

Blanqueo de pulpas de alto rendimiento con peróxido a presión.

Gaspar Flores Rozas, Roberto Melo Sanhueza, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

Resumen.

Es común que las pulpas de alto rendimiento presenten niveles bastante bajos de blancura, limitando su uso a papeles que no requieran de gran calidad de impresión. Para lograr mayor blancura se usan procesos no deslignificantes, como el blanqueo con peróxido de hidrógeno. Sin embargo, el tiempo de blanqueo requerido resulta demasiado extenso.

Este trabajo es un estudio de una alternativa en el blanqueo de pulpas de alto rendimiento con peróxido de hidrógeno a alta temperatura y presión que permita acortar los tiempos de blanqueo, utilizando como materia prima pulpa termomecánica (TMP).

Se realizó un ensayo preliminar, obteniéndose una blancura de 72,6 (°ISO). Para determinar las variables que más afectan el blanqueo con peróxido a presión se realizó un estudio experimental. Los resultados de este estudio muestra que se debe minimizar la temperatura del blanqueo y el tiempo a presión si se quiere obtener la máxima blancura. Por otro lado, la carga de peróxido y el tiempo de retención atmosférico tienen un efecto positivo en la ganancia de blancura.

Para determinar las condiciones óptimas del blanqueo se realiza un diseño experimental. De este diseño experimental se desarrolló un modelo experimental, el cual predice que la máxima blancura que se puede obtener es 80,9 (°ISO) para una carga de 6 (%bps) y un tiempo de retención atmosférico de 90(min).

1.0 Introducción.

Las pulpas de alto rendimiento contienen la mayoría de los componentes de la madera. La madera está compuesta principalmente de celulosa y hemicelulosas unidos por lignina y pequeñas cantidades de materiales orgánicos de bajo peso molecular.

Por razones prácticas de conservación del rendimiento, el blanqueo de pulpas de alto rendimiento debe realizarse por medio de reactivos químicos que no rompan y solubilizan la estructura de la lignina en la pulpa.

El objetivo del blanqueo para dichos procesos de pulpaje es convertir los grupos cromóforos generadores de color en especies relativamente menos coloreadas. Todos los procesos de blanqueo que preservan la lignina están basados en un sistema oxidativo, en un sistema reductor o en una combinación de ambos.

Los reactivos más usados en el blanqueo de pulpas mecánicas y de alto rendimiento son el peróxido de hidrógeno como oxidante y el hidrosulfito de sodio como reductor, siendo este último el agente blanqueante más económico. Sin embargo, debido a que con hidrosulfito de sodio sólo puede conseguirse, en promedio, un aumento de blancura de 10° ISO, las industrias utilizan, cada vez más, métodos de blanqueo con peróxido de hidrógeno [17].

La acción de blanqueo involucra al ión perhidroxilo, OOH^- . El blanqueo debe llevarse a cabo en un sistema alcalino para producir el ión activo como se muestra en la siguiente ecuación [14,15,17,21] :



Sin embargo, una de las desventajas que presenta el uso del peróxido de hidrógeno en el blanqueo de este tipo de pulpas es su tendencia a la descomposición, disminuyendo la capacidad de blanqueo. Valores altos de pH y temperatura favorecen el equilibrio hacia el ión perhidroxilo pero también aceleran la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno según se muestra en la siguiente ecuación [14,15,17,21]:



La presencia de ciertos iones de metales de transición en la pulpa mecánica pueden tener una influencia negativa durante el blanqueo alcalino con peróxido de hidrógeno. Los iones metálicos catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno, traduciéndose en una menor eficiencia del blanqueo.

Los iones de metales como el hierro, manganeso y cobre son los que se encuentran en mayor proporción en el blanqueo, ya que están presentes en la madera, incorporados al árbol a través de su

nutrición y además son generados en el proceso a través de los equipos y el agua de proceso utilizados.

Es por esta razón que se hace necesario utilizar aditivos que mejoren la estabilidad del peróxido de hidrógeno en condiciones de blanqueo.

