



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química.

**MECANISMO Y VELOCIDAD DE IMPREGNACIÓN
ALCALINA DE MADERAS.**

*Instituto de Tecnología Celulósica – Facultad de Ingeniería Química
Universidad Nacional del Litoral*

María Cristina INALBON

Ingeniera Química

2008

Director: Dr. Miguel Ángel Zanuttini – UNL – Santa Fe.

Co-Director: Miguel Ceferino Mussati–INGAR-CONICET.UTN–Santa Fe.

Miembros del Jurado:

Dra. M. Cristina Area – PROCyP – FCEQyN, UnaM – Posadas.

Dra. Mirta I. Aranguren – INTEMA – Facultad Ingeniería – Mar del Plata.

Dra. Diana Estenos – INTEC – FIQ, UNL- Santa Fe.

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco en primer lugar a mi director Dr. Miguel Zanuttini y a mi co-Director Dr. Miguel Mussati por brindarme la posibilidad de realizar esta Tesis y por su buena y continua disposición a guiarme en el tema.

Al Instituto de Tecnología Celulósica, ITC, y al Instituto de Desarrollo y Diseño INGAR por permitirme el uso de las instalaciones y equipamiento.

A la Facultad de Ingeniería Química por concederme la posibilidad de especializarme en el tema.

Al Dr. Carlos Pieck y a los miembros del Laboratorio 56 del Incape por permitirme el uso del cromatógrafo.

A las siguientes Instituciones por su apoyo económico: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) a través de la Beca Doctoral y el Proyecto PIP 5787; ANCYPT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) a través de los proyectos: PICT 32603 y PICTO 36150; UNL (Universidad Nacional del Litoral) a través de los proyectos CAID+D 2005 PI 004-18

A Jose Bisan por brindarme su experiencia en electroquímica y atender mis dudas.

Al Ing. Juan De Jesus, por su colaboración en la selección y armado de la columna cromatográfica.

A Martin Sanchez Acosta del INTA Concordia por brindarme parte de la materia prima utilizada en esta Tesis.

A los miembros del Jurado por su disposición para leer y corregir esta Tesis.

A mi compañera Dr. Paulina Mocchiutti, por brindarme su continuo apoyo y experiencia.

A los miembros del ITC por su continuo apoyo y compañerismo, especialmente Miguel Citroni, Belén, Claudia, Ana María, Ana Laura, Mirtha, Emilio y Victorio. A mis compañeros en INGAR especialmente a Javier y Noelia.

A mis familias Inalbon – Bonazzola por haberme acompañado en este camino, especialmente a Maximiliano por su continua colaboración.

Resumen

En esta Tesis se estudian los mecanismos involucrados en la impregnación de astillas de madera de latifoliada, debido a la importancia que posee el fenómeno en el pulpado alcalino.

La impregnación inadecuada de las astillas trae como consecuencia, problemas tecnológicos frecuentes de heterogeneidad en las pulpas obtenidas y sus respectivos efectos económicos en el proceso global de pulpado y/o blanqueo.

Se analiza en profundidad el fenómeno de impregnación unidireccional transversal isotérmico. Este es un proceso complejo donde el álcali, que difunde hacia el interior, reacciona consumiéndose en una proporción considerable y modificando química y físicamente a la madera.

Durante la impregnación se establece un frente de reacción moderadamente definido que avanza hacia el centro de la astilla con diferentes velocidades según las condiciones. Es por ello que se evalúan los sucesos más relevantes que tienen lugar durante la impregnación y se analiza la importancia relativa de la difusión, reacciones químicas e hinchamiento para el caso de madera adecuadamente impregnada en líquido.

Por ser la reacción principal, se determina la velocidad de deacetilación para madera de eucalipto en condiciones cercanas y extrapolables a las de la impregnación industrial. Esta velocidad, muestra ser función de la temperatura, las concentraciones de acetilos y álcali y la fuerza iónica del medio.

Para el análisis teórico de la difusión de especies químicas en la madera, partiendo de la base de los antecedentes en el tema, se discuten las diferentes posibilidades de abordar el estudio del fenómeno. La expresión del coeficiente de difusión en la madera como producto del coeficiente de difusión en solución

y la conocida “capilaridad efectiva”, propiedad intrínseca de la madera, permite diferenciar los efectos de las diferentes variables y facilita el estudio dinámico del fenómeno.

Se determina la capilaridad efectiva en madera de álamo y eucalipto, y su dependencia con la temperatura, la fuerza iónica, el pH, y el grado de acción química. Se encuentra que la influencia del ataque químico sobre esta propiedad es mucho mayor que el de las demás variables que intervienen. Se muestra que los cambios de la capilaridad efectiva poseen una influencia mayor que los cambios del coeficiente de difusión en solución.

Se obtienen experimentalmente los perfiles de concentración de iones y grado de avance de las reacciones en la impregnación de madera sólida bajo diferentes condiciones, todas similares a las del proceso industrial.

El modelado incluye el planteo de las ecuaciones de continuidad de cada una de las especies involucradas en el fenómeno. Se propone dos formas de estudio: **a)** considerar las especies como moléculas, **b)** un estudio más detallado de las especies iónicas que permite tener en cuenta, además del flujo difusivo, el efecto migracional que se produce debido a la presencia y difusión de varias especies diferentes. Este último involucra el planteo del potencial químico y eléctrico, que se resuelve bajo la condición de circulación nula de corriente eléctrica.

La resolución numérica, mediante el programa gPROMS (general PROcess Modeling System) permite la predicción de los perfiles dinámicos en la impregnación transversal de madera. Tanto el modelo molecular como el modelo que considera los iones individualmente muestran un aceptable ajuste de los perfiles de la concentración de acetilos y de álcali. Las correcciones por no idealidad de la solución no muestra efectos en la predicción de estos perfiles.

El análisis y modelado realizado permite comprender mejor el proceso, ponderar la importancia relativa de los distintos factores según las condiciones y constituye la base de una herramienta útil para la optimización.

INDICE

1. Capítulo 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Introducción general.....	2
1.1.1. La importancia del pulpado Kraft.....	2
1.1.2. La impregnación en el pulpado	4
1.2. Objetivos científicos y técnicos de esta tesis	7
1.2.1. Objetivos Generales	7
1.2.2. Objetivos Específicos	7
1.3. Bibliografía	9
2. Capítulo 2: ASPECTOS GENERALES	11
2.1. Materias primas fibrosas: Clasificación	12
2.2. Maderas	12
2.3. Elementos estructurales de las latifoliadas	13
2.4. Maderas utilizadas	15
2.5. Composición química.....	17
2.5.1. Celulosa	17
2.5.2. Hemicelulosas.....	18
2.5.2.1. Hemicelulosas de las latifoliadas.....	19
2.5.3. Contenido de polisacáridos de la madera de estudio utilizada.....	20
2.5.4. Lignina.....	21
2.5.5. Extractivos y compuestos inorgánicos	22
2.6. Estructura macroscópica de las fibras celulósicas y permeabilidad.....	22
2.7. Pulpado químico	25
2.7.1. Heterogeneidad de las pulpas químicas	25
2.7.2. Procesos de pulpado químico	26
2.7.3. Pulpado Kraft.....	27
2.7.4. Reacciones del pulpado	28
2.8. Bibliografía	31
3. Capítulo 3: GRUPOS ACETILOS Y GRUPOS ÁCIDOS EN LA MADERA.....	33
Parte “A”: Grupos acetilos	34
3.1. Introducción.....	34
3.2. Materiales y métodos	35

3.2.1. Materia prima	36
3.2.2. Series de experiencias.....	37
3.2.2.1. Serie “A”	38
3.2.2.2. Serie “B”	38
3.2.3. Tratamiento.....	39
3.2.4. Determinación del contenido de grupos acetilos.....	39
3.3. Resultados.....	42
3.3.1. Resultados Serie “A”	42
3.3.2. Resultados Serie “B”	47
3.4. Conclusiones parciales: Parte “A”.....	52
Parte “B”: Grupos ácidos	54
3.5. Introducción	54
3.6. Materiales y métodos.....	55
3.6.1. Materia prima	55
3.6.2. Tratamiento alcalino.....	55
3.6.3. Cuantificación de grupos ácidos mediante Titulación Conductimétrica....	56
3.7. Resultados.....	58
3.8. Conclusiones parciales: Parte “B”.....	58
Anexo	59
A.1. Serie de experiencias o diseño “A” (sin cloruro de sodio).....	59
A.2. Serie de experiencias o diseño “B” (con cloruro de sodio)	60
A.2.1. Efecto de la presencia de otro ión diferente a los aportados por el NaOH	60
A.2.2. Resultados de la estimación	60
3.9. Bibliografía.....	62
4. Capítulo 4: DIFUSIÓN	63
4.1. Aspectos generales	64
4.2. Caracterización de las velocidades de difusión	65
4.2.1. Efectos de las diferentes variables sobre la difusión en madera	68
4.2.1.1. Dependencia con la temperatura	68
4.2.1.2. Efecto de la solución de impregnación	71
4.3. Determinación experimental del coeficiente de difusión utilizando una celda de difusión	72

4.3.1. Materiales y métodos	72
4.3.1.1. Materia prima	72
4.3.1.2. Metodología	73
4.3.1.3. Planteo matemático.....	74
4.3.1.4. Resultados	76
4.4. Análisis de la difusión en medio líquido	77
4.4.1. Coeficientes de difusión en medio líquido	77
4.4.1.1. Difusión de un electrolito en soluciones diluidas	77
4.4.1.2. Difusión de un electrolito en soluciones concentradas.....	80
4.4.1.3. Coeficiente de difusión del hidróxido de sodio en medio líquido	81
4.4.1.4. Coeficiente de actividad química de un electrolito en solución	84
4.4.1.5. Coeficiente de difusión de iones	86
4.5. Conclusiones.....	86
4.6. Bibliografía	88
5. Capítulo 5: CAPILARIDAD EFECTIVA	91
5.1. Introducción.....	92
PARTE "A". Determinaciones en estado estacionario.	94
5.2. Resumen.....	94
5.3. Materiales y métodos	94
5.3.1. Materia prima.	94
5.3.2. Celda de medición de conductividad	95
5.4. Resultados	97
5.4.1. Estudio del efecto del espesor de las láminas y de la fuerza iónica del medio.	97
5.4.2. Efecto de la concentración de electrolito, del pH y del nivel de tratamiento.....	98
5.4.2.1. Efecto de la concentración del electrolito y nivel del tratamiento a pH neutro.	99
5.4.2.2. Efecto del pH.....	101
5.5. Conclusiones parciales PARTE "A"	104
PARTE "B". Estudio dinámico	105
5.6. Materiales y métodos	105
5.6.1. Determinaciones de capilaridad efectiva	105

5.6.1.1. Caso 1. Sólo presente solución entre los electrodos.	107
5.6.1.2. Caso 2. Madera y solución entre los electrodos	108
5.6.2. Materia prima.	111
5.7. Resultados.	111
5.7.1. Efecto de la variabilidad de madera y número de láminas.....	111
5.7.2. Efecto del espesor.	112
5.7.3. Efecto de la concentración o fuerza iónica del medio	115
5.7.4. Efecto del pH y de la temperatura del medio.	117
5.8. Conclusiones parciales Parte “B”	120
PARTE “C”. Comparación entre ambos métodos. Expresión de capilaridad	
efectiva en función de las variables.	122
5.9. Comparación entre ambos métodos.	122
5.9.1. Comparación de los valores de capilaridad efectiva obtenidos con ambos métodos.	122
5.9.2. Ventajas y Desventajas de cada una de los métodos.	123
5.9.2.1. Determinaciones con celda en estado estacionario.	123
5.9.2.2. Determinaciones dinámicas.	123
5.10. Expresión de ajuste.	123
Anexo	128
5.11. Test de Rangos múltiples	128
5.12. Análisis de la regresión múltiple.	128
5.13. Bibliografía.	130
6. Capítulo 6: PERFILES EXPERIMENTALES DE IMPREGNACIÓN	131
6.1. Introducción.	132
6.2. Materiales y métodos.....	133
6.2.1. Materia prima.	133
6.2.2. Tratamiento: Impregnación.	134
6.2.2.1. Serie “A”.	135
6.2.2.2. Serie “B”	135
6.2.2.3. Etapas de los tratamientos.	136
6.2.3. Análisis.....	138
6.3. Resultados.	140
6.3.1. Serie “A”.....	140

6.3.2. Serie "B".....	144
6.4. Discusión.....	149
6.5. Conclusiones.....	150
6.6. Bibliografía.....	152
7. Capítulo 7: MODELADO DEL FENÓMENO.....	155
7.1. Introducción.....	156
7.2. Consideraciones básicas.....	157
7.3. Modelos moleculares.....	161
7.3.1. Modelo "A": Hidróxido de sodio. Coeficiente de difusión constante.....	161
7.3.1.1. Derivación del modelo.....	161
7.3.1.2. Resultados.....	165
7.3.2. Modelo "B": Hidróxido de sodio. Coeficiente de difusión variable.....	167
7.3.2.1. Derivación del modelo.....	167
7.3.2.2. Resultados.....	168
7.3.3. Modelo "C": Hidróxido de sodio y acetato de sodio. Coeficientes de difusión variables.....	169
7.3.3.1. Derivación del modelo.....	169
7.3.3.2. Resultados.....	171
7.3.4. Modelo "D": Hidróxido de sodio, acetato de sodio y grupos ácidos. Coeficientes de difusión variables.....	173
7.3.4.1. Derivación del modelo.....	173
7.3.4.2. Resultados.....	176
7.3.5. Comparación entre los modelos moleculares.....	181
7.4. Modelos iónicos.....	183
7.4.1. Modelo "E": Especies iónicas: hidroxilo, acetato, sodio, grupos ácidos. Coeficientes de difusión variables. Solución ideal.....	183
7.4.1.1. Derivación del modelo.....	183
7.4.1.2. Resultados.....	187
7.4.2. Modelo "F": Especies iónicas: hidroxilo, acetato, sodio, grupos ácidos. Coeficientes de difusión variables. Solución no ideal.....	188
7.4.2.1. Derivación del modelo.....	188
7.4.2.2. Resultados.....	190

7.5. Comparación entre los modelos iónicos, moleculares y datos experimentales	192
7.6. Análisis del fenómeno de impregnación mediante los modelos.....	194
7.6.1. Tiempos requeridos por el NaOH predichos por el modelo “DI”	199
7.7. Conclusiones	200
7.8. Bibliografía.....	202
8. Capítulo 8: CONCLUSIONES FINALES.....	205
8.1. Conclusiones finales	206
8.2. Publicaciones, Congresos y Premios a los que dio lugar esta Tesis	208
8.2.1. Publicaciones	208
8.2.2. Comunicaciones a Congresos	209
8.2.3. Premios.....	209

Introducción

En este capítulo se presentan algunos indicadores que resaltan la importancia de la industria papelera a nivel mundial, dentro de ella la producción de pasta celulósica. Se muestra la importancia de esta industria en Sudamérica y en Argentina.

Se presenta la relevancia de la impregnación dentro de los procesos de pulpado y se puntualizan los objetivos de la presente Tesis.

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1.1. La importancia del pulpado Kraft

La producción mundial de papel ha crecido desde menos de 10 millones de toneladas en 1900 a 260 millones en 1995. Desde 1950 el porcentaje anual de crecimiento promedio fue de 4,1 % (Diesen 1998). Se estima un consumo de papel y cartón para el año 2010 de 420 millones de toneladas (Sundbolm 1999).

Desde el año 1995, el crecimiento continuo de la producción de papel se debe principalmente al reciclado, sin embargo, la producción de pulpas vírgenes mantiene su importancia. La producción mundial de pulpa virgen, considerando pulpas de maderas de latifoliadas, de coníferas y de recursos no maderables (bagazo, paja, linter de algodón, bambú, juncos y otros) evolucionó desde 81 millones de toneladas en el 1965 a 204 millones de toneladas anuales en el 2005 (FAO 2007).

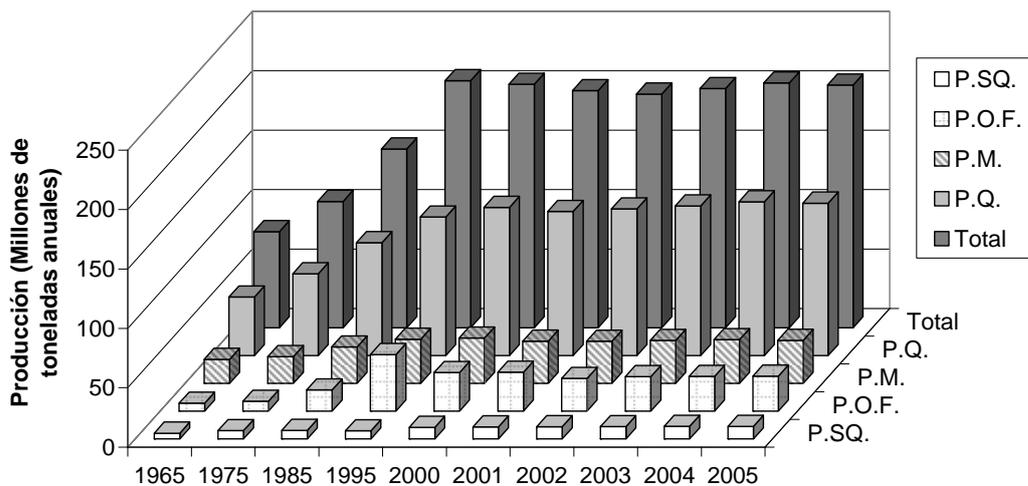


Figura 1.1. Producción mundial de pulpa virgen.

P.S.Q.: Pulpa semiquímica y quimimecánica, blanqueadas o no, obtenida de coníferas o latifoliadas por medios mecánicos y químicos combinados.

P.O.F.: Pulpa de otras fibras, obtenida de materiales vegetales diferentes de la madera (paja, bambú, bagazo, esparto, otros juncos y hierbas, linter de algodón, lino, cáñamo) usada para la fabricación de papeles, cartones y tableros.

P.M.: Pulpa mecánica blanqueada o no, obtenida de coníferas o latifoliadas, incluye pulpas termomecánica y quimimecánica.

P.Q.: Pulpa química blanqueada, semiblanqueada o sin blanquear, obtenida de coníferas o latifoliadas mediante procesos al sulfato (kraft), a la soda, ó al sulfito.

La **Figura 1.1** muestra la evolución de la producción mundial de diferentes tipos de pulpas vírgenes. Puede observarse que esta producción se ha mantenido estable desde 1995 (FAO 2007) y que la producción de pulpas químicas es la de mayor importancia, ya que representó en el año 2005 el 62 % del total producido.

Las pulpas de la **Figura 1.1** están clasificadas en dos grupos: Pulpas obtenidas a partir de maderas de latifoliadas o coníferas (**P.SQ.**; **P.M.**; **P.Q.**) y pulpas de otras fibras (**P.O.F.**). El **Total** es la suma de todas éstas.

La **Figura 1.2** muestra la evolución de la producción de pulpas en los últimos años en Latinoamérica y el Caribe. Se observa que en el año 2005, la misma alcanzó 14,4 millones de toneladas (FAO 2007) y que la proporción de pulpas químicas es mayor que la proporción correspondiente a nivel mundial. Por ejemplo, la capacidad de producción de pulpas químicas representó el 87 % del total en el año 2005 respecto al 63 % mundial. Particularmente para Latinoamérica, puede observarse un fuerte crecimiento en la producción de pulpas químicas a partir del año 2002, que se explica por el marcado crecimiento de esta industria en Chile y Brasil. Por otra parte, nuevos proyectos en Uruguay contribuirán a ese crecimiento.

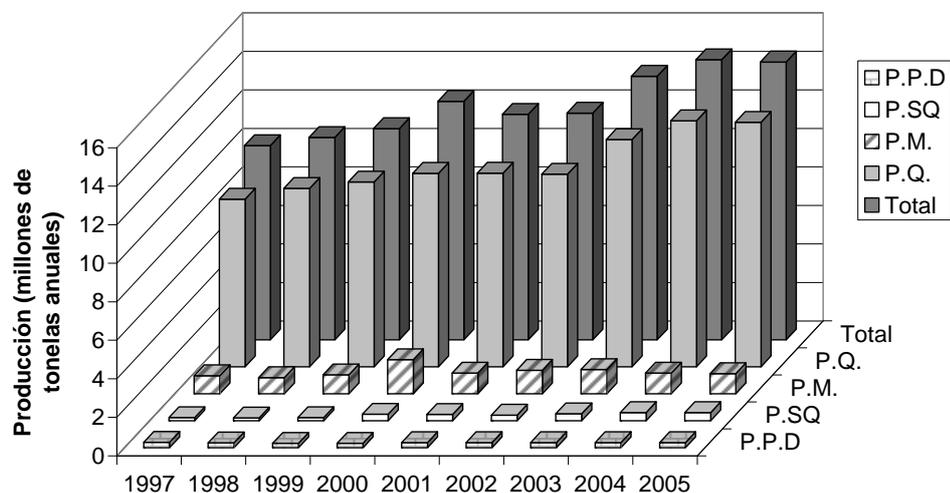


Figura 1.2. Producción de pulpa de madera en Latinoamérica y el Caribe.

P.P.D. Pulpa para disolver.

P.M. Pulpa mecánica.

P.SQ. Pulpa semiquímica.

P.Q. Pulpa química.

