor in a kraft mill’s causticizers”, Tappi Journal, 80 (10), p. 223 - 233, 1997.

Watanabe, K., Shimizu, M., Andoh, T., Shimohira, T., “New process produces highly concentrated polysulfide liquor by electrolysis of white liquor”, Tappi Journal, 84 (2), p. 1 - 14, 2001.

Mao, B., Hartler, N., “Improved modified kraft cooking, Part 3: Modified vapor-phase polysulfide cooking”, Tappi Journal, 77 (11), p. 149 - 153, 1994.

Gomide, J. L.; Clase “Polpação Polissulfeto”, dictado en diplomado para Arauco, diapositiva 503 – 521, 2009.

Minja, R., Kleppe, P., Karlsen, T., “Modified polysulphide (AQ) – pulping of softwood”, Tappi Pulping Conference, 1997, p. 721 – 728.

Karlström, K., “Extended Impregnation Kraft Cooking of Softwood: Effects on reject, yield, pulping uniformity, and physical properties”, Tesis de Licenciatura, Royal Institute of Technology, 2009.

Pekkala, O., “On the extended delignification using polysulphide or anthraquinone in kraft pulping”, Paperi ja Puu, 1982, p. 735 – 744.

Tench, L., “Mill demonstration of the Paprican / Chemetics Paprilox™ polysulphide process”, Kvaerner Chemetics, 2000.

Tikka, P., “Batch process for preparing pulp”, Patent Application Publication, 2006.

Manual de instrucción y operación, Digestores, Planta Constitución, 1996.

Quinde, A., “Pulping additives in Kraft pulping: past, present and future”, [www.quindeconsulting.ca/documents/pulping\\_additives.pdf](http://www.quindeconsulting.ca/documents/pulping_additives.pdf), 2006.

Melo, R., Paz, J., “Tecnología de la celulosa y el papel, volumen 1”, 1995.

Li, Z., et al, “Synergistic effect of Kraft pulping with polysulphide and anthraquinone on pulp-yield improvement”, Journal of Pulp and Paper Science, 8 (24), p. 237 – 241, 1998.

Gomide, J. L., “Polpa de celulose, (Química dos processos alcalinos de polpação)”, Universidade Federal de Viçosa, 1979.

## **APENDICES**

## APENDICE A

### Propiedades Físico-Mecánicas para *Pinus*

**Tabla 9** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Pinus* a 30 °SR

| Parámetro                 | Unidad               | Cargas de polisulfuro |       |       |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|-------|-------|
|                           |                      | Referencia            | 1.5%  | 3.0%  |
| Revoluciones              | rev.                 | 7050                  | 6250  | 5500  |
| Drenabilidad              | ° SR                 | 30                    | 30    | 30    |
| Energía Refinación        | W/h                  | 98                    | 88    | 74    |
| Gramaje                   | g/m <sup>2</sup>     | -                     | -     | -     |
| Índice de Rasgado         | mNm <sup>2</sup> /g  | 10,3                  | 9,2   | 10,2  |
| Índice de Explosión       | kPam <sup>2</sup> /g | 7,9                   | 7,9   | 7,6   |
| Índice de Tensión         | Nm/g                 | 98,2                  | 92,5  | 97    |
| Volumen Especifico        | cm <sup>3</sup> /g   | 1,29                  | 1,27  | 1,32  |
| Peso Especifico           | kg/cm <sup>3</sup>   | 770                   | 780   | 770   |
| Blancura ISO              | %                    | 22,5                  | 20,5  | 20    |
| Opacidad                  | %                    | 91,5                  | 90,2  | 89,8  |
| Resistencia al aire       | s/100 ml             | 41                    | 70    | 71    |
| Coeficiente de dispersión | m <sup>2</sup> /kg   | 13,8                  | 12    | 11,3  |
| Coeficiente de absorción  | m <sup>2</sup> /kg   | 9                     | 9     | 9,3   |
| Elongación                | mm                   | 3,3                   | 2,8   | 2,9   |
| Absorción de agua         | mm                   | 14,6                  | 14,4  | 12,4  |
| TEA                       | J/m <sup>2</sup>     | 133                   | 114   | 125   |
| I. Rigidez Tensión        | kNm/g                | 9,2                   | 9,2   | 9,4   |
| Longitud                  | mm                   | 2,444                 | 2,492 | 2,466 |
| Coarseness                | mg/m                 | 0,195                 | 0,199 | 0,204 |
| Población                 | Fibras/mg            | 3279                  | 3027  | 3056  |