Entre los aditivos más utilizados se encuentran :

- Silicato de sodio: funciona como estabilizador del peróxido de hidrógeno, minimizando la catálisis de descomposición por efecto de los iones metálicos. Esto se debería a la formación de silicatos de metales pesados o la adsorción de éstos metales en flóculos de silicatos de calcio y magnesio. Además es fuente de alcalinidad y un agente tampón muy efectivo [13,15,17].
- Agentes quelantes: los procedimientos de control de metales pesados involucran técnicas que previenen el contacto entre el metal y el peróxido de hidrógeno. Estos metales son acomplejados por los agentes quelantes. Los quelantes mas recomendados incluyen productos tales como la sal pentasódica dietilentetraminpentacética (DTPA) y la sal tetrasódica etilendiamintetracética (EDTA). Se usará como agente quelante el DTPA, ya que ha demostrado ser más eficiente [20].
- Sulfato de magnesio: el magnesio actúa como estabilizante en el almacenamiento del licor de blanqueo, probablemente por formación de flóculos insolubles que adsorben o coprecipitan los iones de metales pesados.

El hidróxido de sodio se utiliza como fuente de alcalinidad en la preparación del licor de blanqueo. Otra fuente de alcalinidad es el silicato de sodio, usado, generalmente, en conjunto con el hidróxido de sodio.

Se acostumbra utilizar como parámetro de alcalinidad la razón de álcali. Esta razón se encuentra normalmente entre 0,6 y 0,9. La razón de álcali se define de la siguiente forma:

$$\text{Razón AT/H}_2\text{O}_2 = \text{álcali total} / \% \text{ H}_2\text{O}_2(\text{bps})$$

$$\text{Alcali total} = \text{razón álcali} \bullet \% \text{ H}_2\text{O}_2(\text{bps})$$

$$\% \text{ NaOH} = \text{álcali total} - 0.115 \bullet \% \text{ NaSiO}_3(\text{bps})$$

2.0 Objetivos.

El objetivo general de este trabajo fue realizar un estudio sobre el blanqueo de pulpas de alto rendimiento con peróxido en condiciones de alta temperatura y presión. Como objetivos específicos están encontrar las condiciones óptimas de blanqueo y desarrollar un modelo empírico del proceso.

3.0 Metodología.

3.1 Materia Prima.

Para la realización de este estudio se utilizó una muestra de pulpa de tipo termomecánica (TMP) sin blanquear, producida por la planta de Forestal y Papelera Concepción S.A., cuyo producto se destina a la fabricación de papel periódico.

Esta muestra fue recibida por el Laboratorio de Productos Forestales del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción con anterioridad al desarrollo de este estudio y almacenada en frío para evitar la aparición de hongos. La presencia de hongos implicaría un mayor consumo de peróxido de hidrógeno, ya que los hongos catalizan su descomposición [6]. La blancura inicial de la pulpa es 56,7°ISO[13].

3.2 Equipo utilizado.

Para el estudio preliminar, el blanqueo con peróxido de hidrógeno a presión se lleva a cabo en un tubo de vidrio, el cual se introduce en un reactor de acero inoxidable de 1,6 litros de capacidad. El reactor posee tapa con manómetro, conexión de entrada de gas y válvula de alivio. Este reactor se sumerge en un baño termostático de aceite de silicona, manteniendo la temperatura deseada a través de un controlador de temperatura. La presión de trabajo se logra inyectando nitrógeno al reactor desde una bombona. Para el diseño experimental se utilizó un reactor de acero inoxidable, con resistencia eléctrica y una termocupla que mide la temperatura en el interior del reactor. El reactor posee tapa con manómetro, conexión de entrada de gas y válvula de alivio.

3.3 Ensayo preliminar de blanqueo.

Debido a que no se encontraron antecedentes de blanqueo de pulpas de alto rendimiento con peróxido de hidrógeno a presión, se decidió realizar un ensayo preliminar para determinar la viabilidad del blanqueo, aplicando una dosificación de reactivos dentro de los rangos aplicados en el blanqueo de pulpas TMP con peróxido de hidrógeno en condiciones normales. Las condiciones de temperatura y presión que se aplicaron corresponden a las condiciones de blanqueo de pulpas químicas con peróxido de hidrógeno a presión.