En nuestro país la capacidad de producción total de pulpas vírgenes fue de 971.000 toneladas en el 2002; de las cuales 728.000 toneladas correspondieron a pulpa de madera. La capacidad estimada para el 2007 es de 979.000 toneladas anuales, de las cuales

147.000 corresponden a pulpas obtenidas utilizando recursos no maderables y 832.000 toneladas utilizando madera como materia prima (FAO 2007). De esta última, 8.000 toneladas corresponden a pulpa mecánica, 233.000 toneladas a pulpa semiquímica y 591.000 toneladas a pulpa química.

A nivel mundial el proceso dominante para la producción de pulpas químicas a partir de madera es el proceso Kraft. Este proceso produce una pulpa resistente, partiendo de una amplia variedad de materias primas y es autosuficiente energéticamente o incluso puede brindar un exceso de energía.

La **Figura 1.3** muestra que en Argentina la pulpa al sulfato (Kraft) representa el 94 % de la capacidad de producción de pulpas químicas. Esta proporción es algo mayor que la correspondiente en Latinoamérica y el mundo. Esto evidencia la importancia de este pulpa en el país. Es de esperar que la proporción de uso de madera de latifoliada en este proceso, de sólo 22 %, aumente si se considera los nuevos proyectos y ampliaciones.

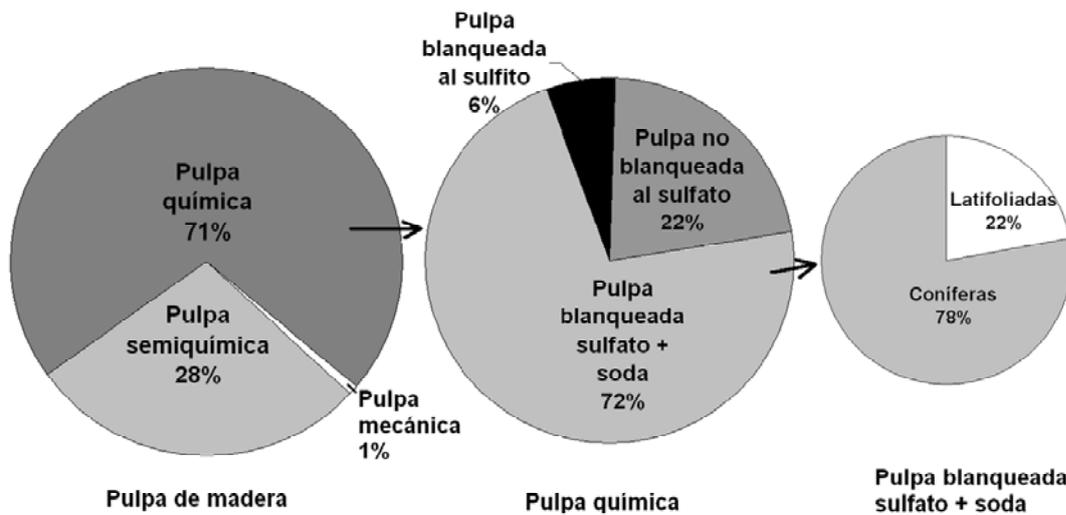


Figura 1.3. Capacidad de producción de pulpa de madera en Argentina (2002-2007) según FAO 2007.

1.1.2. La impregnación en el pulpado

En todo proceso de pulpado celulósico a partir de madera, tanto del tipo químico como quimimecánico, es necesaria una adecuada etapa inicial de impregnación de las astillas por los licoros de digestión.

Frecuentemente existen problemas tecnológicos de heterogeneidad en los pulpados celulósicos alcalinos como consecuencia principalmente de una inadecuada impregnación

de las astillas. La **Figura 1.4** muestra cortes de una astilla en los cuales se puede observar a simple vista la impregnación parcial.

La calidad de la impregnación afecta fuertemente a la homogeneidad del tratamiento químico y tiene, por tanto, importantes efectos sobre los tiempos necesarios en los procesos industriales y sobre la calidad de la pulpa obtenida.

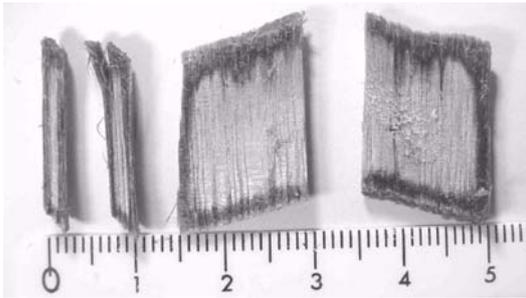


Figura 1.4. Astillas de madera de eucalipto cortadas por su plano central después de una impregnación realizada en laboratorio (90 °C - 30 min - 9 g NaOH. L⁻¹) sin vaporado previo.

Por otra parte, excesivos períodos de impregnación conducen a indeseables pérdidas de carbohidratos.

La no uniformidad de la pulpa tiene efectos desfavorables sobre las operaciones subsiguientes, como el blanqueo y la fabricación del papel. Por ejemplo, la variabilidad en el número kappa (contenido de lignina residual) de la pulpa luego de la digestión incrementa la cantidad de químicos requeridos para lograr un cierto nivel de blancura ("brightness") final. (Gustafson y col. 1989).

El efecto de la calidad de impregnación sobre las propiedades finales de la pulpa ha sido mostrado también por varios autores (Höglund y col. 1994, Gullischen y col. 1995, Bykova y col. 1997, Svedman y Tikka 1998, Malkov y col. 2001, Ban y Lucia 2003, Ban y col. 2003).

Desde el punto de vista de la Ingeniería Química, el proceso de impregnación puede asociarse a un proceso con reacción heterogénea irreversible, donde las propiedades de difusión dependen de la temperatura, la concentración de reactivo y del estado de avance de las reacciones químicas.

Los aspectos abordados y el planteo propuesto en esta Tesis son particularmente relevantes para estudiar y mejorar los procesos de impregnación usados actualmente y para evaluar y analizar potenciales innovaciones. Los procesos modernos de pulpado continuo recurren a la impregnación con menores concentraciones de álcali y/o con licor parcialmente agotado. Este hecho resalta la necesidad de un mejor y más profundo conocimiento del proceso de impregnación.

Por otro lado, las mejoras tecnológicas que se proponen actualmente están orientadas a modificar o introducir variaciones en esta primera etapa del proceso de digestión. La impregnación con licor verde, por ejemplo, presenta importantes ventajas de ahorro de energía, de reactivos y mejora la calidad de la pulpa (Ban y Lucia 2003, Guerra y col. 2007).

La impregnación de la madera con los reactivos de pulpado se produce por medio de dos mecanismos diferentes: la penetración y la difusión (Stone 1957, Stone y Green 1958, Akhtaruzzaman y Vírkola 1979, Jimenez y col. 1989, Robertsen y Lönnberg 1991-a, Lönnberg y Robertsen 1991-b, Sharareh y col. 1996, Kazi y col. 1997). Cuando la madera está seca, al ponerse en contacto con los licores de impregnación, el fenómeno de la penetración inicialmente resulta controlante. En cambio, si se trata de madera nunca secada (fresca) o adecuadamente vaporada, el fenómeno que determina la velocidad de impregnación es la difusión. Una vez establecidas las vías líquidas en el interior de la madera, se inicia la difusión de los reactivos hacia el centro de la astilla, proceso que continúa hasta el final de la cocción.

Frecuentemente se realiza un vaporado previo a la impregnación, en el que la madera es calentada y el vapor generado en su interior desplaza el aire que posee la madera y lleva a una alta captación de líquido cuando la astilla se sumerge luego en el licor de impregnación (Malkov y col. 2002), estableciéndose así los caminos líquidos para la difusión.

Si bien es aceptado que bajo las condiciones de impregnación se producen reacciones químicas, este aspecto no ha sido cuantitativamente considerado en la mayoría de los análisis que se encuentran en la bibliografía. Las reacciones, como la de deacetilación, producen un consumo muy importante de reactivo y además modifica químicamente a la madera, principalmente a su componente hemicelulosas, lo cual altera las propiedades locales de capacidad de difusión.

Dado que, una vez que la madera está saturada con un líquido acuoso, la velocidad de difusión del álcali es similar en las tres direcciones (Stone 1957), la menor dimensión de la astilla, es decir el espesor, resulta ser la dimensión crítica para la impregnación.

El camino de difusión de los químicos de pulpado puede reducirse entonces si se reduce el espesor de las astillas. Lamentablemente, en el astillado industrial, la reducción de este espesor conduce a una reducción del largo de las astillas. Esto implica mayor corte de fibras y potencialmente mayor efecto de degradación de carbohidratos en los extremos de la astilla. Se han indicado además otras limitaciones de la reducción del espesor de

astilla como menor rendimiento de astillado y potenciales problemas en los flujos de licor dentro de los digestores modernos (Enqvist 2006).

1.2. OBJETIVOS CIENTÍFICOS Y TÉCNICOS DE ESTA TESIS

En esta Tesis se procura conocer detalladamente el mecanismo de impregnación de madera saturada en líquido para lograr un mejor control y optimización de los procesos de impregnación.

Se investiga la importancia e influencia de las diferentes variables involucradas en el proceso de impregnación y las relaciones que puedan existir entre ellas. Se estudia además la reacción química principal que tiene lugar bajo estas condiciones. En base a los comportamientos observados experimentalmente se establece un balance teórico del fenómeno de difusión y reacción química de las especies en la madera, el cual permite predecir los perfiles de impregnación.

Conociendo el mecanismo de impregnación, los factores que más lo afectan, y mediante la aplicación de un balance global, se podrá optimizar esta operación para condiciones industriales y predecir los tiempos necesarios para alcanzar los niveles de impregnación deseados.

Un conocimiento más profundo y detallado del mecanismo de impregnación permitirá lograr una mejora sustancial en el proceso de pulpado a nivel industrial, permitiendo la optimización de la dosificación de reactivos y la demanda de energía requeridos en los procesos actuales, como así también para el desarrollo de nuevos procesos alcalinos.

1.2.1. Objetivos Generales

- ❖ Avanzar en el conocimiento del mecanismo de impregnación de astillas de madera en el proceso de pulpado alcalino mediante el desarrollo de un modelo detallado del fenómeno de impregnación en la dirección transversal de la madera.

1.2.2. Objetivos Específicos

- ❖ Caracterizar experimentalmente el patrón de impregnación presurizada alcalina, en condiciones de un proceso industrial, considerando astillas saturadas en líquido.
- ❖ Determinar la cinética de la reacción principal.

- ❖ Analizar la difusión de las especies químicas considerando la influencia de las siguientes variables: concentración iónica, hinchamiento, grado de acción química del impregnante, temperatura. Encontrar una funcionalidad con las mismas.
- ❖ Modelar isotérmicamente el fenómeno considerando transferencia de masa de las especies químicas principales, así como la reacción química y la dependencia de los coeficientes de difusión con las variables analizadas.
- ❖ Modelar isotérmicamente el fenómeno considerando independientemente la difusión de cada uno de los iones principales.
- ❖ Verificar experimentalmente la evolución temporal y espacial y la forma general de los perfiles de impregnación para las siguientes especies químicas: catión sodio, aniones hidroxilo, acetato y acetilos. El modelo deberá admitir el estudio posterior de otras especies químicas importantes como HS^- y $\text{S}^{=}$, y la adición del balance de energía.
- ❖ Determinar la calidad de ajuste lograda con los modelos planteados y la utilidad potencial de cada uno de ellos considerando su nivel de detalle.

1.3. BIBLIOGRAFÍA

- Akhtatuzzaman, A. F. M.; Virkola, N. E (1979).** *"Influence of chip dimension in kraft pulping. Part I: Mechanism of movement of chemicals into chips."* Paperi ja Puu 61 (9): 578-580.
- Ban, W. and Lucia, L. A. (2003).** *"Enhancing Kraft Pulping Through Unconventional, Higer Sulfide-Containing pretreatment Liquors- Areview".* Tappi Journal 86 (3).
- Ban, W., Singh, J., Wang, S., Lucia, L. A. (2003).** *"Kraft Green Liquor Pretreatment of Softwood Chips. Part II: Chemical Effect on Pulp Carbohydrates".* Journal of Pulp and Paper Science. 29 (4): 114-119.
- Bykova, T., Klevinska, V., Treimanis, A. (1997).** *"Effect of green liquor pretreatment on pine wood componentes behavior during kraft pulping".* Holzforschung, 51 (5): 439-444.
- Diesen, M. (1998).** *"Capítulo 1: Main characteristic of the global forest industry. En Diesen M. (Ed.) Economics of Pulp and Paper Industry. Papermaking Science and technology."* PI_Tappi Press, Finlandia, Libro 1, p.11.
- Enqvist, E. (2006).** *" Impregnation, vapor phase and methanol as means of intensifying the softwood kraft pulping process."* Tesis Doctoral, Helsinki University of Technology (Espoo, Finland).
- FAO (2007): Página web de la FAO, FAOSTART.**
<http://faostat.fao.org/site/381/DesktopDefault.aspx?PageID=381>
- Guerra, A., Filpponen, I., Argyropoulos, D., Lucia, L. (2007).** *"New insights into eucalyptus".* Lignin & Pulping Chemistry. 3er Colloquium on Eucalyptus, Bello Horizonte, Marzo 2007.
- Gustafson, R., Jimenez, G., McKean, W. (1989).** *"The role of penetration and diffusion in nonuniform pulping of softwood chip"* Tappi Journal 72 (8):163-167.
- Gullichsen, J., Hyvärinen, R., Sundquist, H. (1995).** *"On the nonuniformity of the kraft cook Part 2."* Paperi Ja Puu, 77 (5): 331-337.
- Höglund, O., Pehu-Lehtonen, K., Hjort, A. (1994).** *"Kraft pulping with black liquor pretreatment."* TAPPI Proccedings, Pulping Conference, pp.1225-1236.
- Jimenez, G., Gustafson, R. R., McKean, W. T. (1989).** *"Modelling Incomplete Penetration of Kraft Pulping Liquor."* Journal of Pulp and Paper Science, 15 (3): J110-J115.
- Kazi, K. M. F., Gauvin, H., Jollez, P., Chornet, E. (1997).** *"A diffusion model for the impregnation of lignicellulosic materials."* Tappi , 80 (11): 209-219.

Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J. (2001). *"Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 3: Black liquor penetration into pine chips"*. Paperi ja Puu. 83 (8): 605-609.

Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J. (2002). *"Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 4: Effects of front-end modifications in displacement batch kraft pulping"*. Paperi ja Puu. 84 (8): 526-530.

Robertsen, L., Lonnberg, B. (1991-a). *"Diffusion in Wood."* Part 1: Theory and Apparatus. Paperi ja Puu, 73 (6): 532-535.

Robertsen, L., Lonnberg, B. (1991-b). *"Diffusion in wood."* Part 2: The effects of concentration and temperature. Paperi ja Puu, 73 (7): 635-639.

Sharareh, S., Tessier, P., Lee, C.-L. (1996). *"Penetration of sodium sulphite into black spruce and aspen wood chips"* Journal of Pulp and Paper Science: 22 (3): J71-J77.

Stone, J. E., Green, H. V. (1958). *"Penetration and diffusion into Hardwoods"*. Tappi, 42 (8):700-709.

Stone, J. E. (1957). *"The Effective Capillary Cross-Sectional area of Wood as a Function of pH."* Tappi, 40 (7): 539-543.

Sundholm, J. (1999). *"Capítulo 16: Future outlook. En Sundholm J. (Ed.) Mechanical Pulping."* PI_Tappi Press, Finlandia, Libro 5, p.418.

Svedman, M., Tikka, P. (1998). *"The use of green liquor and its derivatives in improving kraft pulping"*. Tappi Journal 81 (10): 151-158.

Aspectos Generales

En este capítulo se clasifican las materias primas fibrosas utilizadas para la elaboración de papel. Se realiza una descripción básica de la madera, los elementos estructurales de las latifoliadas y dentro de ellas de las especies utilizadas en esta tesis, su estructura macroscópica y sus principales componentes químicos. Se describe brevemente el pulpado químico y en particular el pulpado Kraft.

2.1. MATERIAS PRIMAS FIBROSAS: CLASIFICACIÓN

Las materias primas fibrosas pueden clasificarse en madera, recursos fibrosos no leñosos y material reciclado.

Las maderas pueden ser de:

- Coníferas o Gymnospermas (maderas blandas).
- Latifoliadas o Angiospermas (maderas duras).

Los recursos no maderables pueden ser:

- Residuos o subproductos (paja de cereales, bagazo, linters de algodón y otros.)
- Cultivados especialmente (bambusáceas).

2.2. MADERAS

El tallo y las ramas de los árboles están compuestos de tres partes: corteza, cambium y xilema (madera).

El xilema se puede dividir en dos partes, la albura (externa) y el duramen (interna) cuyas células han dejado de cumplir sus funciones fisiológicas de transporte y almacenamiento.

La corteza es la cubierta de los tallos, ramas y raíces; su función es proteger al tronco de ataques mecánicos y microbiológicos y se divide en corteza interna (células vivas) y corteza externa (células muertas). El cambium es la delgada capa ubicada entre la corteza y el xilema formada por células en crecimiento (es la responsable del crecimiento en diámetro del árbol). El resto del tronco es xilema.

La **Figura 2.1** muestra una fotografía de la madera de eucalipto de 6 años de edad utilizada en esta Tesis. En ella se puede observar la diferencia de coloración entre albura y duramen. Son visibles numerosos anillos; sin embargo éstos no corresponden a los anillos de crecimiento anual, sino que pueden deberse a otras causas como variaciones climáticas durante cada año.

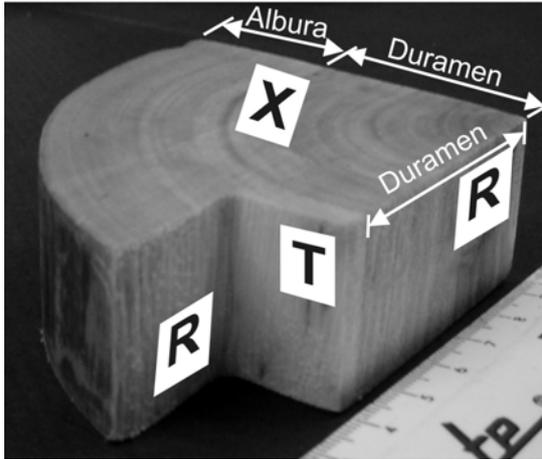


Figura 2.1. Fotografía de la madera de eucalipto de 6 años de edad utilizada en esta Tesis. Se muestran sus superficies.

T: superficie tangencial,
 R: superficie radial,
 X: superficie transversal.

La mayoría de las células del xilema son longitudinales y se forman en capas concéntricas. En primavera, cuando el crecimiento es rápido, las células que se forman poseen paredes delgadas y cavidades amplias (madera temprana, más clara), pero en verano debido a que el crecimiento es más lento las células se forman con paredes gruesas y cavidades más angostas (madera tardía, más oscura). Esto permite, en la mayoría de las especies, distinguir los anillos de crecimiento anuales en el tronco, formados por madera temprana y tardía.

En las latifoliadas, la diferencia en el anillo no es muy marcada. Resulta útil analizar en estos casos la distribución de la porosidad dada por los vasos en un corte de sección transversal. Existen tres tipos de patrones de crecimiento anual en este tipo de madera (Parham y Gray 1990):

Porosidad circular: los vasos de la madera temprana son de mayor diámetro y muestran una transición abrupta a vasos más pequeños de la madera tardía (es el caso del álamo).

Porosidad difusa: en el que la distribución de vasos en el anillo es bastante homogénea en tamaño y cantidad y no se puede distinguir la madera temprana de la tardía (es el caso del eucalipto).

Porosidad semicircular: muestran una transición gradual entre el tamaño y la cantidad de los vasos entre la madera temprana y tardía.

2.3. ELEMENTOS ESTRUCTURALES DE LAS LATIFOLIADAS

Las latifoliadas contienen muchos tipos de células, cada uno de ellos especializado en diferentes funciones dentro de la planta (**Figura 2.2**).

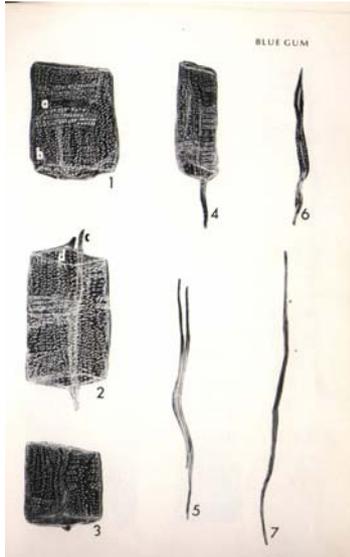


Figura 2.2. Diferentes tipos de células de las latifoliadas.

1, 2, 3, 4. Elementos vasculares de *Eucalyptus globulus* Labil.

5, 7. Fibra de *Eucalyptus globulus* Labil.

6. Traqueida vasicéntrica de *Eucalyptus globulus* Labil.

Extraído de Côté (1980).

Las **fibras** pueden ser fibras libriformes (más del 50% del volumen de madera), fibrotraqueidas y las traqueidas (Parham y Gray 1990). Son células que actúan como soporte mecánico en la madera. Las fibras libriformes son alargadas, de pared gruesa que contienen algunas puntuaciones simples; la longitud promedio para el *Eucalyptus grandis* es de 0,93 mm y el diámetro promedio es 15 μm (Nuñez 2004). Las traqueidas están presentes solo en algunas especies como el eucalipto y el roble. Pueden ser vasculares (asociadas a los vasos de madera tardía) o vasicéntricas (muy irregulares, con numerosas puntuaciones, asociadas a los vasos de madera temprana). Son células algo más cortas que las fibras libriformes y con numerosas puntuaciones. A diferencia de las traqueidas, las fibrotraqueidas (elementos intermedios de evolución entre las fibras y las traqueidas) están presentes en todas las latifoliadas.