## Propiedades Físico-Mecánicas para *Eucalyptus*

**Tabla 10** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Eucalyptus* a 30 °SR

| Parámetros                | Unidad               | Cargas de polisulfuro |       |       |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|-------|-------|
|                           |                      | Referencia            | 1.5%  | 3.0%  |
| Revoluciones              | revoluciones         | 1700                  | 1725  | 1175  |
| Drenabilidad              | ° SR                 | 30                    | 30    | 30    |
| Energía Refinación        | W/h                  | 21                    | 20    | 14    |
| Gramaje                   | g/m <sup>2</sup>     | -                     | -     | -     |
| Índice de Rasgado         | mNm <sup>2</sup> /g  | 9,3                   | 8,7   | 7,9   |
| Índice de Explosión       | kPam <sup>2</sup> /g | 7                     | 7,1   | 6,4   |
| Índice de Tensión         | Nm/g                 | 81,5                  | 89,5  | 83,5  |
| Volumen Específico        | cm <sup>3</sup> /g   | 1,38                  | 1,4   | 1,44  |
| Peso Especifico           | kg/cm <sup>3</sup>   | 737                   | 720   | 710   |
| Blancura ISO              | %                    | 35,5                  | 34,2  | 34    |
| Opacidad                  | %                    | 96,2                  | 96    | 96,5  |
| Resistencia al aire       | s/100 ml             | 20                    | 21    | 29    |
| Coeficiente de dispersión | m <sup>2</sup> /kg   | 28                    | 26    | 30,7  |
| Coeficiente de absorción  | m <sup>2</sup> /kg   | 8,5                   | 9     | 10,7  |
| Elongación                | mm                   | 2,9                   | 3,1   | 2,7   |
| Absorción de agua         | mm                   | 33                    | 27    | 33    |
| TEA                       | J/m <sup>2</sup>     | 108                   | 121,6 | 101   |
| I. Rigidez Tensión        | kNm/g                | 8,3                   | 8,8   | 8,8   |
| Longitud                  | mm                   | 0,799                 | 0,798 | 0,799 |
| Coarseness                | mg/m                 | 0,055                 | 0,054 | 0,058 |
| Población                 | Fibras/mg            | 27716                 | 28273 | 26243 |

## APENDICE B

### Estimación de Beneficios en Planta Constitución

Debemos considerar que para *Pinus*, la capacidad de quemado de la Caldera Recuperadora en Planta Constitución posee una capacidad de quemado de 1420 tss/d para una producción de 1000 ADt/d, lo que nos entrega una capacidad de quemado de 1.42 tss/ADt.

#### Menor generación de sólidos para quemado en la Cadera Recuperadora

La cantidad de sólidos para quemado, para la adición de 1.5 % de polisulfuro y un rendimiento de 48.5 %, es:

$$1.42 \text{ tss/ADt} \cdot \frac{47 \%}{48.5 \%} = 1.38 \text{ tss/ADt}$$

Así, la diferencia de sólidos es de:

$$\Delta \text{ tss/ADt} = 1.42 \text{ tss/ADt} - 1.38 \text{ tss/ADt} = 0.04 \text{ tss/ADt}$$

En cambio, la cantidad de sólidos para quemado, para la adición de 3 % de polisulfuro y un rendimiento de 50.9 %, es:

$$1.42 \text{ tss/ADt} \cdot \frac{47 \%}{50.9 \%} = 1.31 \text{ tss/ADt}$$

Así, la diferencia de sólidos en este caso, es de:

$$\Delta \text{ tss/ADt} = 1.42 \text{ tss/ADt} - 1.31 \text{ tss/ADt} = 0.11 \text{ tss/ADt}$$

### Incremento de producción

Debemos considerar que sin la adición de polisulfuro, Planta Constitución posee una producción promedio de 1000 ADt/d.