Se aplicó una etapa de tratamiento con DTPA previo al blanqueo. Las condiciones de trabajo del ensayo preliminar son las siguientes:

Tabla N° 1. Condiciones de blanqueo de ensayo preliminar

Carga de H ₂ O ₂ (%bps)	4,0
Carga de Na ₂ SiO ₃ (%bps)	5,0
Carga de NaOH (%bps)	3,0
Carga de MgSO ₄ (%bps)	0,05
Consistencia (%)	10
Temperatura (°C)	110
Presión (bar)	4
Tiempo de retención (min)	90
Razón (AT/H ₂ O ₂)	0,9

3.4 Procedimiento experimental.

Antes de realizar el blanqueo propiamente tal, se le aplica a la pulpa un tratamiento con agente quelante para disminuir el efecto negativo de los iones metálicos en el posterior blanqueo. El pretratamiento se lleva a cabo en las siguientes condiciones:

-Carga DTPA: 0,5% bps.

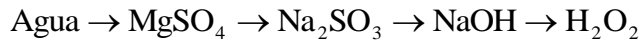
-Consistencia: 3% bps.

-Tiempo: 1 hora.

-Temperatura: 50°C

Después del pretratamiento, la pulpa se lava en bolsa de género y se peletiza.

La muestra de pulpa pretratada equivalente a 30(g) de pulpa seca se mezcla con los reactivos en el siguiente orden:



La mezcla se homogeniza y luego se carga en el tubo de vidrio. El tubo de vidrio se introduce en el reactor de acero, el cual se sumerge en un baño termostático de aceite de silicona, ajustado previamente a la temperatura de trabajo.

A través de la bombona de nitrógeno se ajusta la presión requerida y se comienza a tomar el tiempo.

Completado el tiempo a presión, se procede a aliviar la sobrepresión en el reactor a través de la válvula de alivio. Se retira la pulpa y se introduce en bolsa plástica, se sella la bolsa y se sumerge en un baño termostático a 80 (°C). Cumplido el tiempo de retención se procede a retirar el reactor del baño termostático y se saca la pulpa blanqueada. Antes de lavar la pulpa, se toma una muestra del licor (100(ml) aproximadamente) para la medición de pH final y peróxido residual. Posteriormente la pulpa se lava con abundante agua destilada para detener la reacción. La pulpa se centrifuga y peletiza en bolsa de género. Se determina su humedad y se toma posteriormente una muestra equivalente a 3(g) de pulpa seca con el objeto de formar una hoja según norma TAPPI T525os-72. A esta hoja se le mide la blancura en el equipo Elrepho 2000 data color según norma TAPPI T525om-92. Luego se mide la reversión de blancura sometiendo la hoja a un calentamiento por 18(h) a una temperatura de 105(°C).

3.5 Estudio exploratorio.

Para determinar las variables que afectan en mayor medida el blanqueo de pulpa TMP con peróxido de hidrógeno a presión se realizaron ensayos preliminares basados en el diseño de Plackett y Burman. Este diseño permite estimar los efectos de los factores principales con la misma precisión que se tendría variando un factor a través de todos los experimentos, permitiendo el mínimo posible de confusión y el máximo de exactitud, entregando las variables independientes en orden jerárquico[10].

Los variables que se analizaran son aquellas determinadas como las más importantes según la información revisada. Estas variables y sus niveles de estudio se muestran en la siguiente tabla:

Tabla N° 2. Variables y niveles de estudio.

Variable	Rango de estudio
Pretrat. Quelante	si - no
Tiempo a presión	15 - 60 min
Tiempo de retención	60 - 120 min
Temperatura	80 - 110 °C
Carga de H ₂ O ₂	1 - 5 % bps
Presión	3 - 6 bar
Razón (AT/H ₂ O ₂)	0,6 - 0,9

A través de combinaciones maestras de las 7 variables anteriores se obtienen los niveles de las variables para cada ensayo del diseño factorial reducido que se muestra en la siguiente tabla.

Tabla N°3. Variables y niveles para el diseño factorial reducido.