Las puntuaciones (pits) son aberturas en las paredes de las fibras que la comunican con la fibra vecina. Estas aberturas se forman por la ausencia de pared secundaria en cada una de ellas. Están cubiertas por una membrana continua constituida por el mismo material de la pared primaria con orientación aleatoria (Siau 1984). El diámetro de estas puntuaciones es 6 μm aproximadamente en las latifoliadas. El espesor de las membranas es 0,1 a 0,3 μm (Siau 1984). Existe una gran variación en el tamaño de los poros de estas membranas, entre 5 y 170 nm (Siau 1984). El transporte de líquidos entre lúmenes de fibras adyacentes se realiza a través de estas puntuaciones.

Los **elementos vasculares** son células grandes y huecas (entre 10 y 50% del volumen de madera y menos del 10 % en peso), de paredes delgadas (0,6 a 1 μm) cuyo ancho puede variar entre 40 y 100 μm para *Populus deltoides* y entre 80 y 140 μm para

Eucalyptus grandis. Los vasos están compuestos por elementos (segmentos o miembros) vasculares conectados entre sí. En sus extremos la pared está más o menos reabsorbida dando lugar a aberturas oblicuas denominadas perforaciones. El tipo de perforaciones varía con las diferentes especies: Simples: abertura única completamente abierta, Compuesta: escalariformes, reticuladas, foraminadas, Cribadas (Stenius 2000). En las perforaciones escalariformes la reabsorción de la membrana forma ranuras paralelas separadas por barras. En especies como *Eucalyptus grandis* las comunicaciones entre segmentos de vasos son abiertas. En el duramen los vasos están total o parcialmente obstruidos por las tilosas (**Figura 2.5**). Éstas se forman mediante la secreción de material hacia el interior de los vasos y su objetivo es preservar la madera impidiendo el paso a través de los vasos.

Las **células parenquimáticas** poseen la función de transporte y almacenamiento. Las células parenquimáticas radiales forman los radios leñosos. Su longitud varía entre 0,1 y 0,2 mm y su diámetro entre 10 y 50 μm . Las células que se disponen verticalmente se denominan células axiales. Estas pueden encontrarse, dependiendo de la especie, rodeando los vasos o disperso en el tejido. Algunas latifoliadas pueden contener “canales de gomas” horizontales (Stenius 2000) que están recubiertos de células parenquimáticas epiteliales, encargadas de segregarla. En *Eucalyptus* es muy común encontrar canales traumáticos de una exudación denominada “quino”.

2.4. MADERAS UTILIZADAS

En esta Tesis se utilizan maderas de dos especies de latifoliadas:

- Eucalipto (*Eucalyptus grandis*, semilla sudafricana) de 6 años de edad, con una densidad básica promedio de $0,366 \text{ g cm}^{-3}$ y contenido de humedad de $1,17 \text{ g agua (g madera)}^{-1}$, provista por el INTA Concordia. Uno de los estudios de impregnación se realizó con madera seca de *Eucalyptus grandis* de 8 años de edad provista por CENIBRA MG. Brazil
- Álamo (*Populus deltoides* cvl-63-51) de 7 años de edad, con una densidad promedio de $0,388 \text{ g cm}^{-3}$ y contenido de humedad de $0,95 \text{ g agua (g madera)}^{-1}$, provista por Papel Prensa S.A..

Las **Figuras 2.3; 2.4 y 2.5** muestran fotografías de microscopías electrónicas de estas maderas obtenidas en el CERIDE Santa Fe.

La **Figura 2.3** muestra una foto de una superficie transversal de duramen de eucalipto y de albura de álamo. En ellas se puede observar la distribución de los vasos y las fibras.

Los vasos de eucalipto son en general individuales mientras que en el álamo están agrupados.

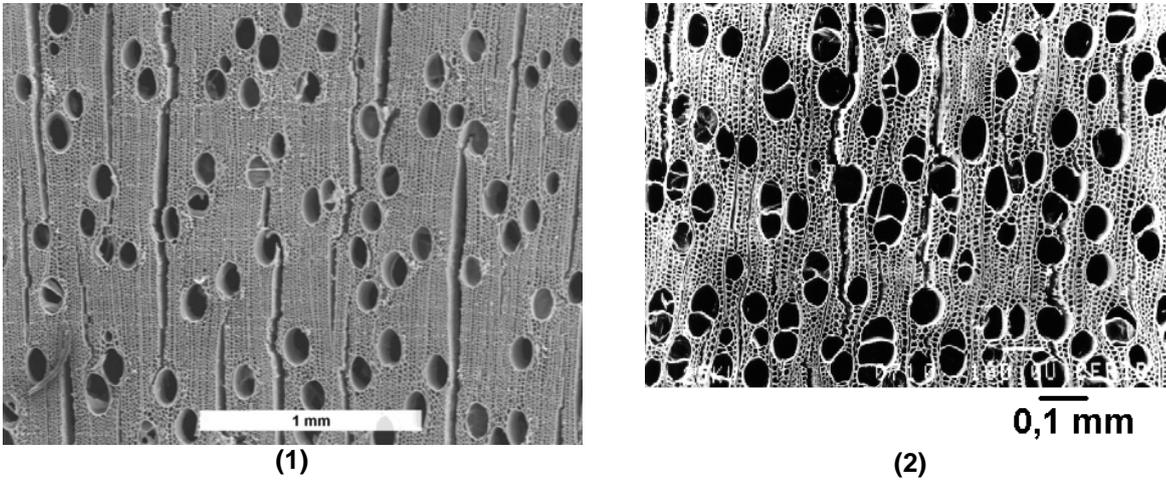


Figura 2.3. Microscopía electrónica de superficie transversal de madera de:
(1) duramen de eucalipto y **(2)** albura de álamo.

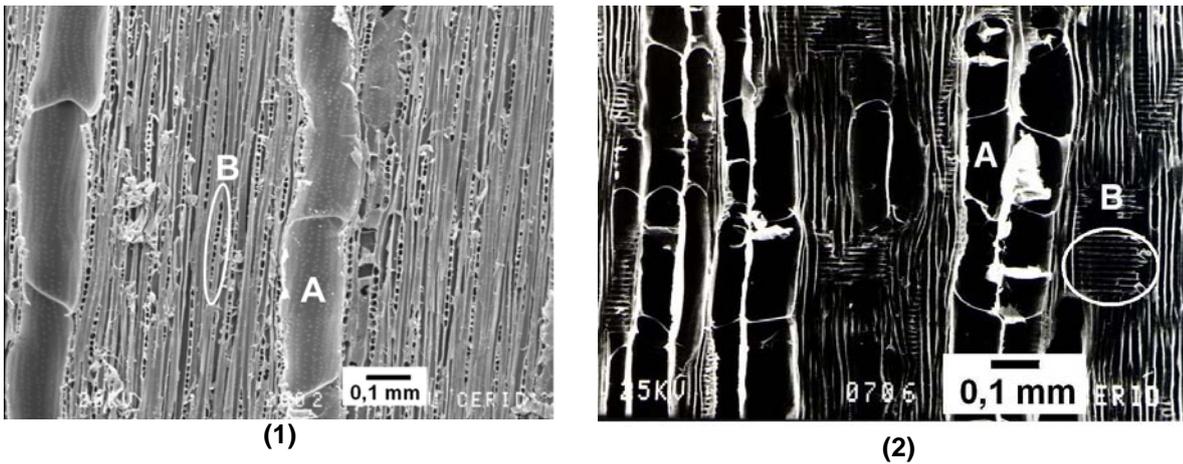


Figura 2.4. Microscopía electrónica de:
(1) superficie tangencial de madera de eucalipto y **(2)** superficie radial de madera álamo.
(A) segmentos de vasos, **(B)** puntuaciones y células radios.

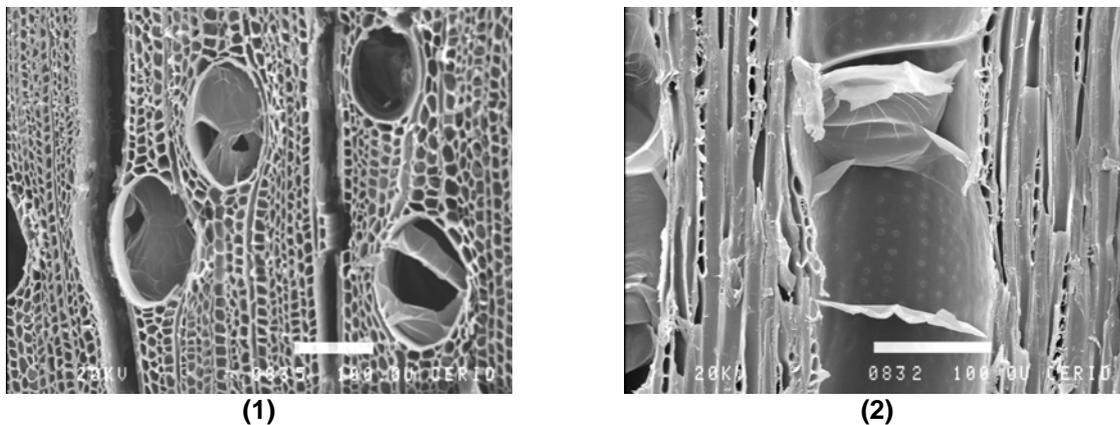


Figura 2.5. Microscopía electrónica de madera de duramen de eucalipto
(1) superficie transversal y **(2)** superficie tangencial. Puede observarse la presencia de tilosas en algunos vasos.

La **Figura 2.4** muestra una fotografía de microscopía electrónica de una superficie tangencial de madera de albura de eucalipto y una superficie radial de madera de álamo, en ellas se pueden observar los segmentos de vasos (A) con sus puntuaciones y células radios (B).

La **Figura 2.5** permite observar las tilosas que en baja proporción existen en el duramen de la madera de eucalipto utilizada.

La variedad de eucalipto mayormente utilizada en esta Tesis fue estudiada por Sánchez Acosta (2003) y posee las características mostrada en la **Tabla 2.1**.

Vasos/mm ²	9
Diámetro tangencial de vasos	102,0 μm
Longitud de vasos	407,5 μm
Espesor de pared de las fibras	1,97 μm
Diámetro de fibras	10 - 20 μm
Longitud de fibras	989,6 μm

2.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química de las fibras celulósicas varía principalmente según su procedencia, especie, edad y zona en el tronco. Los componentes principales son celulosa, hemicelulosas, lignina y extractivos.

2.5.1. Celulosa

La celulosa es el polímero más abundante en la naturaleza. Constituye el principal componente de la madera tanto en latifoliadas como en coníferas (Siau 1984). Forma la estructura básica de la pared celular de las células vegetales. Es un homopolisacárido lineal, que está constituido por unidades β-D-glucopiranosicas unidas entre sí por enlaces (1→4) glucosídicos (**Figura 2.6.**)

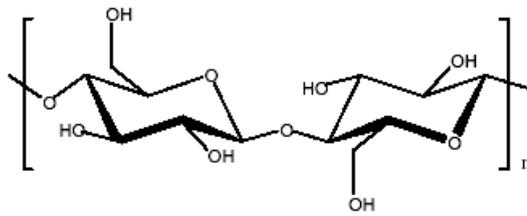


Figura 2.6. Estructura de celulosa.

En la celulosa nativa las cadenas pueden contener más de 10000 unidades (Eklund y Lindström 1991). Este grado de polimerización disminuye durante el pulpado y blanqueo.

Las cadenas de celulosa forman enlaces puente de hidrógeno intramolecular e intermolecular (Sjöström 1993). Las fibrilas elementales, de 35-40 Å de diámetro, están formadas por aproximadamente 40 moléculas de celulosa apareadas lateralmente. Estas fibrilas se unen para formar las microfibrillas de 100-300 Å (**Figura 2.7**). Las microfibrillas se orientan de distinta manera en las distintas capas de la pared celular.

Las microfibrillas no se organizan como un cristal puro. Las microfibrillas se unen formando macrofibrillas. Las moléculas de celulosa forman regiones completamente ordenadas (regiones cristalinas) y zonas desordenadas (regiones amorfas). Este cambio de la región cristalina a la amorfa no está claramente definido.

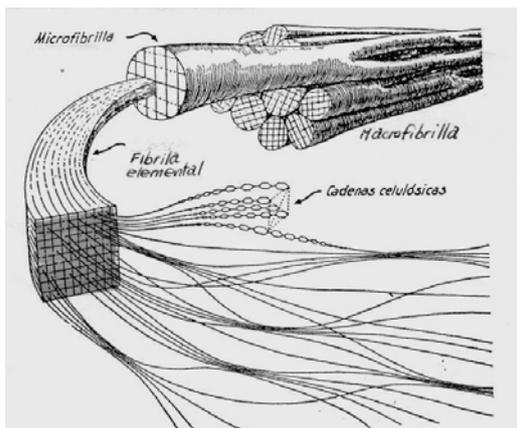


Figura 2.7. Esquema de organización física de la celulosa (Bonner y Galston 1969).

2.5.2. Hemicelulosas

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos. La hidrólisis ácida conduce a sus monómeros: D-glucosa, D-manosa, D-galactosa, D-xilosa, L-arabinosa y cantidades pequeñas de L-ramnosa además de los ácidos D-glucurónico, 4-O-metil-D-glucurónico y D-

galacturónico (Sjöström 1993). El grado de polimerización es aproximadamente 200 en la mayoría de ellas (Sjöström 1993). Las hemicelulosas son parcialmente degradadas y extraídas en el pulpado químico, este efecto generalmente no es deseado.

2.5.2.1. Hemicelulosas de las latifoliadas

Glucuronoxilanos (xilano). Es la hemicelulosa mayoritaria de las latifoliadas, representando un $25\% \pm 5\%$ en peso libre de extractivos (Siau 1984). La cadena principal está constituida por unidades *O*-acetil-4-*O*-metilglucorono- β -*D*-xilano. Dependiendo de la especie, consiste en unidades β -*D*-xylopiranosa unidas por enlace (1 \rightarrow 4). La mayoría de los monómeros xilosa contienen un grupo *O*-acetil en el C₂ o C₃, resultando de 7 acetilos por cada 10 unidades de xilosa. La unidad de xilosa en la cadena de xilano contiene también uniones (1 \rightarrow 4) con residuos ácidos 4-*O*-Metil- α -*D*-glucurónicos unidos en C₂ en una relación promedio aproximada de 1 ácido urónico por cada 10 unidades xilosa (**Figura 2.8**).

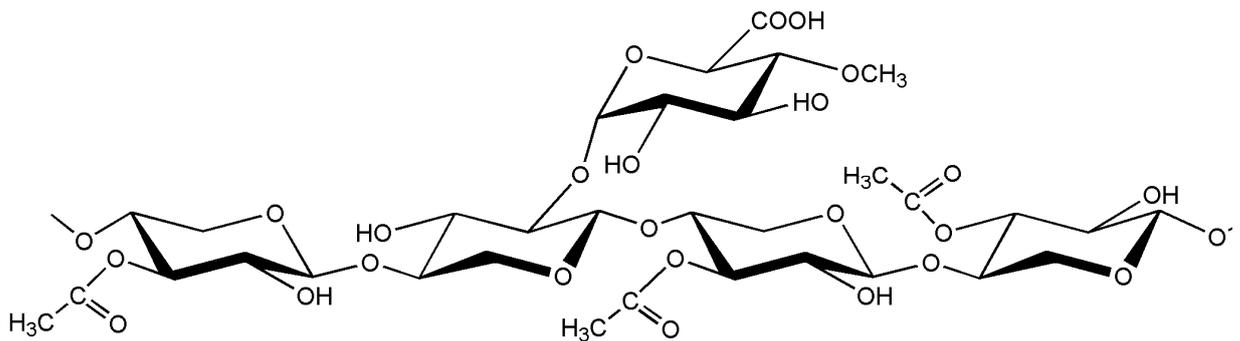


Figura 2.8. Estructura principal de un glucuronoxilano, donde **OCOCH₃** es un grupo *O*-acetil.

Los glucuronoxilanos constituyen el componente químico de la madera principalmente afectado durante la impregnación con reactivos en un proceso alcalino de pulpado. En estas condiciones (85-110 °C, 10-40 g NaOH.L⁻¹) se neutralizan y liberan los grupos ácidos (se llevan a su forma iónica) y se remueven los acetilos.

Glucomananos. Constituyen un 2-5% del total de la madera y están compuestos de unidades de β -*D*-glucopiranososa y β -*D*-manopiranososa unidas por enlaces (1 \rightarrow 4). La relación glucosa: manosa varía entre 1:2 y 1:1, según la especie química. El enlace manosídico entre las unidades manosas se hidroliza por ácido más rápidamente que el enlace glucosídico, por lo que los glucomananos son depolimerizados rápidamente en condiciones ácidas (Sjöström 1993). En condiciones alcalinas los glucomananos son menos estables que los glucuronoxilanos. En la **Figura 2.9** se representa esta estructura.

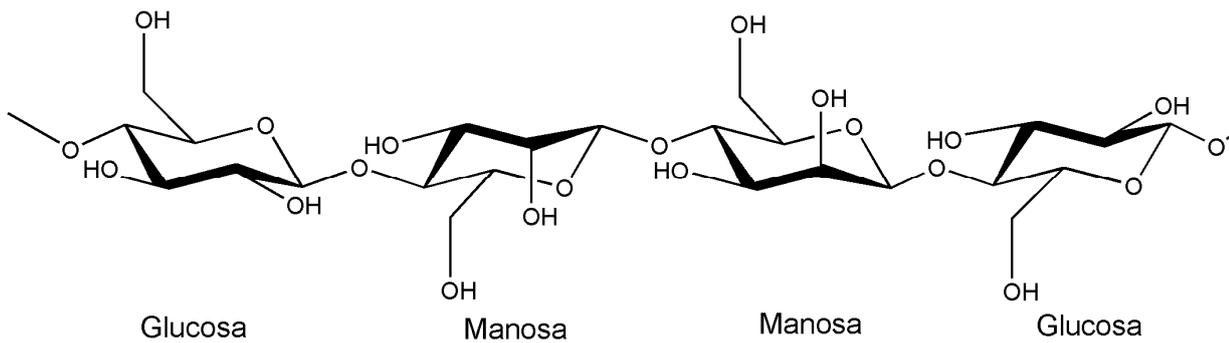


Figura 2.9. Estructura principal de un glucomanano considerando los monómeros

Otros polisacáridos. Además de los xilanos y los glucomananos, en las latifoliadas existe una pequeña proporción de polisacáridos minoritarios como almidones (amilasa y amilopectinas) y pectinas (Sjöström 1993).

2.5.3. Contenido de polisacáridos de la madera de eucalipto utilizada

La **Tabla 2.2** muestra el contenido de polisacáridos de la madera de *Eucalyptus grandis* (provista por el INTA-Concordia) determinados sobre su hidrolizado en relación a su masa seca original libre de extractivos. La determinación de carbohidratos se realizó por HPLC-PAD.

Tabla 2.2. Azúcares de la madera de eucalipto.	
Azúcares	Contenido
Arabinosa	0,25 % ± 0,03
Galactosa	0,8 % ± 0,03
Glucosa	47,55 % ± 1,63
Xilosa	19,47 % ± 0,54
Manosa	No detectado

La desviación estándar se calcula mediante una ecuación de incertidumbre (Invinkelried 2008, pag 99).

2.5.4. Lignina

La lignina es un polímero amorfo hidrófobo de estructura tridimensional y completamente irregular. Consiste en un sistema aromático compuesto por unidades fenilpropano (estructuras C₉). Se forma como resultado de reacciones radicalarias entre los precursores primarios: alcohol coniferílico, sinapílico y p-cumarílico representados en la **Figura 2.10** (Eklund y Lindström 1991). El tipo de enlace más frecuente es el β-aril éter. Debido a que no es posible aislar la lignina cuantitativamente desde la madera sin degradación química o física, no se conoce su peso molecular verdadero.

La lignina está depositada en la pared celular y en la lámina media. Tiene la función de mantener unidas las fibras, darle rigidez y protegerlas del ataque químico y físico.

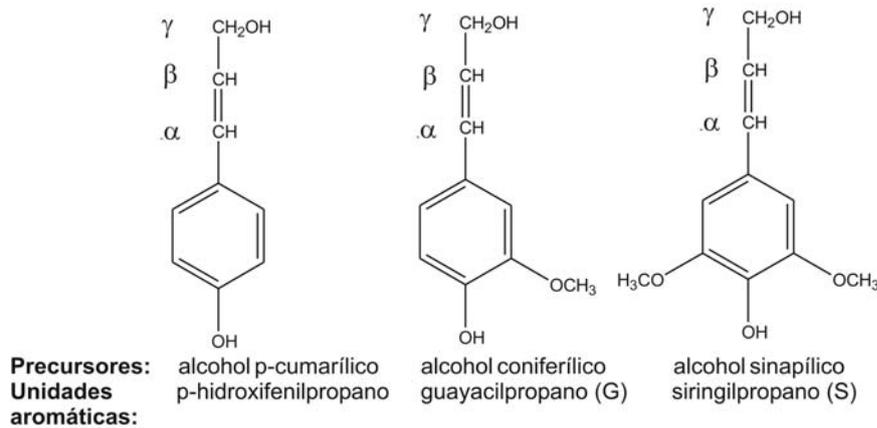


Figura 2.10. Precusores primarios de la lignina y nombre de las unidades aromáticas (Sjöström 1993).