Así, con la adición de 1.5 % de polisulfuro y un contenido de sólidos de 1.38 tss/ADt, podemos estimar el aumento de producción en planta:

$$\frac{1420 \text{ tss}/d}{1.38 \text{ tss}/ADt} = 1029 \text{ ADt}/d$$

Se produce un aumento de producción equivalente a 29 ADt/d, el cual es posible obtener con la misma Caldera Recuperadora (equivalentes a 10266 ADt/año).

Con la adición de 3 % de polisulfuro y un contenido de sólidos de 1.31 tss/ADt, el aumento de producción en planta se estima en:

$$\frac{1420 \text{ tss}/d}{1.31 \text{ tss}/ADt} = 1084 \text{ ADt}/d$$

Se produce un aumento de producción equivalente a 84 ADt/d, el cual es posible obtener con la misma Caldera Recuperadora (equivalentes a 29736 ADt/año).

### Menor consumo de madera

Si consideramos que el consumo de madera sin la adición de polisulfuro es de 1.94 tms/ADt, podemos estimar el ahorro en el consumo de madera con la adición de 1.5 % de polisulfuro:

$$1.94 \text{ tms}/ADt \cdot \frac{47 \%}{48.5 \%} = 1.88 \text{ tms}/ADt$$

Para la adición de 3 % de polisulfuro, el ahorro en el consumo de madera es de:

$$1.94 \text{ tms}/ADt \cdot \frac{47 \%}{50.9 \%} = 1.79 \text{ tms}/ADt$$

### Beneficios

El costo de la madera es de 160 US\$/ADt sin adición de polisulfuro; con la adición de 1.5 % de polisulfuro, el costo de la madera es de:

$$160 \text{ US}\$/ADt \cdot \frac{47 \%}{48.5 \%} = 155 \text{ US}\$/ADt$$

Con la adición de 3 % de polisulfuro, el costo de la madera es de:

$$160 \text{ US}\$/ADt \cdot \frac{47 \%}{50.9 \%} = 148 \text{ US}\$/ADt$$

Así, los ahorros por menor consumo de madera, para la adición de 1.5 % de polisulfuro, son de:

$$1029 \text{ ADt}/d \cdot \left( 160 \text{ US}\$/ADt - 155 \text{ US}\$/ADt \right) = 5145 \text{ US}\$/d$$

Para la adición de 3 % de polisulfuro, el ahorro es de:

$$1084 \text{ ADt}/d \cdot \left( 160 \text{ US}\$/\text{ADt} - 148 \text{ US}\$/\text{ADt} \right) = 13008 \text{ US}\$/d$$

Ahora, si a este ahorro por menor consumo de madera, también se considera la ganancia por aumento en la producción, con una ganancia de 200 US\$/ADt, para la adición de 1.5 % de polisulfuro, se tiene:

$$5145 \text{ US}\$/d + \left( 200 \text{ US}\$/\text{ADt} \cdot 29 \text{ ADt}/d \right) = 10945 \text{ US}\$/d$$

Si consideramos 354 días de operación para Planta Constitución; en un año, el beneficio por el menor consumo de madera y el aumento de producción serían de US\$ 3.874.530.

En el caso de la adición de 3 % de polisulfuro, se tiene:

$$13008 \text{ US}\$/d + \left( 200 \text{ US}\$/\text{ADt} \cdot 84 \text{ ADt}/d \right) = 29808 \text{ US}\$/d$$

Si consideramos 354 días de operación para Planta Constitución; en un año, el beneficio por el menor consumo de madera y el aumento de producción serían de US\$ 10.552.032.