Exp.	Pretrat. DTPA	Tiempo a presión (min)	Tiempo de retención (min)	Temp. a alta presión (°C)	Carga H ₂ O ₂ (%bps)	Presión (bar)	Razón AT/H ₂ O ₂
1	si	15	60	110	1	6	0.9
2	si	60	60	80	5	3	0.9
3	si	60	120	80	1	6	0.6
4	no	60	120	110	1	3	0.9
5	si	15	120	110	5	3	0.6
6	no	60	60	110	5	6	0.6
7	no	15	120	80	5	6	0.9
8	no	15	60	80	1	3	0.6

Las respuestas que se medirán son la blancura y reversión de blancura. El efecto de cada variable sobre las respuestas se calcula a través del efecto unitario, que consiste en sumar algebraicamente las respuestas de los ocho experimentos, en que los niveles altos tienen signo (+) y los niveles bajos tienen signo (-) [10].

4.0 Resultados.

4.1 Ensayo preliminar de blanqueo.

Del ensayo preliminar se obtuvieron los siguientes resultados:

TablaN°4. Resultados del ensayo preliminar.

Blancura (ISO°)	pH final	Peróxido residual (g/l)	% consumo H ₂ O ₂
72,6	9,7	1,68	62

- Blancura inicial : 56,7 ° ISO

- Concentración inicial de peróxido en el licor : 4,44 (g/l)

De los resultados obtenidos se observa que es factible el blanqueo con peróxido de hidrógeno, lográndose un incremento de blancura de 16°ISO con respecto a la blancura inicial de la pulpa.

4.2 Estudio exploratorio.

Las respuestas obtenidas en el estudio exploratorio para cada uno de los experimentos son las siguientes :

TablaN°5. Respuestas del estudio exploratorio.

Exp.	Blancura °ISO	Blancura pos reversión , °ISO	%Consumo H ₂ O ₂	pH final
1	68,1	65,1	38,7	8,2
2	79,6	73,1	70,3	9,5
3	67,6	64,0	62,2	8,2
4	65,1	62,9	68,5	8,2
5	76,1	71,5	40,7	8,3
6	63,3	61,2	99,7	8,3
7	74,5	70,3	89,0	9,6
8	62,6	61,0	51,4	8,2

A partir de los resultados obtenidos, se calcula el efecto unitario que tiene cada una de las variables sobre la blancura obteniéndose la siguiente tabla:

TablaN°6. Efectos de las variables de operación sobre la blancura.

VARIABLES DE OPERACIÓN	Efectos sobre la blancura	Efectos sobre la reversión de blancura
Pretratamiento	27,0	18,3
Tiempo a presión	-8,4	-6,7
Tiempo de retención	11,2	8,3
Temperatura	-9,6	-7,7
% Carga de H ₂ O ₂	32,6	23,1
Presión	-12,2	-7,9
Razón AT/H ₂ O ₂	16,4	13,7

Es importante señalar que tanto la temperatura, la presión y el tiempo del blanqueo a presión están relacionados entre sí. Como se mencionó anteriormente, una alta temperatura aumenta la velocidad de reacción de blanqueo pero, por otro lado, favorece la descomposición del peróxido de hidrógeno. A temperaturas altas, la descomposición del peróxido de hidrógeno compite fuertemente con la velocidad de blanqueo.

Las variables que más afectan la ganancia de blancura en forma positiva son la carga de peróxido de hidrógeno, el tiempo de retención y la razón AT/H₂O₂.

4.3 Diseño experimental.

Para el diseño experimental se eligieron como variables independientes la carga de peróxido de hidrógeno y el tiempo de retención, manteniendo las otras condiciones de blanqueo en niveles fijos. Aquellas variables que en el estudio exploratorio afectaron negativamente la ganancia de blancura fueron fijadas en el valor mínimo del rango considerado en el estudio. El rango de estudio del peróxido varía entre un mínimo de 1(%bps) y un máximo de 6(%bps). Para el tiempo de retención el rango de estudio varía entre un mínimo de 30 (min) y un máximo de 90(min). Las condiciones fijas de blanqueo son las siguientes :

Tabla N°7. Condiciones fijas de blanqueo.

Pretratamiento	si
Temperatura (°C)	80
Razón AT/H ₂ O ₂	0,9
Consistencia (%)	10
Carga de MgSO ₄ (% bps)	0,05
Carga de Na ₂ SiO ₃ (% bps)	5

Tabla N°8. Variables de operación y resultados del diseño experimental.