La lignina de latifoliadas está formada principalmente por unidades guayacilo-siringilo que es una copolimerización de alcohol coniferílico y sinapílico. La relación entre las dos unidades monoméricas varía entre 4:1 a 1:2 (Sjöström 1993).

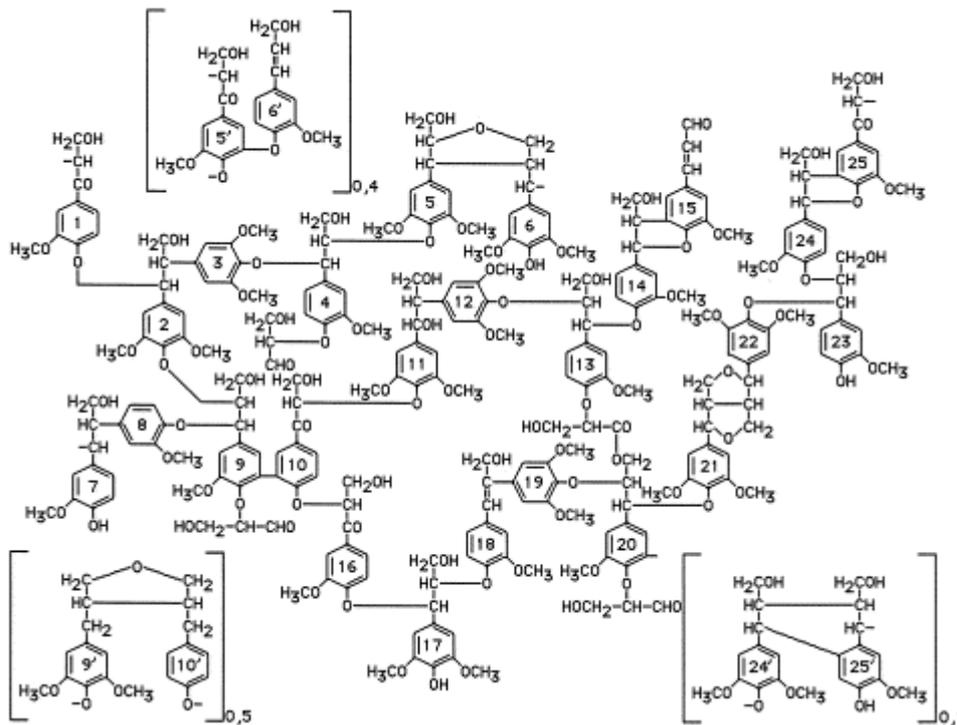


Figura 2.11. Estructura de lignina de latifoliada (Nimz 1974).

2.5.5. Extractivos y compuestos inorgánicos

La madera contiene además pequeñas cantidades de extractivos (material lipofílico e hidrofílico) (Feng 2001) y compuestos inorgánicos (1% del peso de la madera seca determinados como cenizas) (Sjöström 1993). Una parte importante de los extractivos puede ser eliminada de la madera en la etapa de impregnación alcalina.

2.6. ESTRUCTURA MACROSCÓPICA DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS Y PERMEABILIDAD

La pared de las fibras está formada por microfibrillas que poseen una orientación diferente según las distintas capas. Estas capas son: lámina media (LM), pared primaria (P), y pared secundaria dividida a su vez en tres capas: la capa de transición (S_1), la región central (S_2) y la pared secundaria interior (S_3) que limita con el lumen (L) (Figura 2.12).

La *lámina media*, fuertemente lignificada y rígida, está ubicada entre las fibras rodeándolas y manteniéndolas unidas entre ellas (zona cementante). Tiene un espesor de 0,2 a 1,0 μm . Es amorfa, membranosa, densa y algo más porosa que la pared celular (Sjöström 1993).

La *pared primaria*, de 0,1-0,2 μm de espesor, está formada por una malla desordenada de microfibrillas de celulosa inmersas en una matriz amorfa formada por hemicelulosas y lignina. En la zona interior las microfibrillas están ordenadas casi perpendicularmente al eje de las fibras (Sjöström 1993).

La *pared secundaria exterior*, de 0,2-0,3 μm de espesor, está formada por microfibrillas ordenadas en forma de dos hélices que rotan en sentido inverso, formando un ángulo de 35 a 55° respecto al eje de la fibra.

La *pared secundaria principal o central*, de 1 a 5 μm de espesor, constituye la mayor porción de la pared. Está formada por microfibrillas orientadas helicoidalmente formando un ángulo de 5 a 30° con el eje de las fibras, incrustada en hemicelulosa y lignina amorfa. Esta orientación le confiere a las mismas un comportamiento anisotrópico (son más resistentes en la dirección longitudinal).

La *pared secundaria interior o pared terciaria*, de 0,07-0,1 μm de espesor, está formada por microfibrillas orientadas helicoidalmente formando un ángulo de 50 a 90° con el eje de las fibras (Sjöström 1993).

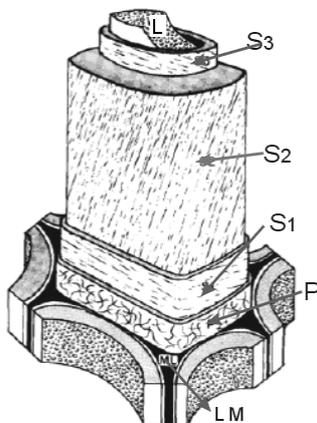


Figura 2.12. Estructura de una fibra.

LM: lámina media.

P: pared primaria.

S₁: capa de transición.

S₂: pared secundaria principal.

S₃: pared secundaria interior.

L: lumen.

(Extraído de Sjöstrom 1993)

Kerr y Goring (1975) proponen un modelo de la distribución de la celulosa, las hemicelulosas y la lignina en la pared secundaria de las fibras; el mismo se muestra en la **Figura 2.13.**

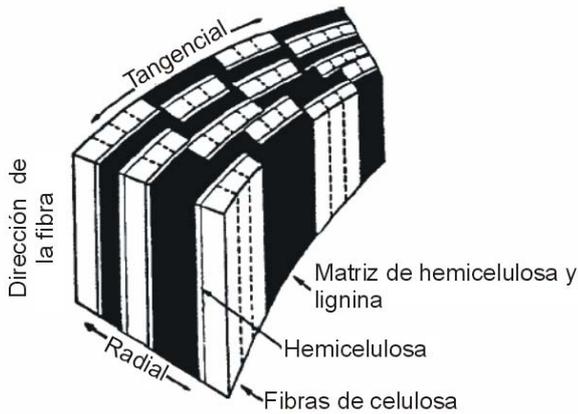


Figura 2.13. Modelo propuesto de Kerr y Goring (1975) para la pared secundaria.
(Extraído de Siau 1984).

En las latifoliadas, el flujo principal se da a través de los vasos, luego a través de los radios y parénquima axial, y llega a las fibras por las puntuaciones (**Figura 2.14**). Un camino alternativo de los líquidos polares es a través de la pared de las fibras (flechas negras en **Figura 2.14**). A los fines de esta Tesis resulta importante analizar la posibilidad de flujo transversal en la madera. Siau (1984) señala estudios que indican que en las maderas de latifoliadas existe una permeabilidad transversal dual: a) a través de las aperturas de las membranas de las puntuaciones (flechas grises en **Figura 2.14**) y b) a través de la pared de la fibra (flechas negras en **Figura 2.14**). En la madera de alta permeabilidad, los pasos a través de las puntuaciones predominarán, mientras que en maderas de baja permeabilidad ambas son importantes.

Como fue demostrado por Stone, en medio alcalino el área efectiva de paso disponible para la difusión aumenta. Esto se puede adjudicar al hinchamiento alcalino e indica un aumento notorio de la permeabilidad en la pared.

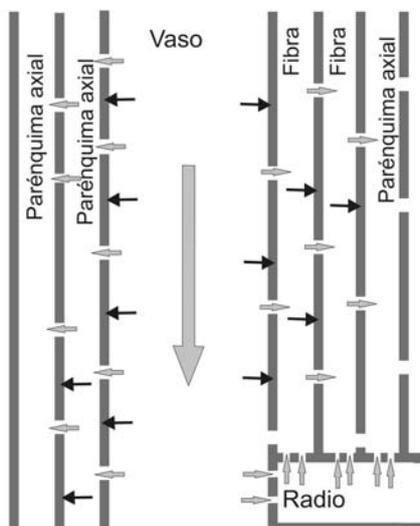


Figura 2.14. Modelo de flujo generalizada en las latifoliadas. Modificado de Siau 1984.

Flechas horizontales indican flujo transversal:

grises: a través de las aperturas de las membranas de las puntuaciones.

negras: a través de la pared de la fibra

2.7. PULPADO QUÍMICO

El objetivo principal es separar químicamente las fibras de la madera sin daños mecánicos disolviendo la lignina presente en la lámina media.

Los reactivos utilizados son de bajo costo y no totalmente selectivos en su ataque a la lignina, ya que pueden disolver también otros materiales. En general, se remueve el 80 % de la lignina, el 50% de las hemicelulosas, el 10 % de la celulosa y el 90 % de los extractivos de la madera original (Smook 1990).

En el proceso, estos químicos se transportan por lúmenes y a través de la pared o lámina media. Las reacciones químicas, que ocurren inicialmente sobre las hemicelulosas en la impregnación y sobre la lignina y hemicelulosas durante la delignificación, tienen lugar en un sistema heterogéneo. Los reactivos y productos de reacción están en la fase líquida mientras que los sustratos están en fase sólida.

2.7.1. Heterogeneidad de las pulpas químicas

Resulta difícil lograr que todas las fibras reciban el mismo nivel de acción química y térmica. La no-uniformidad del pulpado se observa por aspectos como: la proporción de material no desfibrado (rechazos) en la pulpa final, madera oscurecida en el centro del chip, menor rendimiento final, menor blanqueabilidad y propiedades de papel.

Existe variabilidad no sólo entre las astillas sino dentro de las astillas mismas. La madera de reacción (de compresión o de tracción), la presencia de nudos en las astillas, las diferencias en densidad y porosidad entre ellas son fuentes de variabilidad inter-astilla (Gustafson y col.1989).

En los digestores discontinuos, la no uniformidad de la pulpa obtenida puede deberse a una variabilidad entre los lotes de producción o dentro de ellos. Las principales fuentes de variabilidad entre lotes son las cargas variables de químicos y los errores en la determinación de la humedad de las astillas (Gustafson y col. 1989). Las condiciones no uniformes dentro del mismo reactor, dadas por perfiles de temperatura y canalizaciones del flujo del licor, son las principales causas de la variabilidad dentro de un mismo lote. Técnicamente, estas variabilidades pueden reducirse mediante una operación más controlada del proceso y el uso de material más homogéneo.

Dentro de una misma astilla pueden existir diferentes niveles de tratamiento químico como consecuencia de disímiles niveles de impregnación. Este es el aspecto principal que se aborda en esta tesis.

Numerosos autores han mostrado la influencia de las dimensiones de la astilla en la no uniformidad de las pulpas obtenidas (Hatton y Keays 1973, Akhtaruzzaman y Virkola. 1979, Gustafson y col. 1989, Gullichsen y col. 1992, Gullichsen y col. 1995). Malkov y col. (2003), mediante aplicación de microscopia FTIR, mostraron marcados perfiles de delignificación en la astilla al final de la digestión, asignables en gran parte a diferencias en el nivel de impregnación.

El álcali se consume en su ingreso hacia el centro de la astilla. Si el pH es inferior a 12,5, se reduce notablemente la velocidad de delignificación. Si al finalizar el tiempo de cocción no se alcanzó el punto de liberación de fibra en el centro de la astilla, durante la posterior clasificación serán separados fragmentos de astillas no desintegradas aumentando el porcentaje de rechazos (Akhtaruzzaman y Virkola 1979).

Gullischen y col. (1992) mostraron para pulpado kraft de pino que aún bajo condiciones ideales de laboratorio la no-uniformidad de la pulpa comienza cuando el espesor de las astillas supera los 2 mm. La delignificación no uniforme resulta en un pulpado de menor rendimiento significativo y menor resistencia de la pulpa en comparación con el pulpado realizado con impregnación uniforme (Gullischen y col. 1992).

2.7.2. Procesos de pulpado químico

a) Procesos “al sulfito”.

b) Procesos alcalinos.

- Pulpado a la soda (reactivo: NaOH) o a la soda antraquinona, utilizado sobre todo con monocotiledóneas y gramíneas.
- Pulpado Kraft (reactivos: NaOH y SNa_2): se aplica a latifoliadas y coníferas.

c) Pulpado con “solventes orgánicos”.

El proceso Kraft posee ventajas con respecto a los sulfonantes, ya que admite todo tipo de madera, es relativamente poco afectado por la presencia de corteza, requiere menores tiempos de digestión, presenta menos problemas de pitch (agregados insolubles de ácidos grasos y ácidos resínicos), produce pulpas más resistentes, permite una regeneración de químicos eficiente, y resulta autosuficiente energéticamente. Sin embargo, produce pulpas más oscuras que son más difíciles de blanquear, y pulpas que requieren más energía en la operación de refino mecánico.

Actualmente y en búsqueda de mayor eficiencia energética y económica que incluyen la posibilidad de obtención de subproductos, se aplican crecientes esfuerzos de

investigación en el desarrollo de nuevos procesos de pulpado. Se analizan especialmente modificaciones profundas del proceso Kraft considerando tanto el pulpado como la recuperación de reactivos. Las modificaciones de proceso, especialmente en la etapa de recuperación de los licores, orientadas a obtener subproductos, se engloban en el concepto de considerar a los procesos como “biorefinerías”. A algunos de estos productos se les debe encontrar sus aplicaciones.

La relevancia de los objetivos que se persiguen en la presente Tesis surge de la posibilidad y oportunidad de optimización de los procesos actuales y sus modificaciones, como así también de la posibilidad de análisis de cualquier proceso alcalino a desarrollar.

2.7.3. Pulpado Kraft

Los reactivos del licor de cocción son el hidróxido de sodio (NaOH) y el sulfuro de sodio (SNa₂). Existen además cantidades menores de otras especies de azufre y pueden encontrarse carbonatos (CO₃⁼) como consecuencia de una caustificación parcial en el proceso de recuperación de químicos. La carga de cada uno de ellos puede expresarse como:

Alcali Activo (AA): NaOH + SNa₂: expresados como (Kg de Na₂O ó NaOH. (Kg de madera seca)⁻¹). El nivel normal es para latifoliadas de 14 % Na₂O y para coníferas de 20 % Na₂O.

Alcali Efectivo (AE): NaOH y 1/2 SNa₂: expresados como Na₂O o como NaOH.

Sulfidez: SNa₂ / AA: (latifoliadas 20 % y coníferas 30 %).

La **Figura 2.15** muestra las especies químicas en equilibrio en función del pH.

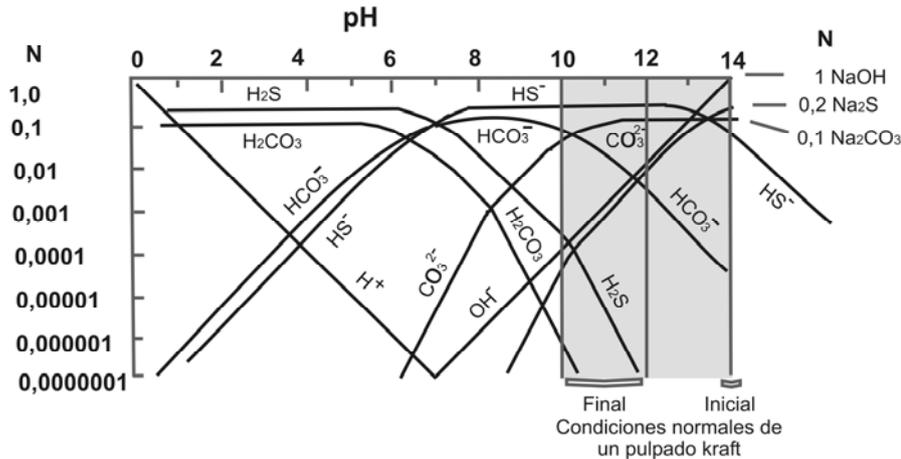


Figura 2.15. Equilibrio de las especies presentes en el licor Kraft: álcali, sulfuro y carbonato (Rydholm 1965)

El proceso de pulpado, que puede ser continuo o discontinuo, comienza con el ingreso de las astillas al digestor, las que posteriormente son vaporadas (15-20 minutos, 100-150 kPa). En el proceso de **impregnación**, éstas se ponen en contacto con el licor a una relación 3,5-5 tn de licor.(tn de madera)⁻¹, a una temperatura cercana a los 100°C, y se presuriza (Gullichsen y Fogelholm, 2000). Terminado el tiempo de impregnación (alrededor de 30 min) se eleva la temperatura a 160-170 °C, que se alcanza en 0,5 a 1 h aproximadamente en un proceso discontinuo, pero más rápidamente en uno continuo. A esa temperatura se realiza la digestión propiamente dicha durante 1-2 h. Posteriormente se enfría, se reduce la presión de las astillas (o pasta) y licor negro en el tanque de soplado. Las astillas en general se desintegran en esta operación debido al cambio brusco de presión, si la delignificación ha llegado al “punto de liberación de fibra”. La pulpa se diluye con licor negro, pasa a los separadores de nudos (zarandas) y luego a los lavadores, donde se separan las fibras del licor negro.

2.7.4. Reacciones del pulpado

Sobre los Carbohidratos:

El NaOH reacciona inicialmente produciendo la hidrólisis de los grupos ácidos que se encuentran como ésteres y lactonas y de los acetilos de las hemicelulosas produciendo acetato. Esta reacción consume 1,5 a 2 % de AA.

Cuando la temperatura supera los 120 °C, se pueden producir además reacciones de “peeling-stopping”. El “peeling” es la degradación de los extremos de las cadenas de hemicelulosa o celulosa. Se inicia en el grupo final reductor (aldehídico) del C₁ del

monómero terminal y continúa a través de una serie de pasos hasta desplazar el H del C₃ y desprender el monómero final. Como resultado de estas reacciones quedan como productos cadenas de celulosa con un monómero menos y con un nuevo grupo terminal reductor y una serie de ácidos orgánicos de los cuales el más común es el glucoisosacarínico. La formación de un grupo final reductor permite que la reacción pueda iniciarse nuevamente. Pueden producir una pérdida de 50 unidades de glucosa (Sjöström 1993). El “stopping” es la reacción espontánea de detención del “peeling”, suele iniciarse por el mismo mecanismo pero continúa con el desplazamiento del hidroxilo del C₃, conduce a la formación de un ácido metasacarínico como grupo terminal. Al no existir un grupo final aldehídico el “peeling” no puede reiniciarse.

Cuando la temperatura supera los 140 °C, puede ocurrir además hidrólisis alcalina que implica una ruptura de la cadena de celulosa o hemicelulosa dando lugar a nuevas reacciones de “peeling”. Esta ruptura involucra la hidrólisis de los enlaces β-glucosídicos.

Importantes cantidades de carbohidratos se hidrolizan o se disuelven, principalmente en la etapa de calentamiento o impregnación, previas a la etapa de delignificación. Se pierden hemicelulosas, especialmente glucomananos a partir de 130 °C. La disolución de xilanos es menor que la de glucomananos, y sólo comienza a partir de los 140 °C. Aproximadamente 70-80 % de la carga alcalina se consume antes que comience la delignificación debido a las reacciones con los carbohidratos.

En algunos casos se utiliza antraquinona, lo que acelera la delignificación y reduce parcialmente la hidrólisis de carbohidratos, permitiendo reducir la intensidad del tratamiento: temperatura, tiempo o la reducción de la sulfidez empleada en el proceso. Las ventajas son más evidentes en pulpados a la soda. Se usa en una proporción menor al 0,1 % sobre madera pero no se recupera en el proceso (Gullichsen y Fogelholm 2000).

También se pueden utilizar polisulfuros que brindan mayor estabilidad a los carbohidratos por oxidación del grupo terminal reductor de las hemicelulosas a ácido aldónico a partir de temperaturas de entre 100 y 130 °C. Con el agregado de 5 % de azufre se puede mejorar hasta un 7 % el rendimiento, pero se debe regenerar el azufre o reponerse al proceso.

Sobre la lignina:

Los iones hidroxilo e hidrosulfuro presentes en este licor producen ruptura de los enlaces éter de las estructuras fenólicas y no fenólicas de la lignina generando fragmentos más hidrófilos, solubles en el licor de cocción (fenolatos de sodio). Las reacciones son rápidas ya a 150 °C. La sulfitación (adición del hidrosulfuro en el carbono α) acelera el proceso de esa ruptura y puede conducir a la ruptura de éter alquílicos. El sulfhidrato

previene además la condensación de lignina que reduce la velocidad de delignificación. Los enlaces C-C de la lignina también se fragmentan aunque son más estables. La delignificación no consume mayormente álcali pero necesita un medio alcalino para producirse. El sulfuro no protege en forma directa a los carbohidratos, sólo acelera la delignificación.