## APENDICE C

### Propiedades Físico-Mecánicas para *Pinus*

**Tabla 11** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Pinus* a 30 °SR sin adición de polisulfuro

| Parámetro                 | Unidad               | Mediciones |       |       |       | Interpolación |
|---------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|---------------|
|                           |                      | 0          | 6000  | 8000  | 10000 |               |
| Revoluciones              | revoluciones         | 0          | 6000  | 8000  | 10000 | 7050          |
| Drenabilidad              | ° SR                 | 13.0       | 24.0  | 40.0  | 52.0  | 30.0          |
| Energía Refinación        | W/h                  | 0          | 84    | 110   | 136   | 98            |
| Gramaje                   | g/m <sup>2</sup>     | 66.0       | 63.9  | 62.8  | 64.0  | -             |
| Índice de Rasgado         | mNm <sup>2</sup> /g  | 22.9       | 10.9  | 10.5  | 9.8   | 10.3          |
| Índice de Explosión       | kPam <sup>2</sup> /g | 2.8        | 7.4   | 8.0   | 8.3   | 7.9           |
| Índice de Tensión         | Nm/g                 | 38.2       | 92.8  | 98.6  | 106.6 | 98.2          |
| Volumen Específico        | cm <sup>3</sup> /g   | 2.15       | 1.33  | 1.30  | 1.24  | 1.29          |
| Peso Especifico           | kg/cm <sup>3</sup>   | 465        | 750   | 769   | 806   | 770           |
| Blancura ISO              | %                    | 31.5       | 23.2  | 22.3  | 21.5  | 22.5          |
| Opacidad                  | %                    | 97.4       | 92.4  | 90.7  | 89.8  | 91.5          |
| Resistencia al aire       | s/100 ml             | 0.8        | 19.6  | 108.7 | 490.0 | 41.0          |
| Coeficiente de dispersión | m <sup>2</sup> /kg   | 28.8       | 14.8  | 14.0  | 12.9  | 13.8          |
| Coeficiente de absorción  | m <sup>2</sup> /kg   | 10.59      | 8.99  | 8.97  | 8.81  | 9.00          |
| Elongación                | mm                   | 1.6        | 3.2   | 3.2   | 3.3   | 3.3           |
| Absorción de agua         | mm                   | 88.0       | 21.0  | 13.0  | 9.0   | 14.6          |
| TEA                       | J/m <sup>2</sup>     | 22.9       | 127.5 | 131.6 | 150.7 | 133.0         |
| I. Rigidez Tensión        | kNm/g                | 5.4        | 8.9   | 9.3   | 9.7   | 9.2           |
| Longitud                  | mm                   | 2.444      |       |       |       |               |
| Coarseness                | mg/m                 | 0.195      |       |       |       |               |
| Población                 | Fibras/mg            | 3279       |       |       |       |               |

**Tabla 12** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Pinus* a 30 °SR con adición de 1.5 % de polisulfuro

| Parámetro                 | Unidad               | Mediciones |       |       |       | Interpolación |
|---------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|---------------|
|                           |                      | 0          | 6000  | 8000  | 10000 |               |
| Revoluciones              | revoluciones         | 0          | 6000  | 8000  | 10000 | 6250          |
| Drenabilidad              | ° SR                 | 14.0       | 29.0  | 46.0  | 59.0  | 30.0          |
| Energía Refinación        | W/h                  | 0          | 85    | 107   | 133   | 88            |
| Gramaje                   | g/m <sup>2</sup>     | 64.0       | 64.4  | 63.4  | 62.4  | -             |
| Índice de Rasgado         | mNm <sup>2</sup> /g  | 19.3       | 9.5   | 8.3   | 8.4   | 9.2           |
| Índice de Explosión       | kPam <sup>2</sup> /g | 2.3        | 7.7   | 8.1   | 8.3   | 7.9           |
| Índice de Tensión         | Nm/g                 | 35.3       | 90.5  | 101.6 | 91.6  | 92.5          |
| Volumen Específico        | cm <sup>3</sup> /g   | 2.86       | 1.30  | 1.26  | 1.23  | 1.27          |
| Peso Especifico           | kg/cm <sup>3</sup>   | 349        | 770   | 792   | 813   | 780           |
| Blancura ISO              | %                    | 30.8       | 20.8  | 19.6  | 19.8  | 20.5          |
| Opacidad                  | %                    | 98.2       | 90.6  | 88.0  | 88.0  | 90.2          |
| Resistencia al aire       | s/100 ml             | 0.5        | 55.5  | 383.7 | 859.5 | 70.0          |
| Coeficiente de dispersión | m <sup>2</sup> /kg   | 34.1       | 12.8  | 10.5  | 10.8  | 12.0          |
| Coeficiente de absorción  | m <sup>2</sup> /kg   | 13.24      | 9.26  | 9.11  | 8.69  | 9.00          |
| Elongación                | mm                   | 1.6        | 2.7   | 3.1   | 3.0   | 2.8           |
| Absorción de agua         | mm                   | 105.0      | 17.0  | 9.0   | 6.0   | 14.4          |
| TEA                       | J/m <sup>2</sup>     | 24.4       | 110.1 | 134.1 | 118.7 | 114.0         |
| I. Rigidez Tensión        | kNm/g                | 5.1        | 9.1   | 9.5   | 9.1   | 9.2           |
| Longitud                  | mm                   | 2.492      |       |       |       |               |
| Coarseness                | mg/m                 | 0.199      |       |       |       |               |
| Población                 | Fibras/mg            | 3027       |       |       |       |               |