Exp.	Variables de operación		Respuestas del diseño experimental			
	Carga H ₂ O ₂ (% bps)	T. de R. (min)	Blancura (°ISO)	% Consumo H ₂ O ₂	pH final	Ptos. de reversión (°ISO)
1	1,7	42	69,3	44,4	8,3	4,6
2	5,3	42	78,6	52,4	10,1	6,2
3	1,7	78	72,0	47,6	8,3	5,0
4	5,3	78	79,6	58,0	10,0	6,5
5	1	60	67,6	46,8	8,05	4,1
6	6	60	80,4	60,2	9,96	6,9
7	3,5	30	75,6	50,0	9,40	5,3
8	3,5	90	76,9	59,6	9,26	5,5
9	3,5	60	76,3	56,0	9,28	5,7
10	3,5	60	75,7	55,1	9,20	5,6
11	3,5	60	76,6	54,7	9,27	5,9
12	3,5	60	76,2	55,4	9,46	5,6
13	3,5	60	75,8	54,8	9,21	5,3

4.4 Modelo empírico.

A partir de los resultados obtenidos en el diseño experimental se procede a determinar los coeficientes del modelo empírico que describe el comportamiento de la respuesta en función de las variables independientes consideradas : carga de peróxido y tiempo de retención.

La forma general del modelo empírico para una respuesta Y es la siguiente :

$$Y = F_0 + F_1 \times P + F_2 \times t + F_3 \times P^2 + F_4 \times t^2 + F_5 \times P \times t$$

Donde :

P : Carga de peróxido (%bps).

t : Tiempo de retención (min).

Tabla N°9. Coeficientes del modelo empírico para cada respuesta.

coeficientes	Blancura	pH final	% Consumo H ₂ O ₂	Ptos. de reversión
F ₀	58,08362	7,484821	22,03514	2,348874
F ₁	5,995609	0,7668798	5,236896	0,5987232
F ₂	6,718022E-02	-8,23366E-03	0,4928625	3,865412E-02
F ₃	-0,3770229	-4,383453E-02	-0,5363546	-0,0088753
F ₄	1,424127E-04	6,314276E-05	-0,0033498	-2,425745E-04
F ₅	-1,310519E-02	-3,854416E-04	1,850149E-02	-7,708943E-04

Tabla N°10. Análisis estadístico de los modelos.

	Blancura (°ISO)	pH final	% Consumo H ₂ O ₂	Ptos. reversión (°ISO)
Coef. Correlación , r ²	0,9999782	0,9998699	0,9992206	0,9991824
Error experimental, E	0,5479998	4,372003E-02	1,100001	0,1879999
Varianza del error	0,1369999	1,093001E-02	0,2750002	4,699998E-02

5.0 Conclusiones.

1. El blanqueo de pulpas TMP con peróxido a presión permite obtener una blancura máxima de 80,9 (°ISO), permitiendo una ganancia de blancura de 24,2 (°ISO). Las condiciones que permiten alcanzar la máxima blancura son una carga inicial de peróxido de hidrógeno de 6 (%bps) y una retención atmosférica por 90 (min) a 80(°C) de temperatura.

2. La estabilidad de la blancura depende del grado de blancura alcanzado, siendo mayor la reversión para una alta blancura. La reversión máxima de blancura, correspondiente a 6,8 (°ISO), constituye una pérdida de 28 % de la ganancia máxima de blancura obtenida.

3. El mayor incremento de blancura ocurre en los primeros instantes. Una prolongación del tiempo de retención permite oxidar los grupos cromofóricos remanentes y ganar algunos puntos más de blancura. Para una carga inicial alta de peróxido, la variación de la blancura con el tiempo es poco significativa, ya que más del 80 % de la ganancia ocurre en los primeros 30 (min) de retención atmosférica.

4. Los niveles de pH final encontrados son menores a los reportados en literatura, aún cuando el pH inicial del licor se mantuvo en valores cercanos a 11. Al mismo tiempo, los consumos de H₂O₂ se encuentran en rangos bastante moderados. Una manera de mantener el pH en un nivel cercano a 11 y permitir la reacción del peróxido remanente podría ser la adición extra de NaOH en la pulpa, después de transcurrido cierto tiempo.

5. Si bien a temperatura alta, es decir, sobre los 100(°C), se obtienen ganancias de blancura en menor tiempo, mayores ganancias de blancura se logran a una temperatura menor pero utilizando un tiempo más prolongado.