La lignina presente en la pared secundaria posee una estructura más fácil de degradar químicamente que la de la lámina media ya que posee mayor contenido de grupos fenólicos libres, por lo tanto la delignificación comienza principalmente allí. Además, la pérdida de hemicelulosas al inicio del pulpado provoca un aumento en el tamaño de los poros de la pared celular facilitando la entrada de los reactivos por esa zona (Koljonen 2004).

2.8. BIBLIOGRAFÍA

- Akhtatuzzaman, A., Virkola, N. (1979).** *"Influence of chip dimension in Kraft pulping."* Paperi ja Puu. 61: 578-560.
- Bonner, J., Galston, A. W. (1969).** *"Principios de fisiología vegetal."* 4^{ta} Ed. Aguilar, Madrid, España.
- Côté, W. A. (1980).** *"Papermaking Fibers. A Photomicrographic atlas."* Renewable Materials institute and Syracuse University Press. New York. Plate 60.
- Eklund, D., Lindström, T. (1991).** Capítulo 2. *"The fiber and its behavior during papermaking."* En Eklund and Lindström." *Paper Chemistry.* Dt. Paper Science Publications Grankulla, Finland.
- Feng, Z. (2001).** *"Alkaline pulping of non-wood feedstocks and characterization of black liquors."* Doctoral thesis, *Jyväskylä University,* Finlandia.
- Gullichsen, J., Kolehmainen, H., Sundqvist, H. (1992).** *"On the nonuniformity of the Kraft cook."* Paperi Ja Puu. 74 (6): 486-490.
- Gullichsen, J., Hyvärinen, R., Sundquist, H. (1995).** *"On the nonuniformity of the Kraft cook Part 2"*. Paperi Ja Puu. 77 (5): 331-337.
- Gullichsen, J, Fogelholm, C. J. (2000).** Capítulo 2 *"Fiber line operations"*. En: *"Chemical Pulping. Papermaking Science and technology."* PI_Tappi Press, Finlandia, Libro 6A, p.39.
- Gustafson, R., Jimenez, G., McKean, W. (1989).** *"The role of penetration and diffusion in nonuniform pulping of softwood chip."* Tappi Journal. 72 (8): 163-167.
- Hatton, J.; Keys, J. (1973).** *"Effect of Chip Geometry and Moisture on yield and quality of Kraft pulp from Western Hemlock and Black Spruce"*. Pulp and Paper Magazine of Canada. 74 (1): 79-87.
- Invinkelried, B. (2008).** *"Determinación de carbohidratos por HPLC-PAD"* Trabajo Final de Licenciatura en Química.
- Kerr, A. J.; Goring, D. (1975).** *"The ultrastructural arrangement of the wood cell wall."* Cellul Chem Technol 9:563-573.
- Koljonen, K. (2004).** *"Effect of surface properties of fibers on some paper properties of mechanical and chemical pulp."* Doctoral Thesis. *Helsinki University of Technology,* p:12.
- Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J. (2002).** *"Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions Part 1: A retrospective and critical evaluation of the penetration process."* Paperi ja Puu. 84 (8): 526-530.

Nimz, H. (1974). “Das Lignin der Burche- Entwurf eines Konstitutions schemas.” *Angew. Chem*, 86 (9): 339-344.

Núñez, C. E. (2004). “Morfología fibrosa de la madera del *Eucalyptus grandis* implantado en la mesopotamia Argentina. 1. Atributos biométricos.” Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel CIADICyP 2004 (Cordoba, España).

Parham, R. A.; Gray, R. (1990). “The practical Identification of wood Pulp Fibers.” Tappi Press, Atlanta (ISBN0-89852-400-8) pp4.

Rydholm, S. (1965). “Pulping Processes”. Interscience Publishers. New York. p.584.

Sánchez Acosta, M. (2003). “Variación tecnológica y aptitud de la madera de distintos orígenes y procedencias de *Eucalyptus grandis*, utilizados comercialmente en Argentina.” Informe Final: Proyecto forestal de desarrollo. SAGPYA - BIRF Proyecto de Investigación Aplicada (PIA) en bosques de cultivo. EEA-INTA Concordia.

Siau, J. (1984). *Capítulo 2: “Wood Structure and Chemical Composition.”* En Siau, J “Transport Processes in Wood.” Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York Tokyo.

Sjöström, E. (1993). *Capítulo 1: “The Structure of wood”* y *Capítulo 3: “Wood Polysaccharides”* En Sjöström, E. “Wood Chemistry. Fundamentals and Applications” Segunda edición. Academic Press Inc., San Diego, California.

Smook, G. A. (1990). *Capítulo 7: “Pulpado Kraft.”* En Kocurek, M.J. (Ed). Manual para técnicos de pulpa y papel. Tappi Press, Atlanta, USA, p:73

Stenius, P. (2000). *Capítulo 1: “Structure and chemical composition of Wood”.* En: Stenius P. “Forest products chemistry” PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 3, p.21. y 34

Grupos acetilos y grupos ácidos en la madera. Cinética de deacetilación

En este capítulo se determina el contenido de grupos acetilos y de grupos ácidos en madera de eucalipto. Se desarrolla además una expresión de la velocidad de reacción de los grupos acetilos cuando la madera se somete a un tratamiento alcalino. Se establece la influencia de la concentración, temperatura y fuerza iónica sobre esta velocidad.

Parte “A”: Grupos acetilos

3.1. INTRODUCCIÓN

Al igual que muchas otras maderas, la de eucalipto posee hemicelulosas acetiladas. La eliminación de los grupos acetilos nativos de los O-acetil-glucuronoxilanos de las latifoliadas y gramíneas y de los O-acetil-galactoglucomananos de las de conífera tiene un importante efecto en las características físicas del polímero y en la estructura de la pared celular.

La **Figura 3.1** muestra un esquema representativo de la reacción de hidrólisis alcalina de un grupo acetilo de un glucuronoxilano.

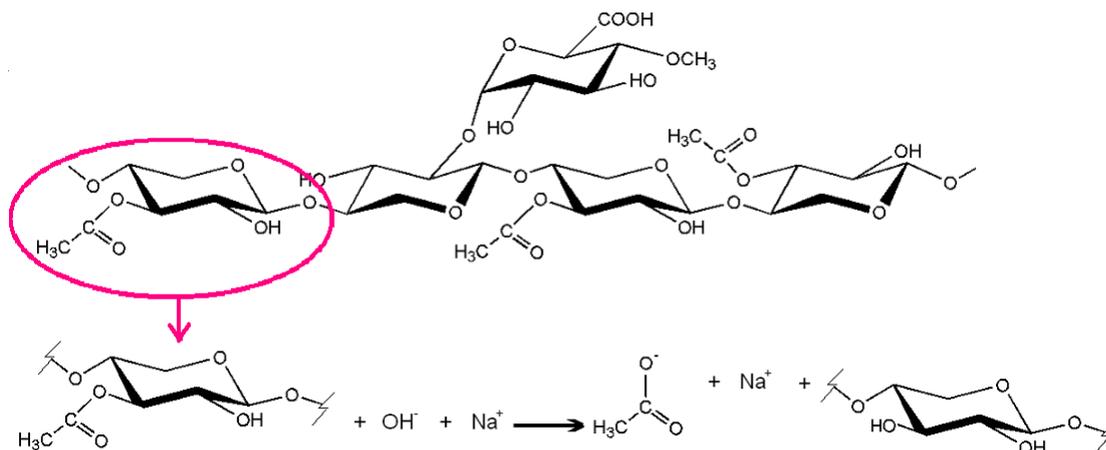


Figura 3.1. Esquema de la reacción de hidrólisis alcalina de un grupo acetilo de un glucuronoxilano.

Sumi y col. (1964) sugirieron que la accesibilidad relativamente baja de la madera de abedul puede ser el resultado del fuerte enlace puente de hidrógeno interno entre los grupos acetilos y sus grupos hidroxilos vecinos. La accesibilidad del componente hemicelulosas en la pared se mejora notablemente por la deacetilación, no sólo en coníferas (Sjöstrom y Hanglund 1961; Sjostrom y col. 1965) sino también en latifoliadas (Sumi y col. 1964). Estas observaciones pueden ser la explicación de la relación que encontraron Zanuttini y col. (1999) entre el nivel de deacetilación y el hinchamiento medido por la retención de agua (WRV) de madera molida después del tratamiento con álcali.

Se ha mostrado que el nivel de deacetilación que tiene lugar durante el pre-tratamiento alcalino en pulpados quimimecánicos de maderas de fibras cortas establece la capacidad de unión entre fibras que desarrollará la pulpa luego del refinado (Zanuttini y col. 2003).

La deacetilación es la reacción química más importante que se produce en las etapas iniciales de cualquier pulpado alcalino químico o quimimecánico. Particularmente, esta reacción es la de mayor importancia durante el proceso de impregnación alcalina. Zanuttini y Marzocchi (1997) mostraron que esta reacción es la que determina el consumo de álcali más significativo en las condiciones de impregnación. Por esta razón resulta de trascendental interés e importancia el conocimiento de la velocidad de esta reacción durante la impregnación. Esto permite considerar la variación de la concentración del reactivo involucrado en su difusión hacia el interior de la madera y de los productos generados que difunden hacia el medio líquido externo y, consecuentemente, evaluar la fuerza iónica del sistema y su variación.

En este capítulo se determina una expresión de la velocidad de remoción de grupos acetilos en la madera de eucalipto cuando se somete a un tratamiento alcalino en concentraciones similares a las usuales en la impregnación industrial. Dado que se conoce que la reacción es relativamente rápida a temperaturas superiores a 90 °C, se pretende conocer el efecto de la temperatura entre 20 y 90 °C para poder extrapolar la cinética a las temperaturas usuales de impregnación (85-110 °C).

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para minimizar la resistencia a la transferencia de masa y calor en el interior del material se utilizaron láminas (cortes micrométricos) de 350 μm de espesor de madera fresca sin secado previo alguno.

Una alternativa que se presenta como más conveniente para reducir tales resistencias a la transferencia es el empleo de madera molida. No obstante, la obtención de este material implica necesariamente un secado de la madera previo a la molienda, no pudiéndose usar madera fresca, que es la condición más conveniente para la difusión. Por otro lado, en esta tesis se usa el material en forma de láminas para analizar la capacidad de transporte de la madera durante el tratamiento alcalino (Análisis dinámico de la capilaridad efectiva en **Capítulo 5**).

El estudio cinético sobre láminas de 350 μm se basa en considerar las siguientes hipótesis:

- La temperatura y la concentración de iones hidroxilo y sodio de la madera y del medio líquido externo son iguales. Esto implica una muy rápida difusión dentro de la madera y una rápida difusión desde el seno del líquido hasta la superficie de la lámina. Esto último se favorece por la agitación del medio líquido.
- La concentración de los productos de reacción en la madera es cero debido a la rápida difusión de éstos hacia el exterior. En principio, la concentración de productos no afecta la reacción ya que ésta puede considerarse como irreversible. No obstante, su presencia afecta la fuerza iónica total, que es un aspecto a considerar en este estudio cinético.
- No hay efectos de absorción superficial del hidróxido de sodio.

3.2.1. Materia prima

Se partió de troncos recientemente cosechados de *Eucalyptus grandis* de seis años de edad, suministrados por el INTA Concordia. Por medio de una sierra sinfín de carpintería se obtuvieron discos de 3,5 cm de espesor. Luego estos discos se cortaron en cubos de 3,5 cm de lado. Posteriormente, se obtuvieron de ellos cortes radiales de 300-400 μm de espesor por medio del micrótopo, los que fueron cortados en cuatro porciones mediante una tijera. Todos estos pasos se realizaron evitando, en lo posible, el secado del material. Estas láminas fueron impregnadas con agua destilada mediante aplicación de sucesivos ciclos de vacío (730 mmHg) y alivio. Las láminas se hundían después de 3 o 4 ciclos. Se consideró la pérdida de flotabilidad como una indicación de que las láminas estaban suficientemente impregnadas con agua (**Figuras 3.2 y 3.3**).

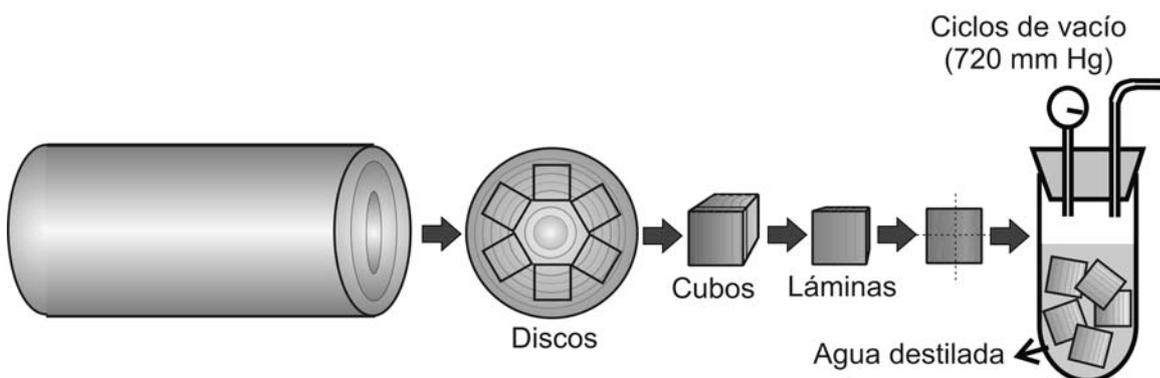


Figura 3.2. Esquema de obtención de láminas utilizadas en el estudio cinético y su impregnación con agua destilada mediante ciclos de vacío.

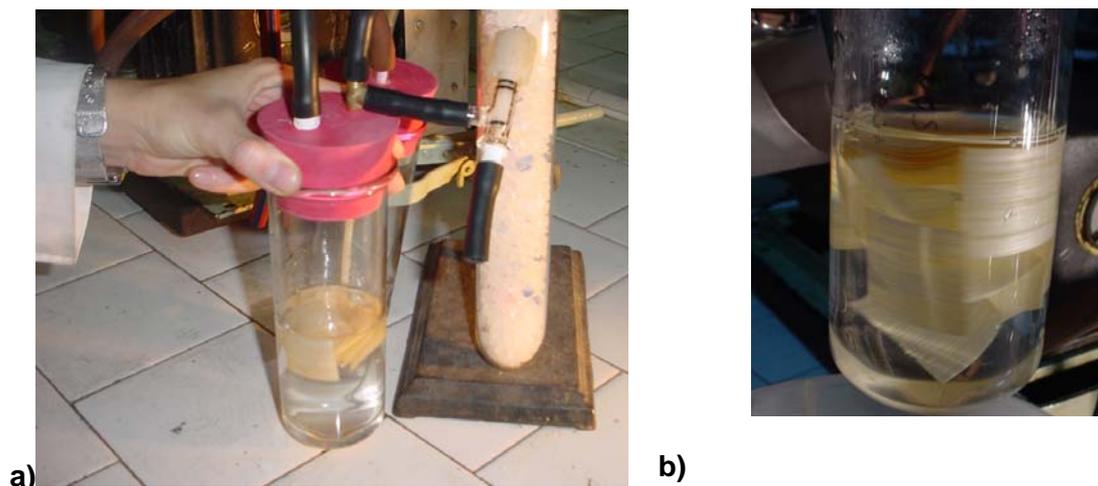


Figura 3.3. Fotografía de la impregnación de las láminas de madera con agua destilada mediante vacío. **a)** Láminas antes de comenzar la impregnación. **b)** Láminas que comienzan a hundirse luego de los primeros ciclos de vacío.

Para su conservación, las láminas se sumergieron en una solución de 0,55 ppm $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durante 20 minutos y se guardaron dentro de bolsas plásticas cerradas en heladera hasta su uso (no más de tres días).

Con el fin de disminuir la influencia de la heterogeneidad de la madera, todas las láminas obtenidas se mezclaron y se seleccionaron 8 al azar para cada condición de tratamiento.

Con el objetivo de mantener separadas las láminas durante el tratamiento, se utilizaron sobres rígidos realizados con una malla plástica. Esto permitió, además, preservar la integridad de las láminas. Cada sobre contenía 4 láminas (**Figura 3.4**).

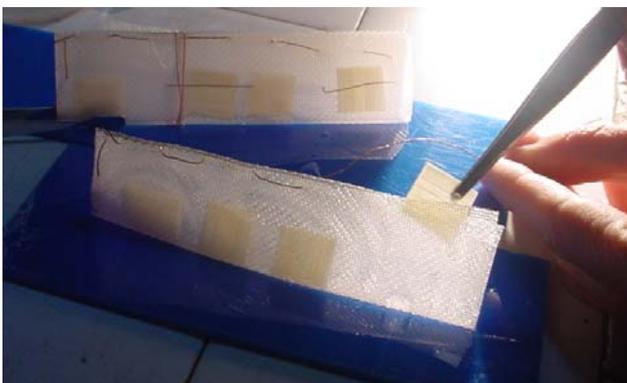


Figura 3.4. Fotografía que muestra los sobres de plástico utilizados para sujetar las láminas. Se muestra además la introducción de una lámina en uno de ellos.

3.2.2. Series de experiencias

Se realizaron dos series de experiencias diferentes variando tres factores: temperatura, tiempo y concentración de reactivo.

3.2.2.1. Serie "A"

La **Tabla 3.1** muestra las condiciones experimentales para la determinación de la cinética. Este diseño implica un total de 3³ condiciones, las que fueron realizadas por duplicado (54 experiencias en total).

Tabla 3.1. Condiciones experimentales de la serie "A" adoptadas para el estudio cinético.

Factor	Conc. NaOH (M)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Nivel	0,01 - 0,0316 - 0,1	20 - 45 - 90	5 - 15 - 45

Los niveles elegidos para el diseño experimental abarcan el rango de concentraciones utilizadas en el proceso de impregnación en condiciones moderadas. Si bien el rango de temperatura utilizado es menor al que se utiliza en el proceso, la temperatura máxima aquí propuesta posibilita la operación no presurizada.

3.2.2.2. Serie "B"

Para determinar si la presencia de otros iones en el medio líquido ejerce una influencia significativa sobre la velocidad de deacetilación, se realizó el diseño de experimentos que se muestra en la **Tabla 3.2**, donde la concentración total de Na⁺ indicada se logró mediante el agregado de NaCl, que se suma al NaOH. Cada experiencia a una condición dada se realizó por duplicado, lo que implicó un total de 72 experiencias.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales de la serie "B" para el estudio cinético.

Concentración NaOH (M)	Concentración Na ⁺ (M)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
0,01	0,2 - 0,01*	20- 90	5 - 15 - 45
0,0316	0,2 - 0,0316*	20- 90	5 - 15 - 45
0,1	0,2 - 0,1*	20- 90	5 - 15 - 45

* Experiencia realizada en la serie "A".

3.2.3. Tratamiento

Se termostatóizó 1 L de la solución correspondiente a la temperatura de trabajo y se agregaron las 24 láminas a ser tratadas (6 sobres) (**Figura 3.5**). Una vez cumplido el tiempo del tratamiento (5 min) se retiraron 8 láminas (2 sobres), mientras las demás continuaban con el tratamiento. Esto se repitió para 15 min y 45 min. La concentración de la solución no cambió durante el tratamiento ya que la relación madera-licor es muy pequeña: 0,2 gramos de madera en un litro de solución.

Después de retirados de la solución de tratamiento, los sobres conteniendo las láminas fueron colocados inmediatamente en agua destilada fría, donde se lavaron sucesivas veces hasta conductividad constante del agua de lavado. Luego, las láminas fueron extraídas de los sobres, secadas al aire y almacenadas para la determinación del contenido de acetilos.

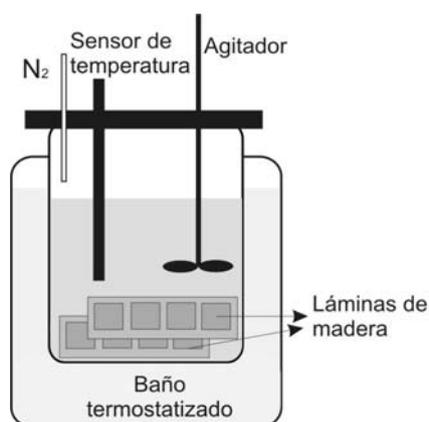


Figura 3.5. Esquema del reactor utilizado para el tratamiento de las láminas.

3.2.4. Determinación del contenido de grupos acetilos

La determinación de acetilos se realizó mediante una modificación de la técnica de Solar y col. (1987). La técnica original consiste en la deacetilación de una muestra de madera en una solución de ácido oxálico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (63 g ácido oxálico dihidratado. L^{-1}), a $152 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 50 minutos en presencia de ácido propiónico como estándar interno. Se determinó el contenido de ácido acético en el líquido de hidrólisis mediante cromatografía gaseosa. Las determinaciones cromatográficas se realizaron mediante una columna de vidrio de $120 \text{ cm} \times 0,35 \text{ cm}$ empacada con Chromosorb 102, 80/100 mallas, con una temperatura del inyector de $176 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y del detector de $185 \text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando nitrógeno como carrier a un caudal de 48 ml.min^{-1} , con un detector FID.