**Tabla 13** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Pinus* a 30 °SR con adición de 3 % de polisulfuro

| Parámetro                 | Unidad               | Mediciones |       |       |       | Interpolación |
|---------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|---------------|
|                           |                      | 0          | 6000  | 8000  | 10000 |               |
| Revoluciones              | revoluciones         | 0          | 6000  | 8000  | 10000 | 5500          |
| Drenabilidad              | ° SR                 | 13,0       | 32,0  | 48,0  | 63,0  | 30,0          |
| Energía Refinación        | W/h                  | 0          | 81    | 104   | 129   | 74            |
| Gramaje                   | g/m <sup>2</sup>     | 65,2       | 64,7  | 63,4  | 64,3  | -             |
| Índice de Rasgado         | mNm <sup>2</sup> /g  | 20,4       | 9,4   | 8,3   | 7,5   | 10,2          |
| Índice de Explosión       | kPam <sup>2</sup> /g | 2,7        | 8,0   | 8,3   | 8,4   | 7,6           |
| Índice de Tensión         | Nm/g                 | 43,7       | 100,9 | 101,6 | 94,7  | 97,0          |
| Volumen Específico        | cm <sup>3</sup> /g   | 2,10       | 1,26  | 1,23  | 1,19  | 1,32          |
| Peso Específico           | kg/cm <sup>3</sup>   | 477        | 792   | 815   | 837   | 770           |
| Blancura ISO              | %                    | 28,4       | 19,4  | 18,7  | 17,9  | 20            |
| Opacidad                  | %                    | 97,0       | 89,2  | 88,9  | 87,1  | 89,8          |
| Resistencia al aire       | s/100 ml             | 0,9        | 88,8  | 345,0 | 2.371 | 71,0          |
| Coeficiente de dispersión | m <sup>2</sup> /kg   | 22,1       | 10,6  | 10,2  | 9,0   | 11,3          |
| Coeficiente de absorción  | m <sup>2</sup> /kg   | 10,18      | 9,27  | 8,79  | 9,22  | 9,30          |
| Elongación                | mm                   | 1,7        | 3,0   | 3,0   | 2,8   | 2,9           |
| Absorción de agua         | mm                   | 83,0       | 7,0   | 6,0   | 5,0   | 12,4          |
| TEA                       | J/m <sup>2</sup>     | 29,7       | 131,9 | 131,0 | 115,4 | 125,0         |
| I. Rigidez Tensión        | kNm/g                | 6,1        | 9,6   | 9,4   | 9,3   | 9,4           |
| Longitud                  | mm                   | 2.466      |       |       |       |               |
| Coarseness                | mg/m                 | 0.204      |       |       |       |               |
| Población                 | Fibras/mg            | 3056       |       |       |       |               |