6.0 Bibliografía

1. Abbot, J., Hobbs, G.C., “The influence of metals ions on two-stage peroxide bleaching of radiata pine TMP”, *J. Pulp Pap. Sci.*, 18(2):J67-J70 (1992).
2. Abbot, J., Brown, D., Hobbs, G., “The influence of manganese and magnesium on alkaline peroxide bleaching of radiata pine thermomechanical pulp”, *Appita* ,45(2): 109-112 (1992).
3. Andtbacka, S., Tibbling, P., “ECF and TCF bleaching of isothermally cooked (ITC) pulp”, *Paperi Ja Puu* ,76(9): 580-584 (1994).
4. Ali, T. et al., “ The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp.1.The effects of alkalinity, pH, pre-treatment with chelating agent and consistency”, *J. Pulp Pap. Sci.*, 12(6):j166-172 (1986).
5. Ballada, L., “Peróxido de hidrógeno en el blanqueo de pastas TCF”, *El Papel*, Abril :41-46 (1996).
6. Breed, D., Salles, D., Colodette, J., “Softwood TCF bleaching.How far can peroxide take us”, *Canadian Pulp & Paper Association Technical Section* , May 15 (1986).
7. Colodette., J Rothenberg, S., Dence, C., “Factors affecting hydrogen peroxide stability in brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part I Absence of stabilizing systems”, *J. Pulp Pap. Sci.* ,14(6) :j126-j132, (1988).
8. Colodette, J Rothenberg, S., Dence, C., “Factors affecting hydrogen peroxide stability in brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part II: Hydrogen peroxide stability in the presence of sodium silicate”, *J. of Pulp and Paper Sci.* ,15(1): j3-j10 (1989).
9. Daneault, C., Leduc, C., Valade, J., “Peroxide and sodium hydrosulfite bleaching of birch-hardwood and birch-softwood mixtures”, *Appita* ,46(6):429-434 (1993).
10. Fabila, G., “Principios de diseño y análisis de experimentos industriales”, Universidad de Guadalajara, Mexico (1979).
11. Fairbank, M., Colodete, J., Ali, T., “The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp”, *J. Pulp Pap. Sci.* ,15(4) (1989).

12. Froass, W. et al, "Effects of recycling peroxide liquor on brightness of mechanical pulp", Tappi J., 76(11): 111-119 (1993).
13. Garcés, F., "Blanqueo de pulpas termomecánicas (TMP) aplicando una secuencia oxidante reductora", Habilitación Profesional; Facultad de Ingeniería; Universidad de Concepción, Concepción (1996).
14. Gilabert, B.,Rodriguez, B., Garcia, E., "Blanqueo de pastas mecánicas con peróxido de hidrógeno", Ing. Quím. ,23(265):129-134 (1991).
15. Kindron, R., "High consistency, low temperature optimize TMP peroxide bleaching", Pulp and Pap. ,54(11):127-130 (1980).
16. Lachenal, D., De Choudens, C., Monzie, P., "Hydrogen peroxide as a delignifying agent", Tappi ,63(4):119-122 (1980).
17. Leask,R., "Pulp and Paper Manufacture", Vol II; 3^{era} edic, Technical Association off the Pulp and Paper Industry, Atlanta (1987).
18. Pozo, J., "Blanqueo de pulpa mecánica con peróxido de hidrógeno", Habilitación Profesional, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción (1984).
19. Sharpe, P., Rothenberg, S., "Refiner hydrogen peroxide bleaching of thermomechanical pulps", Tappi J., 71(59):109-112 (1988).
20. Spitz, R., "Stabilization of peroxide bleach liquors with organic chelating agents", Tappi J., 44(10) : 731-734 (1961)
21. Strunk, W., "Factors affecting hydrogen peroxide bleaching for high-brightness TMP", Pulp and Pap. ,54(6):156-161 (1980).
22. Trafford, J., " A new look at an old process. The application of peroxide step bleaching to radiata pine bisulfite and thermomechanical pulps", Appita ,43(5): 358-362 (1990).
23. Williams, M., Garland, C., " Brightness and bleaching of thermomechanical pulps from different radiata pine wood samples", Appita, 41(2): 138-140 (1992).