Para esta tesis se efectuaron las siguientes modificaciones: el licor con 63 g ácido oxálico dihidratado. L^{-1} contenía $1,8 \text{ ml}$ de ácido butírico. L^{-1} como estándar interno. El reemplazo del estándar interno permite una mejor resolución en el cromatograma para las

condiciones investigadas. Las muestras consistieron en 100–150 mg de material molido colocado en ampollas de vidrio de 3,5 ml, a las que se le agregaron 1,25 ml de licor de hidrólisis. Estas ampollas, cerradas herméticamente a la llama, se colocaron dentro de una estufa termostatazada a 150 °C durante 50 minutos, donde se produjo la deacetilación completa de la muestra (se comprobó que no existe diferencia significativa por efecto de la temperatura entre 145 °C y 152 °C). El líquido sobrenadante extraído de cada ampolla se analizó mediante cromatografía gaseosa en las siguientes condiciones y equipamiento: Cromatógrafo Varian Star 3400 CX; columna de vidrio rellena con 10% Carbowax 20M soportado en Chromosorb W-HP 100/200, temperatura de inyector: 230 °C, temperatura de columna: 90 °C, temperatura de detector: 200 °C, presión de la columna: 15 psi., rango del detector: 11. Los resultados de la cromatografía se adquirieron directamente en PC utilizando el programa PickSimple. Las determinaciones cromatográficas se realizaron por duplicado. La **Figura 3.6** muestra un esquema del procedimiento de preparación de la muestra para la determinación de su contenido de acetilos.

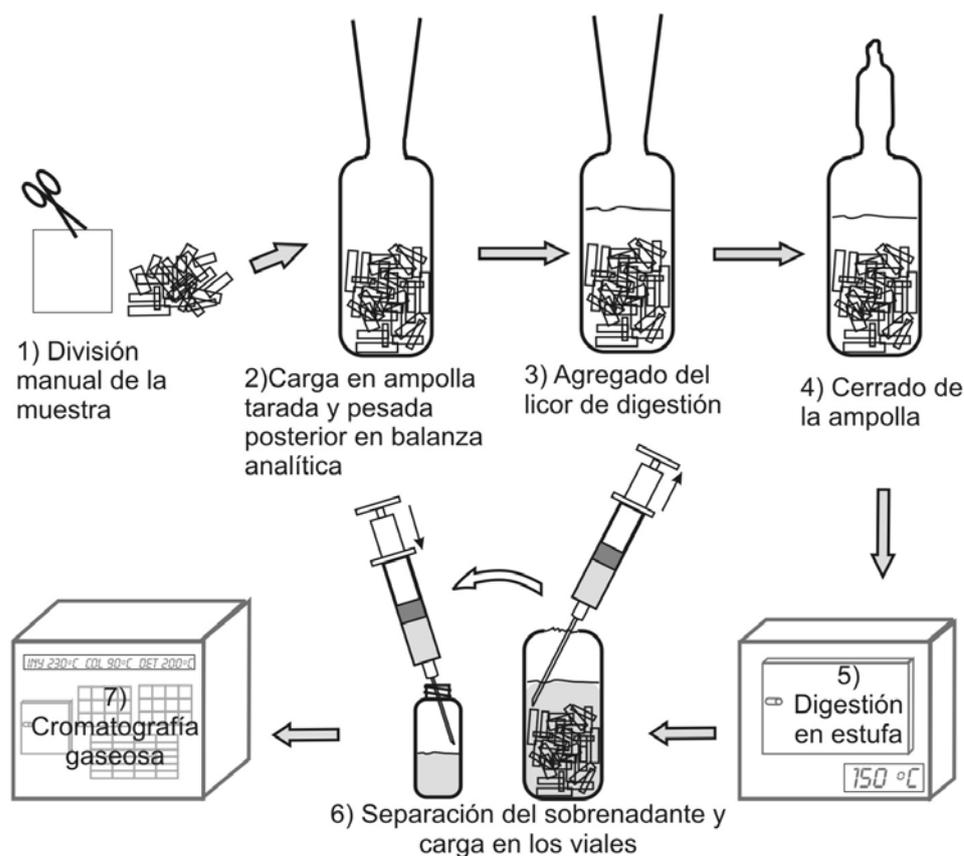


Figura 3.6. Esquema de preparación de las muestras para la determinación cromatográfica de su contenido de acetilos.

Para la curva de calibrado se realizaron cromatogramas con diferentes patrones, los que se listan en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Patrones utilizados para la curva de calibrado de la determinación del contenido de acetilos

Patrón	Ácido Acético (ml.L ⁻¹)	Ácido Butírico (ml.L ⁻¹)	Ácido Oxálico (g.L ⁻¹)
0	0	1,80	63,0
1	2,00	1,80	63,0
2	4,00	1,80	63,0
3	6,00	1,80	63,0

Al igual que con las muestras, estos patrones fueron llevados a estufa en ampollas cerradas. De esta manera se obtuvo la constante de proporcionalidad A_a de la relación:

$$Y = A_a \cdot R_r \quad (3.1)$$

Y : Concentración de ácido acético (ml.L⁻¹).

R_r : Relación de áreas de integración ácido acético / ácido butírico.

A_a : Constante de proporcionalidad (ml.L⁻¹).

El contenido de acetilos se calculó a partir de la concentración de ácido acético según:

$$X = Y \cdot V_{LD} \cdot D_{AA} \cdot \frac{PM_{Acetilo}}{PM_{AA}} \cdot \frac{S \cdot 100}{PS_{madera}} \quad (3.2)$$

X : Contenido de acetilos (g acetilo/g madera tratada).

V_{LD} : Volumen del licor de digestión de la muestra (ml).

D_{AA} : Densidad del ácido acético (1,05 g.ml⁻¹).

$PM_{Acetilo}$: Peso molecular del grupo acetilo (CH₃CO, 43 g.mol⁻¹).

PM_{AA} : Peso molecular del ácido acético (60 g.mol⁻¹).

S : Sequedad de la muestra (%).

PS_{madera} : Peso seco de la muestra de madera (g madera tratada).

La **Figura 3.7.a** muestra un cromatograma representativo de un patrón de digestión (Patrón 1) y la **Figura 3.7.b** un cromatograma de una de las muestras analizadas. En este último se puede observar la presencia de un pico (EXTR) que prácticamente no se ve en el cromatograma de los patrones, que sería atribuible a la formación de furfural durante la hidrólisis ácida de las muestras.

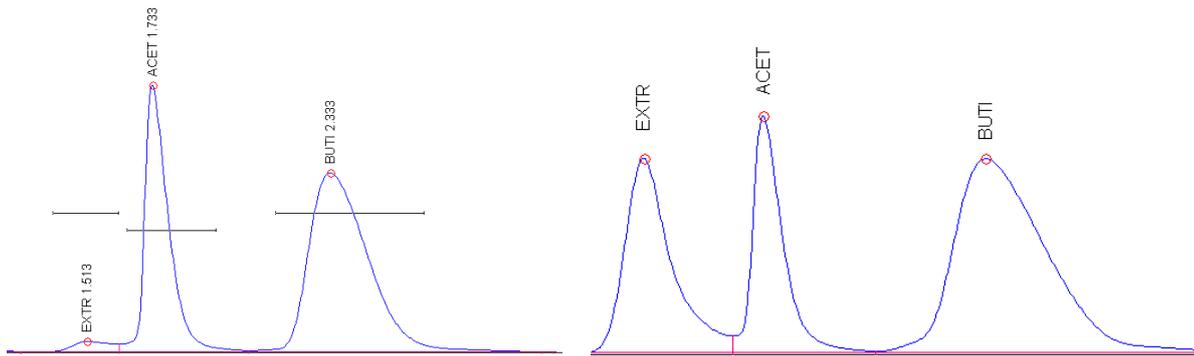


Figura 3.7.a. Cromatograma Patrón 1

Figura 3.7.b. Cromatograma de una muestra

EXTR: pico “extraño”; ACET: pico del ácido acético; BUTI: pico referencia (ácido butírico).

3.3. RESULTADOS

3.3.1. Resultados Serie “A”

Se propuso la forma general de la cinética encontrada por Zanuttini y Marzocchi (1997) para la deacetilación de madera de álamo en condiciones similares, y se ajustaron las constantes para la madera y condiciones de estudio, con los datos obtenidos experimentalmente. La velocidad de reacción propuesta es la siguiente:

$$R_{Acetilo} = k \cdot (C_{acetilo})^n \cdot (C_{NaOH})^m \quad (3.3)$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.4)$$

$R_{Acetilo}$: Velocidad de reacción de grupo acetilo (% sobre madera seca.min⁻¹).

$C_{Acetilo}$: Contenido de acetilos (% sobre madera seca).

t : Tiempo (min).

k : Constante específica de velocidad de deacetilación [(%)¹⁻ⁿ.mol^m.L^m.min⁻¹].

C_{NaOH} : Concentración de hidróxido de sodio (mol.L⁻¹).

A : Constante de Arrhenius [(%)¹⁻ⁿ.mol^m.L^m.min⁻¹].

E : Energía de activación (mol.L⁻¹.atm⁻¹).

n y m : Órdenes de reacción.

Al plantear el balance de masa de los grupos acetilos dentro de la madera, como no existe entrada ni salida del mismo, la variación de su concentración en el tiempo será debido a la reacción química.

$$R_{Acetilo} = \frac{-dC_{acetilo}}{dt} = k \cdot (C_{acetilo})^n \cdot (C_{NaOH})^m \quad (3.5)$$

Por lo tanto, reemplazando la ecuación (3.4) en (3.5) e integrando esta última entre $t = 0$ ($C_{Acetilo}^0$) y t =tiempo ($C_{Acetilo}$) se obtiene:

$$C_{Acetilo} = \left[(C_{Acetilo}^0)^{(1-n)} - A \cdot (1-n) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \cdot tiempo \cdot C_{NaOH}^m \right]^{1/(1-n)} \quad (3.6)$$

Los datos obtenidos experimentalmente se utilizaron para el ajuste de los parámetros de esta regresión no lineal, mediante el programa STATGRAPHICS®. Los parámetros encontrados se muestran en la **Tabla 3.4**.

Tabla 3.4. Valores de los parámetros estimados y sus errores estándares.

Parámetro	Valor Estimado	Error Estándar
n	1,794	0,186
m	1,505	0,0531
A	$5,761 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
E/R	$4,742 \cdot 10^3$	$6,81 \cdot 10^{-4}$

El análisis de los residuos del modelo confirma que poseen una distribución normal. Este análisis y demás datos de la regresión se encuentran en el Anexo del presente capítulo.

La **Figura 3.8** muestra los datos obtenidos experimentalmente (observados) en función de los datos predichos por el modelo. Se puede observar que el ajuste es aceptable ($R^2_{ajust} = 96,9 \%$) y que los errores de la predicción son aleatorios

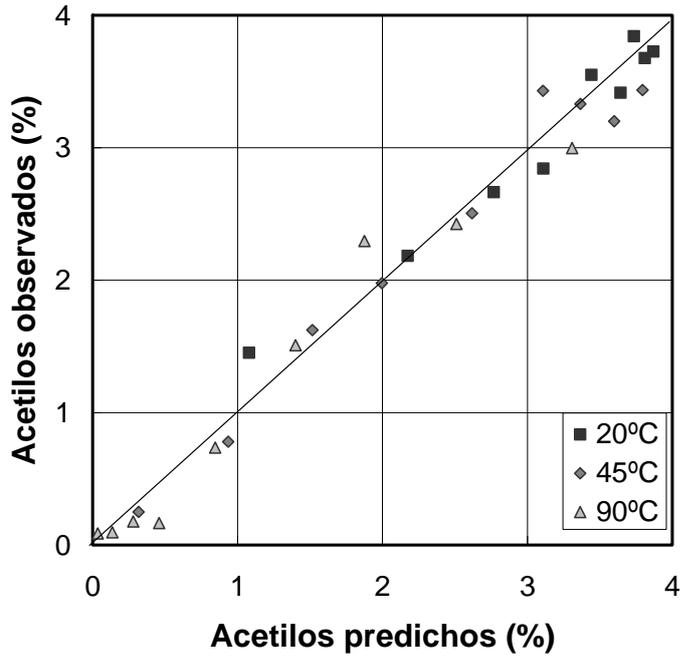


Figura 3.8. Valores experimentales vs. valores predichos por el modelo ajustado.

Las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11 muestran los valores experimentales del contenido de acetilos para 20, 45 y 90 °C, respectivamente, con sus rangos y las curvas obtenidas por el modelo. Se puede observar que estas últimas ajustan satisfactoriamente los datos experimentales.

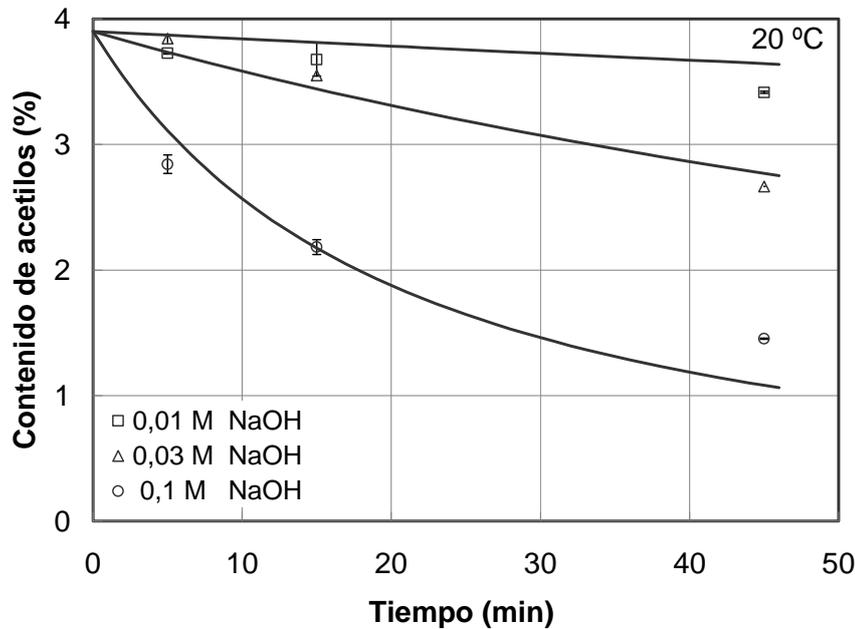


Figura 3.9. Contenidos de grupos acetilos (% sobre madera seca) en función del tiempo para 20 °C. Los puntos con sus rangos representan los valores experimentales y las líneas corresponden a las predicciones del modelo.

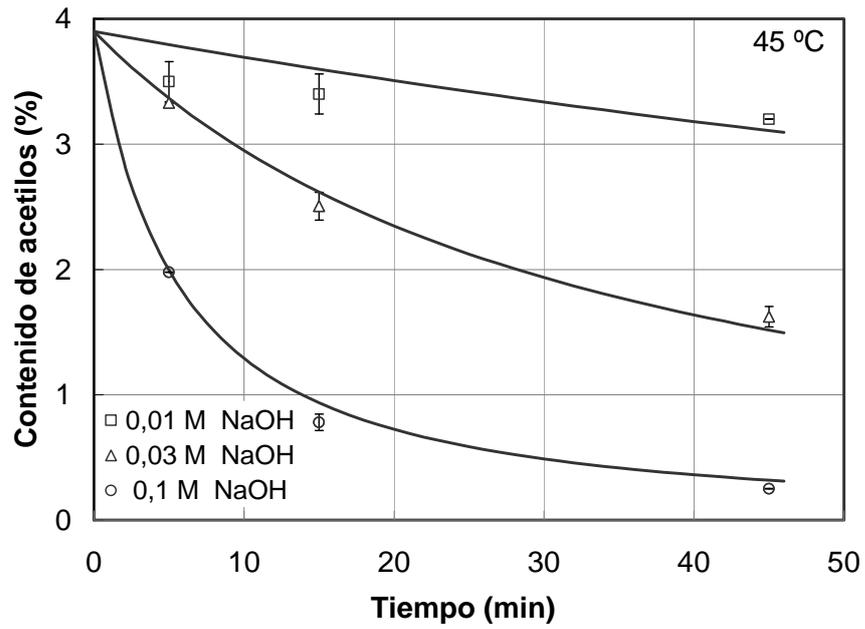


Figura 3.10. Contenidos de grupos acetilos (% sobre madera seca) en función del tiempo para 45 °C. Los puntos con sus rangos representan los valores experimentales y las líneas corresponden a las predicciones del modelo.

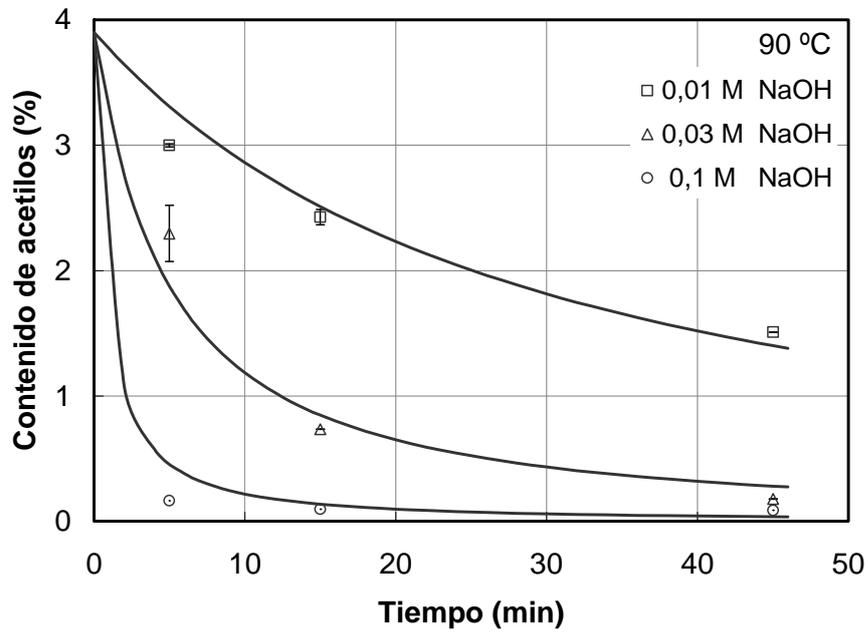


Figura 3.11. Contenidos de grupos acetilos (% sobre madera seca) en función del tiempo para 90 °C. Los puntos con sus rangos representan los valores experimentales y las líneas corresponden a las predicciones del modelo.

Las superficies de respuesta que se obtienen con este ajuste para 20, 45 y 90 °C se muestran en las **Figuras 3.12, 3.13 y 3.14**, respectivamente.

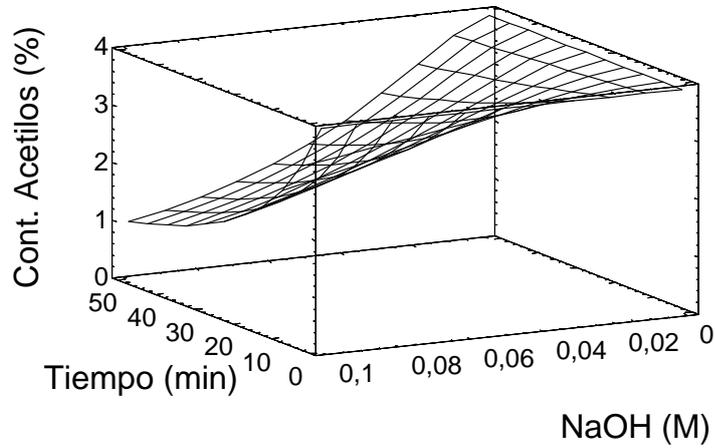


Figura 3.12. Superficie de respuesta a 20 °C.

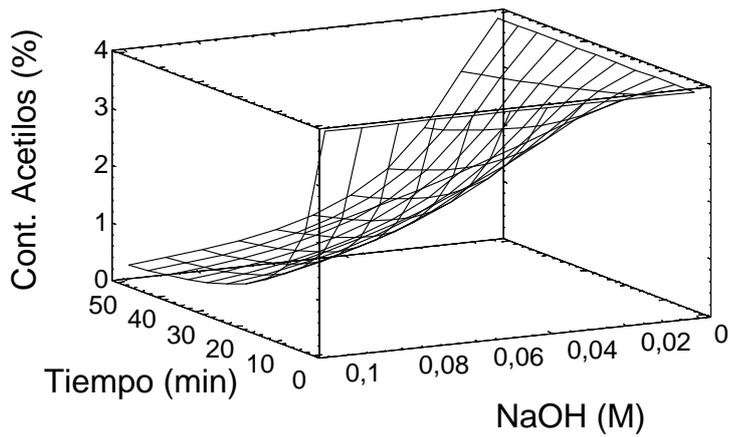


Figura 3.13. Superficie de respuesta a 45 °C.

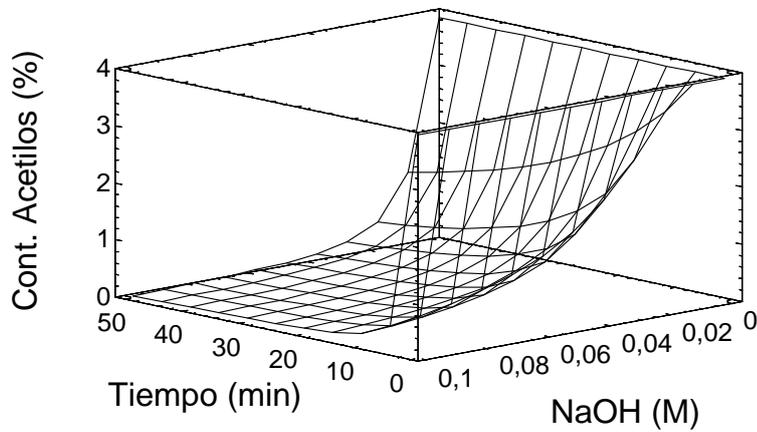


Figura 3.14. Superficie de respuesta a 90 °C.