## Propiedades Físico-Mecánicas para *Eucalyptus*

**Tabla 14** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Eucalyptus* a 30 °SR sin adición de polisulfuro

| Parámetro                 | Unidad               | Mediciones |       |       |       | Interpolación |
|---------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|---------------|
|                           |                      | 0          | 2000  | 3000  | 4000  |               |
| Revoluciones              | revoluciones         | 0          | 2000  | 3000  | 4000  | 1700          |
| Drenabilidad              | ° SR                 | 20.0       | 32.0  | 42.0  | 51.0  | 30.0          |
| Energía Refinación        | W/h                  | 0          | 25    | 36    | 51    | 21            |
| Gramaje                   | g/m <sup>2</sup>     | 65.2       | 65.4  | 65.4  | 64.9  | -             |
| Índice de Rasgado         | mNm <sup>2</sup> /g  | 8.1        | 9.5   | 10.5  | 10.2  | 9.3           |
| Índice de Explosión       | kPam <sup>2</sup> /g | 3.0        | 7.6   | 8.2   | 8.9   | 7.0           |
| Índice de Tensión         | Nm/g                 | 53.2       | 86.6  | 101.7 | 94.0  | 81.5          |
| Volumen Específico        | cm <sup>3</sup> /g   | 1.83       | 1.31  | 1.22  | 1.16  | 1.38          |
| Peso Especifico           | kg/cm <sup>3</sup>   | 545        | 766   | 817   | 861   | 737           |
| Blancura ISO              | %                    | 41.8       | 34.5  | 32.8  | 30.0  | 35.5          |
| Opacidad                  | %                    | 98.2       | 95.8  | 93.7  | 91.9  | 96.2          |
| Resistencia al aire       | s/100 ml             | 3.1        | 26.0  | 84.0  | 317.0 | 20.0          |
| Coeficiente de dispersión | m <sup>2</sup> /kg   | 42.1       | 25.8  | 21.1  | 17.8  | 28.0          |
| Coeficiente de absorción  | m <sup>2</sup> /kg   | 8.75       | 8.50  | 7.84  | 7.63  | 8.50          |
| Elongación                | mm                   | 1.5        | 3.1   | 3.5   | 3.7   | 2.9           |
| Absorción de agua         | mm                   | 62.0       | 28.0  | 14.0  | 12.0  | 33.0          |
| TEA                       | J/m <sup>2</sup>     | 36.0       | 120.8 | 159.9 | 158.0 | 108.0         |
| I. Rigidez Tensión        | kNm/g                | 7.8        | 8.4   | 9.0   | 8.5   | 8.3           |
| Longitud                  | mm                   | 0.799      |       |       |       |               |
| Coarseness                | mg/m                 | 0.055      |       |       |       |               |
| Población                 | Fibras/mg            | 27716      |       |       |       |               |

**Tabla 15** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Eucalyptua* a 30 °SR con adición de 1.5 % de polisulfuro

| Parámetro                 | Unidad               | Mediciones |       |       |       | Interpolación |
|---------------------------|----------------------|------------|-------|-------|-------|---------------|
|                           |                      | 0          | 2000  | 3000  | 4000  |               |
| Revoluciones              | revoluciones         | 0          | 2000  | 3000  | 4000  | 1725          |
| Drenabilidad              | ° SR                 | 20.0       | 32.0  | 43.0  | 54.0  | 30.0          |
| Energía Refinación        | W/h                  | 0          | 23    | 36    | 47    | 20            |
| Gramaje                   | g/m <sup>2</sup>     | 64.4       | 62.8  | 62.6  | 64.5  | -             |
| Índice de Rasgado         | mNm <sup>2</sup> /g  | 7.9        | 8.9   | 10.2  | 7.4   | 8.7           |
| Índice de Explosión       | kPam <sup>2</sup> /g | 3.1        | 7.6   | 8.6   | 8.8   | 7.1           |
| Índice de Tensión         | Nm/g                 | 53.9       | 93.6  | 92.4  | 99.8  | 89.5          |
| Volumen Específico        | cm <sup>3</sup> /g   | 1.82       | 1.34  | 1.21  | 1.16  | 1.40          |
| Peso Especifico           | kg/cm <sup>3</sup>   | 548        | 747   | 829   | 863   | 720           |
| Blancura ISO              | %                    | 40.1       | 33.4  | 30.4  | 28.1  | 34.2          |
| Opacidad                  | %                    | 98.4       | 95.5  | 93.1  | 92.4  | 96.0          |
| Resistencia al aire       | s/100 ml             | 3.2        | 29.1  | 120.0 | 434.0 | 21.0          |
| Coeficiente de dispersión | m <sup>2</sup> /kg   | 38.6       | 24.2  | 20.2  | 16.9  | 26.0          |
| Coeficiente de absorción  | m <sup>2</sup> /kg   | 9.77       | 8.79  | 8.50  | 8.76  | 9.00          |
| Elongación                | mm                   | 1.7        | 3.3   | 3.4   | 3.6   | 3.1           |
| Absorción de agua         | mm                   | 63.0       | 22.0  | 14.0  | 8.0   | 27.0          |
| TEA                       | J/m <sup>2</sup>     | 40.4       | 131.4 | 136.6 | 161.3 | 121.6         |
| I. Rigidez Tensión        | kNm/g                | 7.5        | 8.9   | 8.6   | 8.9   | 8.8           |
| Longitud                  | mm                   | 0.798      |       |       |       |               |
| Coarseness                | mg/m                 | 0.054      |       |       |       |               |
| Población                 | Fibras/mg            | 28273      |       |       |       |               |

**Tabla 16** – Propiedades físico-mecánicas para pulpas de *Eucalyptua* a 30 °SR con adición de 3 % de polisulfuro

| Parámetro                 | Unidad               | Mediciones |       |       |        | Interpolación |
|---------------------------|----------------------|------------|-------|-------|--------|---------------|
|                           |                      | 0          | 2000  | 3000  | 4000   |               |
| Revoluciones              | revoluciones         | 0          | 2000  | 3000  | 4000   | 1175          |
| Drenabilidad              | ° SR                 | 20.0       | 37.0  | 46.0  | 62.0   | 30.0          |
| Energía Refinación        | W/h                  | 0          | 23    | 36    | 46     | 14            |
| Gramaje                   | g/m <sup>2</sup>     | 64.5       | 64.6  | 63.0  | 64.0   | -             |
| Índice de Rasgado         | mNm <sup>2</sup> /g  | 7.7        | 8.0   | 8.4   | 7.1    | 7.9           |
| Índice de Explosión       | kPam <sup>2</sup> /g | 3.5        | 8.2   | 8.8   | 8.8    | 6.4           |
| Índice de Tensión         | Nm/g                 | 61.0       | 97.9  | 105.1 | 95.8   | 83.5          |
| Volumen Específico        | cm <sup>3</sup> /g   | 1.71       | 1.27  | 1.20  | 1.12   | 1.44          |
| Peso Especifico           | kg/cm <sup>3</sup>   | 586        | 790   | 834   | 890    | 710           |
| Blancura ISO              | %                    | 37.7       | 31.2  | 27.4  | 26.8   | 34.0          |
| Opacidad                  | %                    | 98.8       | 95.0  | 93.0  | 91.0   | 96.5          |
| Resistencia al aire       | s/100 ml             | 4.2        | 64.8  | 252.0 | 1298.0 | 29.0          |
| Coeficiente de dispersión | m <sup>2</sup> /kg   | 40.6       | 23.8  | 17.2  | 15.6   | 30.7          |
| Coeficiente de absorción  | m <sup>2</sup> /kg   | 11.65      | 9.89  | 9.45  | 8.72   | 10.70         |
| Elongación                | mm                   | 1.8        | 3.3   | 3.8   | 3.7    | 2.7           |
| Absorción de agua         | mm                   | 54.0       | 19.0  | 9.0   | 5.0    | 33.0          |
| TEA                       | J/m <sup>2</sup>     | 47.5       | 137.2 | 171.0 | 160.9  | 101.0         |
| I. Rigidez Tensión        | kNm/g                | 8.2        | 9.1   | 9.2   | 8.7    | 8.8           |
| Longitud                  | mm                   | 0.799      |       |       |        |               |
| Coarseness                | mg/m                 | 0.058      |       |       |        |               |
| Población                 | Fibras/mg            | 26243      |       |       |        |               |