Las superficies de respuesta de las **Figuras 3.12, 3.13 y 3.14** muestran que la reacción es relativamente rápida. La deacetilación se completa rápidamente a 90 °C, aún a bajas concentraciones de álcali. Si bien existe un claro efecto de la concentración alcalina para todas las temperaturas, puede observarse que el efecto de la temperatura es también muy notorio.

3.3.2. Resultados Serie “B”

Un análisis de varianza multifactorial sobre los resultados del contenido de acetilos demostró que el factor concentración total de sodio tiene un efecto significativo sobre la cinética, ya que el valor del estadístico “**p**” resultó de 0,0008 (ver Anexo).

Se propuso entonces una nueva expresión cinética para la reacción de deacetilación en presencia de NaCl, agregándole a la expresión anterior un nuevo factor que considere la influencia de la fuerza iónica. De esta manera se considera por separado la concentración de OH⁻ y de Na⁺. El único catión presente es el Na⁺ y todos los aniones tienen carga de valor absoluto 1, la fuerza iónica será:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (3.7)$$

I : Fuerza iónica (mol.L⁻¹).

z_i : Carga del ion.

c_i : Concentración del ion (mol.L⁻¹).

$$I = \frac{2}{2} c_{Na^+} = c_{Na^+} \quad (3.8)$$

Por lo tanto, la expresión propuesta es la siguiente.

$$R_{Acetilo} = k.(C_{acetilo})^n.(C_{OH})^m.(C_{Na})^p \quad (3.9)$$

$$k = A.\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.10)$$

$C_{Acetilo}$: Concentración de acetilos (% sobre madera seca).

C_{OH} : Concentración de hidroxilo (mol.L⁻¹).

C_{Na} : Concentración de sodio (mol.L⁻¹).

k : Constante específica de velocidad de acetilación [(%)⁽¹⁻ⁿ⁾.mol^{-(m+p)}.L^(m+p).min⁻¹].

A : Constante de Arrhenius [(%)¹⁻ⁿ.mol^{-(m+p)}.L^(m+p).min⁻¹].

E : Energía de activación (mol.L⁻¹.atm).

n , m y p : Órdenes de reacción.

El balance de masa para los acetilos será:

$$R_{Acetilo} = \frac{-dC_{acetilo}}{dt} = k.(C_{acetilo})^n.(C_{OH})^m.(C_{Na})^p \quad (3.11)$$

Si se reemplaza la ecuación (3.10) en (3.11) y se integra esta última entre $t=0$ ($C^0_{Acetilo}$) y un t =tiempo ($C_{Acetilo}$) se obtiene:

$$C_{Acetilo} = \left[(C^0_{Acetilo})^{(1-n)} - A.(1-n).\exp\left(-\frac{E}{R.T}\right).tiempo.C_{OH}^m.(C_{Na})^p \right]^{1/(1-n)} \quad (3.12)$$

La **Tabla 3.5** muestra el valor de los parámetros y su correspondiente error estándar obtenidos al ajustar esta expresión a los datos experimentales.

Tabla 3.5. Valor de los parámetros estimados y sus errores estándares.		
Parámetro	Valor Estimado	Error Estándar
m	1,004	0,043
p	0,491	0,047
n	1,735	0,123
A	9,778.10 ⁶	1,8.10 ⁻⁸
E/R	4,913.10 ³	7,4.10 ⁻⁴

Los demás datos de la regresión obtenida y los test de normalidad de los residuos se encuentran en el Anexo de este capítulo.

La expresión es consistente con la **Ecuación (3.3)** obtenida sin considerar el efecto de la concentración de sodio. El valor del exponente **m** obtenido en aquel caso es similar al valor de la suma (**m + p**), obtenido considerando la concentración de sodio por separado. La **Tabla 3.6** compara los valores de coeficientes estimados para cada una de las series.

Tabla 3.6. Coeficientes estimados para cada una de las series.

Parámetro	Especie considerada	
	NaOH	OH ⁻ y Na ⁺
n	1,794	1,735
m	1,505	1,004
p	0	0,491
A	$5,762 \cdot 10^6$	$9,779 \cdot 10^6$
- E/R	$- 4,742 \cdot 10^3$	$- 4,913 \cdot 10^3$

La **Figura 3.15** muestra los contenidos de grupos acetilos obtenidos experimentalmente (observados) contra los predichos por el modelo. Se puede observar que el ajuste es aceptable ($R^2_{ajust} = 97,5\%$) y que los errores de la predicción son aleatorios.

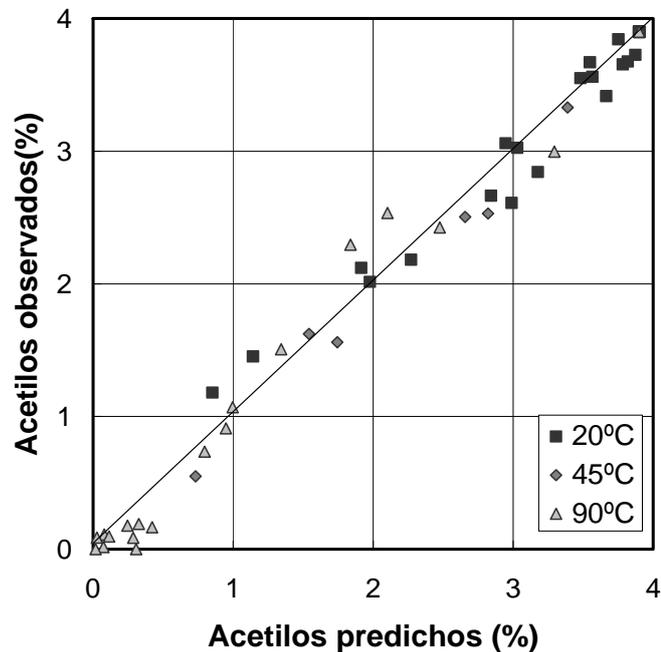


Figura 3.15. Valores experimentales vs. valores predichos por el modelo ajustado

Las **Figuras 3.16, 3.17 y 3.18** muestran los valores del contenido de grupos acetilos obtenidos experimentalmente para 20, 45 y 90 °C respectivamente con sus rangos, y las curvas obtenidas por el modelo. Puede observarse que el modelo ajusta muy bien los datos

experimentales a altas temperaturas, presentando mayor desviación a temperaturas bajas. Además se puede observar claramente que la presencia de NaCl o el aumento de la fuerza iónica aumentan la velocidad de deacetilación.

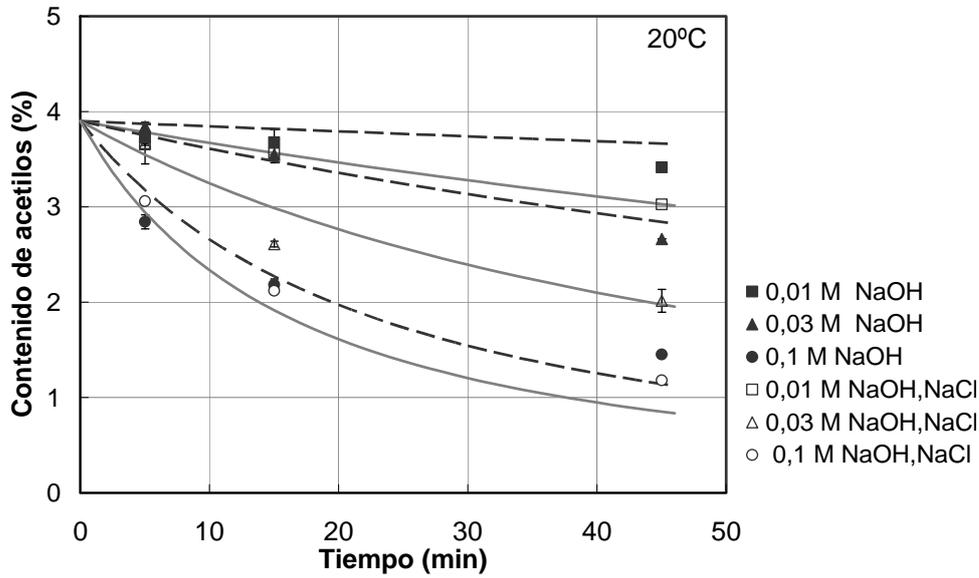


Figura 3.16. Contenido de grupos acetilos (% sobre madera seca) en función del tiempo para 20 °C. Los puntos vacíos representan los datos experimentales obtenidos usando NaCl y NaOH y los llenos usando sólo NaOH. Las líneas corresponden a los valores predichos por el modelo; discontinuas: sólo NaOH; llenas: NaCl y NaOH.

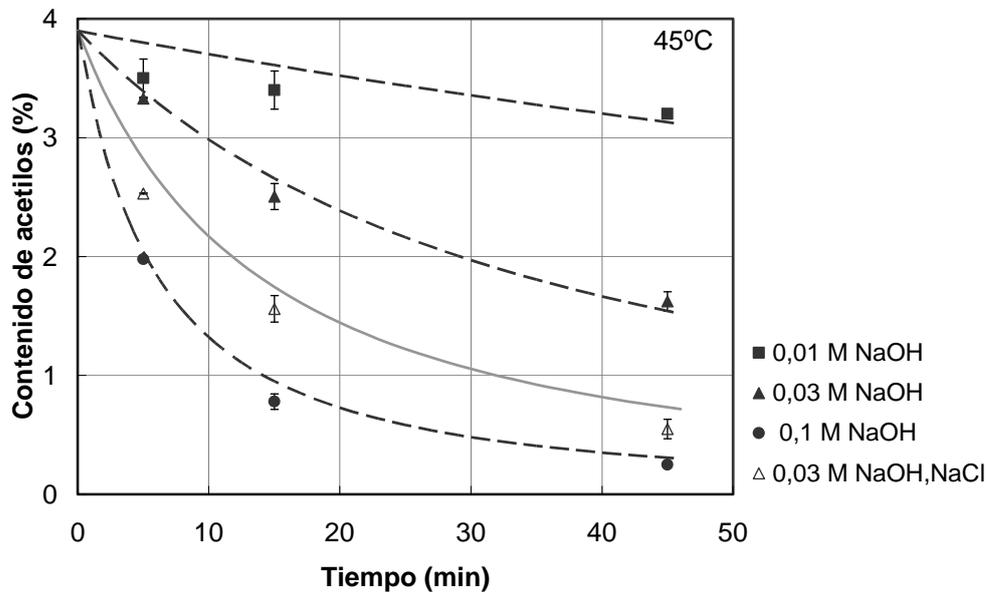


Figura 3.17. Contenido de grupos acetilos (% sobre madera seca) en función del tiempo para 45 °C. Los puntos vacíos representan los datos experimentales obtenidos usando NaCl y NaOH y los llenos usando sólo NaOH. Las líneas corresponden a los valores predichos por el modelo; discontinuas: sólo NaOH; llenas: NaCl y NaOH.

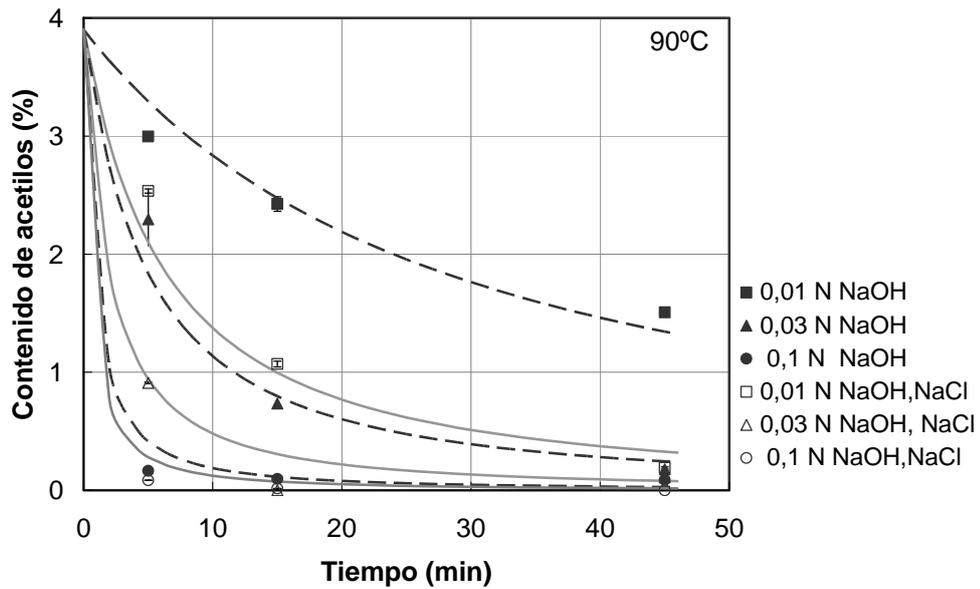


Figura 3.18. Contenido de grupos acetilos (% sobre madera seca) en función del tiempo para 90 °C. Los puntos vacíos representan los datos experimentales obtenidos usando NaCl y NaOH y los llenos usando sólo NaOH. Las líneas corresponden a los valores predichos por el modelo; discontinuas: sólo NaOH; llenas: NaCl y NaOH.

En la **Figura 3.19** se puede observar la superficie de respuesta que se obtiene con este último ajuste para una concentración de hidróxido de sodio 0,05 M en ausencia de otro electrolito.

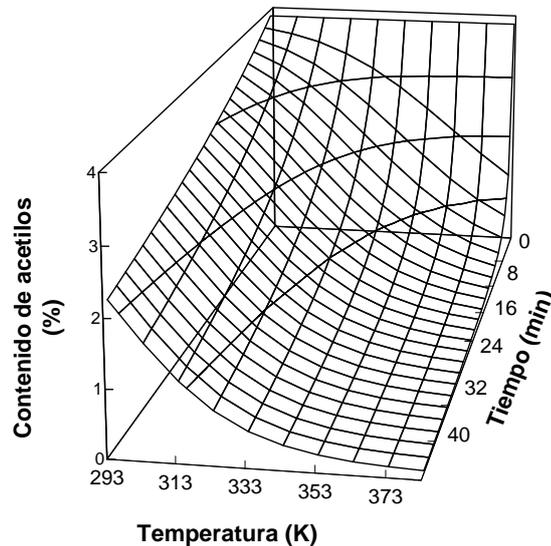


Figura 3.19. Superficie de respuesta del modelo de ajuste cinético para una concentración de NaOH de 0,05 M, sin presencia de cloruros.

La **Figura 3.20** grafica la superficie de respuesta que se obtiene con este ajuste para una temperatura de 45 °C y una concentración de sodio total de 0,1 M en función del tiempo y de la concentración de hidróxido de sodio.

Las figuras anteriores muestran que la reacción es relativamente rápida. La deacetilación se completa rápidamente a 90 °C, aún a bajas concentraciones de álcali. Existe un claro efecto de la concentración alcalina y de la presencia de otros iones en el medio para el rango de temperaturas considerado.

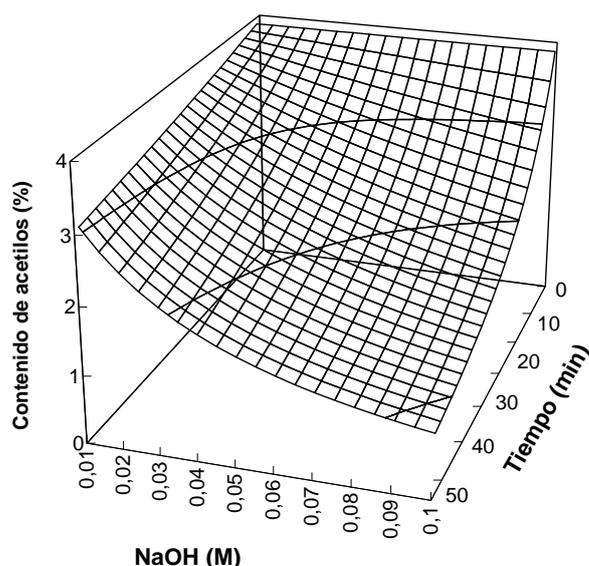


Figura 3.20. Superficie de respuesta del modelo de ajuste cinético para 45 °C y concentración total de Na^+ de 0,1 M.

3.4. CONCLUSIONES PARCIALES: PARTE “A”

Una expresión cinética de ley de potencia simple permitió ajustar satisfactoriamente los valores experimentales obtenidos para madera de eucalipto. Los valores de las constantes encontrados para esta madera son similares a los encontrados por Zanuttini y Marzocchi (1997) para madera de álamo.

Las expresiones encontradas para las dos series de experiencias muestran un ajuste satisfactorio de los datos experimentales. Se observó que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción es más importante que el de la concentración dentro del rango de trabajo investigado. Se observó además que la fuerza iónica tiene un efecto significativo sobre la velocidad de la reacción.

En la presente tesis se pretende modelar el fenómeno de impregnación. Teniendo en cuenta que en este medio existen otros iones además de los aportados por el NaOH, la

expresión cinética que considera la concentración de sodio (como fuerza iónica del medio) será de mucha utilidad para tal fin.

La impregnación se lleva a cabo a temperaturas mayores a 90 °C. Por lo tanto será necesario extrapolar la ecuación hallada a mayores temperaturas. Este hecho determinó que se seleccione la expresión que mejor ajusta los datos obtenidos a altas temperaturas.

Parte “B”: Grupos ácidos

3.5. INTRODUCCIÓN

Existen diferentes tipos de grupos ionizables en medio alcalino en los constituyentes poliméricos (hemicelulosas, lignina y celulosa) de la madera nativa: grupos carboxílicos, hidroxilos fenólicos, grupos alcohólicos y hemiacetálicos.

Los más importantes son los grupos carboxílicos que, en su mayoría, provienen de los ácidos 4-O-metilglucurónicos de los xilanos; además aportes menores pueden provenir también de las pectinas, de la lignina y de los ácidos grasos y resínicos.

Como se describió en el **Capítulo 2** las maderas de latifoliadas contienen entre un 20 y 30 % de xilanos (glucoronoxilanos), los cuales poseen un grupo ácido glucurónico cada diez unidades de xilosa.

Buchert y col. (1995) y Sjöström (1989) mostraron que una parte de los grupos ácidos de la madera está localizada principalmente en regiones de la pared celular, donde la difusión de los iones está restringida o los grupos ácidos están bloqueados al intercambio iónico debido a que se encuentran en forma de ésteres o lactonas.

La presencia de estos grupos es importante para el análisis de la impregnación ya que, si se encuentran en forma de ésteres o lactonas, su hidrólisis implica un consumo de álcali que debe tenerse en cuenta. Por otro lado, debe considerarse su aporte al balance iónico total. Por esta razón se determinó la cantidad de grupos ácidos ionizados en la madera nativa de eucalipto y los grupos ácidos totales presentes luego de un tratamiento alcalino bajo condiciones que intentaron preservar las hemicelulosas.

Para la determinación de grupos ácidos se puede utilizar el método propuesto por Katz y col. (1984). El mismo consiste en la conversión de los grupos ácidos a su forma ácida y la titulación conductimétrica de estos últimos con NaOH en presencia de NaCl 0,001 M. El punto de intersección de la meseta de intercambio con la recta ascendente correspondiente al exceso de álcali corresponde al punto de equivalencia de la titulación.

Lloyd y Horne (1993) propusieron el uso de NaHCO_3 en reemplazo del NaOH ya que evita la cuantificación errónea de los grupos fenólicos de la lignina como grupos ácidos. Al utilizar NaOH como titulante, la solución alcanza un pH cercano a 11,0 cerca del punto de equivalencia. A ese pH los grupos fenólicos de la lignina se ionizan parcialmente y, por lo

tanto, son cuantificados conjuntamente con los grupos ácidos carboxílicos. Se entiende aquí que esta contribución es de menor importancia pero para el estudio de la impregnación tiene interés conocer la totalidad de los grupos ionizables, por lo que se utilizó el método propuesto por Katz y col. (1984), que utiliza NaOH como titulante.

3.6. MATERIALES Y MÉTODOS

La determinación del contenido de grupos ácidos de la madera de eucalipto se realizó sobre tres muestras: madera cruda y madera tratada durante dos tiempos diferentes. De esta forma se pretende determinar el contenido de grupos ácidos ionizados e ionizables.

3.6.1. Materia prima

Se utilizó la misma madera de eucalipto que en la parte “A” de este capítulo. Primeramente se procedió a la molienda de la madera mediante un molino de laboratorio tipo Willey con malla 20 en la descarga. Luego se la clasificó mediante un conjunto de tamices, seleccionando la fracción retenida en malla 60 para efectuar las experiencias.

3.6.2. Tratamiento alcalino

Para evitar la disolución de polisacáridos solubles en agua como las hemicelulosas (componente que contiene los grupos ácidos), se utilizó una fase alcohólica al 80 %, tal como en el trabajo sobre análisis de grupos ácidos de Sjöström y col. (1965). Se termostató la solución de 80% v/v de etanol en agua y pH 12,5 a 45 °C. Se agregó la madera molida y dejó transcurrir el tiempo correspondiente manteniendo las condiciones mediante agitación en un vaso cerrado con purga constante de N₂. Cumplido el tiempo de tratamiento, se neutralizó la solución con HCl 1 M cuantificando el HCl agregado, se filtró la muestra de madera, se lavó con 500 ml de agua destilada y se pesó. Se obtuvo un rendimiento de 86 % para ambos tratamientos (15 y 45 min).

La **Tabla 3.7** muestra las condiciones experimentales de los tratamientos realizados a la madera original.

Tabla 3.7: Condiciones experimentales para el tratamiento

Solución etanol / agua (% v/v)	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	Consistencia (g madera.(L solución) ⁻¹)
80	12,5	45	15- 45	8 / 2,5

3.6.3. Cuantificación de grupos ácidos mediante Titulación Conductimétrica

Se pesaron aproximadamente 3 g de muestra secada al aire. Esta muestra se trató dos veces con HCl 0,1 M durante 45 min cada vez. El objetivo de este tratamiento es convertir los grupos ácidos a su forma ácida. Luego se lavó con agua deionizada hasta ausencia de cloruros (conductividad menor a 5 $\mu\text{S cm}^{-1}$), y se filtró.

Se dispersó la madera en un vaso cerrado conteniendo 450 ml de NaCl 0,001 M en agua deionizada (conductividad aproximada 110 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Al agregar la madera aumenta la conductividad de la solución debido al intercambio que se produce entre una fracción de los protones presentes en los ácidos carboxílicos de la madera y los iones sodio de la solución. Este efecto se hace notorio debido a la mayor conductividad de los protones respecto a los iones sodio.

Se realizó la titulación conductimétrica mediante el agregado de NaOH 0,1 M con agitación magnética constante de la suspensión en un vaso cerrado con purga de N_2 . Para ello se procedió al agregado de 0,5 ml de NaOH desde microbureta cada 5 minutos para que se establezca el equilibrio entre las lecturas de conductividad, tomadas mediante un conductímetro de laboratorio WTW inoLab Cond 730 (**Figura 3.20**). Este último permite medir simultáneamente la temperatura. Las titulaciones se realizaron por duplicado.

Una vez finalizada la titulación, se filtró la pulpa en filtro de vidrio poroso N°2, y se determinó finalmente el peso seco de la pulpa.

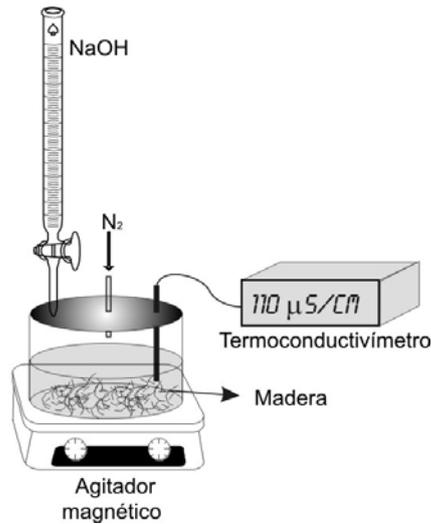


Figura 3.21. Dispositivo utilizado para la titulación conductimétrica. Bajo continua agitación se agrega cada 5 minutos 0,5 ml del titulante previa lectura de la conductividad.

Para calcular el punto de equivalencia se graficó la conductividad medida en función del volumen de NaOH agregado (en ml). El punto de equivalencia coincide con el punto de intersección entre la recta ascendente y la horizontal (**Figura 3.22**).

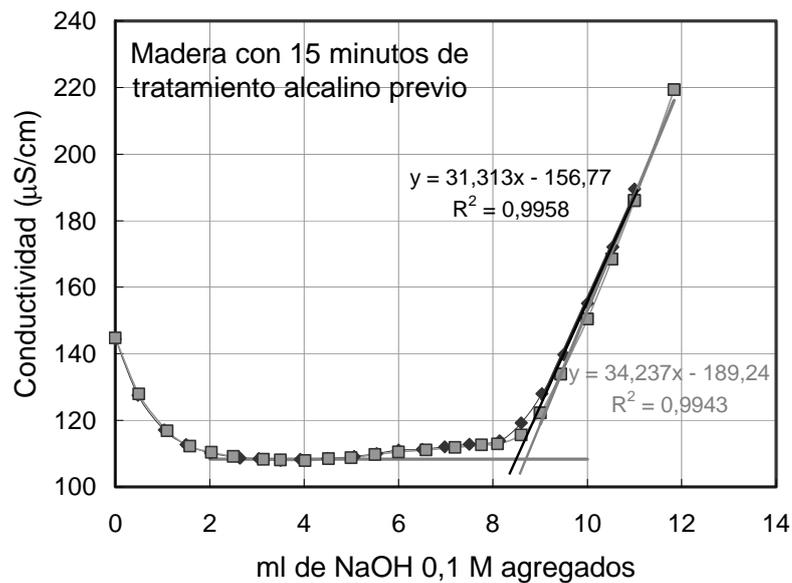


Figura 3.22. Curvas de titulación conductimétrica obtenidas para la madera tratada durante 15 minutos (original y réplica). La intersección de las líneas corresponde a los ml de titulante utilizados para neutralizar los grupos ácidos carboxílicos.

Para el cálculo del contenido de grupos ácidos se dividen los mililitros de NaOH correspondiente al punto de equivalencia por el peso de la muestra titulada y se multiplica por la concentración del titulante.

3.7. RESULTADOS

La **Tabla 3.8** muestra el contenido de grupos ácidos para la madera original y para las maderas con tratamiento alcalino.

Tabla 3.8. Contenido de grupos ácidos para las maderas analizadas.

Muestra	Contenido de grupos ácidos (meq.Kg ⁻¹ de madera seca)	Rango del error relativo (%)
Madera cruda	82,5	0,3
Madera tratada durante 15 minutos	280,6	2,2
Madera tratada durante 45 minutos	270,6	3,4

El valor levemente inferior para el caso de la madera tratada durante 45 min puede atribuirse a una disolución de material hemicelulósico.

3.8. CONCLUSIONES PARCIALES: PARTE “B”

El contenido de grupos ácidos de la madera original es el de grupos ácidos que se encuentran originalmente accesibles y en forma ionizada. Mediante el tratamiento alcalino, en condiciones que minimicen la pérdida de las cadenas de hemicelulosa, la capacidad de intercambio se eleva notoriamente a un nivel que puede considerarse como el contenido de grupos ácidos totales. Por lo tanto, los valores adoptados para el modelado del fenómeno de la impregnación son:

Grupos ácidos ionizados: 82,5 meq.Kg⁻¹ de madera seca.

Grupos ácidos en forma de ésteres y lactonas: 198,1 meq.Kg⁻¹ de madera seca.

Grupos ácidos totales: 280,6 meq.Kg⁻¹ de madera seca.

Anexo

A.1. SERIE DE EXPERIENCIAS O DISEÑO “A” (SIN CLORURO DE SODIO)

Los datos experimentales se ajustaron con la **Ecuación 3.6**, donde: $C^0_{Acetilo} = 3,9$ (%).

La **Tabla A.3.1** muestra los valores estimados, el error estándar y el intervalo de confianza (95 %) de todos los parámetros. La **Tabla A.3.2** muestra el análisis de varianza del modelo.

Tabla A.3.1. Resultados de la estimación de los parámetros.

Parámetro	Valor Estimado	Asintótica	Asintótica 95,0 % Intervalos de Confianza	
		Error Estándar	Inferior	Superior
n	1,794	0,186	-1,179	-0,409099
m	1,505	0,0531	1,395	1,61492
A	5761670	$3,1 \cdot 10^{-8}$	5761670	5761670
E/R	4742,67	$6,81 \cdot 10^{-4}$	4742,67	4742,67

Tabla A.3.2. Análisis de varianza del modelo propuesto.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio
Modelo	168,695	4	42,1738
Residuos	1,18758	23	0,0516339
Total	169,883	27	
Total (Corr.)	43,7045	26	

$R^2 = 97,3 \%$ $R^2_{ajustado\ al\ g.l} = 96,9 \%$
 Error estándar de la est. = 0,23 Error absoluto de la media = 0,17

Para analizar si los residuos generados por el modelo propuesto son independientes se determinaron, utilizando los residuos estudentizados, los estadísticos chi-cuadrado de bondad de ajuste (“p” = 0,14) y W de Shapiro-Wilks (“p” = 0,23), mostrando que no se puede rechazar la hipótesis de que los residuos proceden de una distribución normal con un nivel de confianza de al menos el 90%. Los estadísticos: Chi-cuadrado (3 grados de libertad) (“p” = 0,19), Kolmogorov-Smirnov D (“p”>=0,1) y Watson U² (“p”=0,25) muestran que no se puede rechazar la hipótesis de que los residuos proceden de una distribución normal con un nivel de confianza de al menos 90%. La gráfica de los residuos en función del contenido de acetilos no mostró ninguna tendencia.

A.2. SERIE DE EXPERIENCIAS O DISEÑO “B” (CON CLORURO DE SODIO)

A.2.1. Efecto de la presencia de otro ión diferente a los aportados por el NaOH

La **Tabla A.3.3** muestra los resultados del análisis de varianza multifactorial realizado sobre el contenido de acetilos para el diseño B.

Tabla A.3.3. Análisis de la varianza para acetilos

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Coefficiente F	Valor de p
Na	3,703	3	1,234	7,13	0,0008
NaOH	4,965	2	2,482	14,34	0,0000
Temperatura	37,783	2	18,891	109,13	0,0000
Tiempo	11,146	2	5,573	32,19	0,0000
Residuos	5,539	32	0,173		
Total	72,451	41			

Los valores de **p** comprueban la importancia estadística de cada uno de los factores. Dado que 4 valores de **p** son inferiores a 0,05, estos factores tienen efecto estadísticamente significativo en acetilos para un 95,0%.

A.2.2. Resultados de la estimación

Los datos experimentales se ajustaron con la **ecuación 3.12**, donde

$$C_{Acetilos}^0 = 3,9 (\%)$$

La **Tabla A.3.4** muestra los valores estimados, el error estándar y el intervalo de confianza (95 %) de todos los parámetros. La **Tabla A.3.5** muestra el análisis de varianza del modelo.

Tabla A.3.4. Resultados de la estimación de los parámetros.

Parámetro	Valor Estimado	Asintótica	Asintótica 95,0% Intervalos de Confianza	
		Error Estándar	Inferior	Superior
m	1,004	0,043	0,916	1,091
p	0,491	0,047	0,394	0,587
n	1,735	0,123	-0,986	-0,484
A	9778920	$1,8 \cdot 10^{-8}$	9778920	9778920
E/R	4913,85	0,00074	4913,85	4913,85

Tabla A.3.5. Análisis de varianza del modelo propuesto.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio
Modelo	222,219	5	44,4439
Residuos	1,64456	37	0,0444476
Total	223,864	42	
Total (Corr.)	72,4513	41	

$R^2 = 97,7 \%$

$R^2_{\text{ajustado al g.l}} = 97,5 \%$

Error estándar de la est. = 0,21

Error absoluto de la media = 0,16

Para analizar si los residuos generados por el modelo propuesto son independientes se determinaron, utilizando los residuos estudentizados, los estadísticos chi-cuadrado de bondad de ajuste ("**p**" = **0,52**) y W de Shapiro-Wilks ("**p**" = **0,13**), mostrando que no se puede rechazar la hipótesis de que los residuos proceden de una distribución normal con un nivel de confianza de al menos el 90%. Los estadísticos: Chi-cuadrado ("**p**" = **0,45**), Kolmogorov-Smirnov D ("**p**">=**0,1**) y Watson U^2 ("**p**"=**0,48**) muestran que no se puede rechazar la hipótesis de que los residuos proceden de una distribución normal con un nivel de confianza de al menos 90%. La gráfica de los residuos en función del contenido de acetilos no mostró ninguna tendencia.

3.9. BIBLIOGRAFÍA:

Buchert, J., Teleman, A., Carlsson, G., Tenkanen, M., Iain, J., Harjunpää, V. (1995). *"Effects of pulping and bleaching on the surface composition of kraft pulps"*. The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland: 567.

Katz, S., Beatson, R. P., Scallan, A. M (1984). *"The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulp"*. Svensk Papperstidning. 87 (6): 48-53.

Lloyd, J. A. y Horne, C. W. (1993). *"The determination of fiber charge and acidic groups OF radiata pine pulp"*. Nordic Pulp Paper Res. J. 8 (1): 48-57.

Sjöström, E. (1989). *"The origin of charge on cellulosic fibers"*. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 4 (2): 90-93.

Sjöström, E., Hanglund, P. (1961). *"Studies of factors affecting the determination of carboxyl groups in cellulose."* Svensk Papperstidn. 6-1 (11): 438-446.

Sjöström, E., Janson, J., Haglund, P.; Enström, B. (1965). *"The acidic group in wood and pulp as measured by ion exchange"*. Journal of Polymer Science. Part C, 11: 221-241.

Solár, R., Kacik, F., Melcer, Y.(1987). *"Simple semimicro method for the determination of O-acetyl groups in wood and related materials,"* Nordic Pulp Paper Research Journal, 2 (4): 139-141.

Sumi, Y., Hale, R. D., Meyer, J. A., Leopold, A. B., Ranby, B. G. (1964). *"Accessibility of wood and wood carbohydrates measured with tritiated water"*. Tappi Journal. 47 (10): 621-624.

Zanuttini, M., Marzocchi, V.(1997). *"Kinetics of alkaline deacetylation of poplar wood"*. Holzforschung, 51 (3): 251-256.

Zanuttini, M., Marzocchi, V., Citroni, M. (1999). *"Alkaline treatment of poplar wood"*. Holz als Roh-und werkstoff, 57: 185-190.

Zanuttini, M., Marzocchi, V., Citroni, M., Mocchiutti, P. (2003). *"Alkali Impregnation of Hardwoods. Part I. Moderate treatment of Poplar Wood"*. Journal of Pulp and Paper Science, 29 (9): 3131-317.

Difusión

En este capítulo se discuten las alternativas posibles para la determinación del coeficiente de difusión efectivo del hidróxido de sodio en madera. Se determina experimentalmente el coeficiente utilizando uno de estos métodos.

Se propone un procedimiento para expresar la funcionalidad de la difusión en la madera mediante valores de coeficientes de difusión en solución.

Para el hidróxido y acetato de sodio se derivan expresiones de los coeficientes de difusión en el medio líquido en función de la temperatura. En el caso del hidróxido de sodio se considera además el efecto de la concentración. Para este análisis teórico se utilizan datos bibliográficos.

Finalmente se derivan expresiones de actividad y de coeficiente de difusión de iones en solución.

4.1. ASPECTOS GENERALES

En los pulpados químicos, las reacciones principales del pulpado ocurren en fase heterogénea, ya que se producen entre la madera (fase sólida) y el reactivo de digestión (fase líquida). Se deben lograr perfiles de concentración de reactivo y temperatura adecuados en cada astilla para asegurar que la reacción ocurra lo más uniformemente posible. Por un lado, aunque la concentración de reactivo sea la adecuada, se obtiene una baja velocidad de delignificación si no se alcanza el nivel térmico suficiente. Por otro lado, y peor aún, la escasez de reactivo a temperaturas de delignificación da lugar a reacciones indeseables de condensación de la lignina y de hidrólisis de los hidratos de carbono. De esta manera queda de manifiesto la importancia técnica de la problemática de la distribución de reactivos en la impregnación y, consecuentemente, su interés de investigación, ya que afecta la calidad y el costo de producción del pulpado.

Tradicionalmente se considera que la impregnación de la madera con líquidos y reactivos se produce por medio de dos mecanismos diferentes: penetración y difusión (Stone 1957; Stone y Green 1958; Akhtaruzzaman y Vírkola 1979; Jiménez y col. 1989; Sharareh y col. 1996). Cuando se pone en contacto madera seca con los licores de impregnación, inicialmente la penetración es el fenómeno controlante. En cambio, si se trata de madera nunca secada (fresca) o adecuadamente vaporada, el fenómeno que determina la velocidad de impregnación es la difusión. Una vez establecidas las vías líquidas en el interior de la madera, se inicia la difusión de los reactivos hacia el centro de la astilla, proceso que continúa hasta el final de la cocción.

En la penetración, el líquido se transporta a través de los capilares y de los conductos unidos de la madera mediante el gradiente de presión como fuerza impulsora. En este caso el movimiento tiene lugar en los elementos de conducción de la madera, es decir, vasos en las maderas de latifoliadas, e interior de las traqueidas en las maderas de coníferas. Evidentemente la penetración puede extenderse a otros huecos como los lúmenes de las fibras.

El agua que penetra en los capilares humecta las paredes. La velocidad de penetración en la dirección en la que no existen los elementos de conducción está controlada por el diámetro de los capilares (Stone y Green 1958) y es relativamente baja.

El segundo mecanismo de impregnación corresponde a la difusión de los iones solubles en el medio líquido. Este medio líquido es el que está presente naturalmente en la madera más el que ingresa por penetración. La fuerza impulsora de la difusión es el

gradiente de concentración de los iones, los que se mueven de la zona de mayor a la de menor concentración, tendiendo a igualarla (Stone y Green 1958).

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE DIFUSIÓN

La variabilidad de la madera constituye la principal dificultad para efectuar la caracterización de sus propiedades de difusión. No sólo influye el tipo de madera y su edad, la dirección de transporte considerada, su posición radial en el tronco (en principio diferencia entre albura y duramen), sino también diferencias dadas por el anillo de crecimiento y presencia de vasos y elementos parenquimáticos. Algunos autores afirman que, si bien existe una alta variabilidad en la permeabilidad de la madera entre distintas especies e incluso dentro del anillo anual de un mismo tronco, el coeficiente de difusión varía relativamente poco (Alfrey 1953; Fanz y col. 1975).

Se han propuesto las siguientes técnicas para estudiar la difusión de iones solubles dentro de la madera.

a) Celda de difusión: Se determina la velocidad de difusión de los iones a través de una lámina de madera de 2-3 mm de espesor, cuyas caras están en contacto con dos soluciones de diferente concentración. Esta técnica ha sido usada por Lönnberg y Robertsen (1992), Robertsen y Lönnberg (1991-a), Constanza y col. (2000) y Törqvist (2001, 2004). La técnica consiste en utilizar un reactor que posee dos cámaras conectadas por una pequeña abertura (2–3 cm de lado) en la que se coloca la madera en estudio, de manera que sólo es posible la difusión desde una cámara a la otra a través de la pieza de madera. Mediante el seguimiento de la conductividad se puede registrar la evolución de la concentración en la cámara de solución diluida. El sistema permite trabajar a alta temperatura.

b) Extracción de álcali desde madera cruda y/o parcialmente delignificada por un pulpado Kraft: En estos casos se determina un coeficiente de difusión por seguimiento de la salida de álcali global cuando la muestra impregnada se coloca en agua o solución alcalina diluida. Se registra el contenido global de sodio o hidróxido de sodio en la madera. Esta técnica fue usada inicialmente por McKibbins (1960) para madera parcialmente digerida. Talton y col. (1987) la aplicaron para madera digerida y cruda, y Jacobs-Young y col. (1998) a temperatura ambiente para madera sin tratar y pretratada enzimáticamente.

En principio los datos obtenidos mediante esta técnica no podrían ser aplicados para el análisis directo de la problemática de la entrada del álcali en la impregnación, ya que en el ingreso el álcali produce reacciones químicas importantes y modifica notoriamente la estructura de la madera, pudiendo cambiar las propiedades de transporte difusivo del material. En el caso de la extracción desde material impregnado, el proceso resulta un mecanismo de difusión simple, y se puede considerar la madera como un sólido inerte ya que las reacciones se han producido previamente durante la entrada de los reactivos o durante el pulpado. Sin embargo, esta información resulta útil para el análisis del efecto de la temperatura y puede utilizarse en un análisis simplificado del fenómeno.

c) Capilaridad efectiva para la difusión determinada por analogía eléctrica: Se analiza en forma indirecta el área de la sección transversal útil para el transporte iónico. En este caso se hace uso de la analogía entre el coeficiente de difusión y la conductividad eléctrica.

Se ha planteado también un concepto similar para otros materiales porosos de baja conductividad. Se definió el factor de formación para cualquier material sólido no conductor, saturado con una solución conductora, como la relación entre la conductividad eléctrica de la solución y la conductividad eléctrica del conjunto sólido saturado-solución (Snyder y Marchand 2001).

$$g = \frac{K_s}{K_c} \quad (4.1)$$

K_s : Conductividad de la solución (mho).

K_c : Conductividad del conjunto sólido saturado-solución (mho).

g : Factor de formación.

Este parámetro caracteriza la microestructura del sólido ya que la única diferencia entre ambas conductividades está dada por la resistencia que ofrece el sólido al paso de la corriente.

La conductividad de la solución se puede expresar como:

$$K = |z| \cdot c \cdot F \cdot u \quad (4.2)$$

u : Movilidad electroquímica ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

c : Concentración (eq.L⁻¹).

z : Valencia.

F : Constante de Faraday (96,49 C.eq⁻¹).

C : Coulomb

Por otra parte, la movilidad iónica está relacionada con el coeficiente de difusión a través de la ecuación de Einstein, que sólo es válida para soluciones diluidas.

$$z \cdot F \cdot D = R \cdot T \cdot u \quad (4.3)$$

R : Constante de los gases (1,987 cal.K⁻¹.mol⁻¹).

D : Coeficiente de difusión (cm².s⁻¹).

Las expresiones (4.2) y (4.3) muestran que tanto el coeficiente de difusión como el la conductividad son proporcionales a la movilidad iónica. De esta manera, el factor de formación puede determinarse como la relación de conductividades, ya que reemplazando (4.2) y (4.3) en (4.1) se obtiene:

$$g = \frac{K_s}{K_c} = \frac{D_s}{D_c} \quad (4.4)$$

Esta relación se mantiene aún a altas concentraciones debido a que la ecuación de Einstein computa un error que afecta a ambos coeficientes de difusión en la ecuación (4.4), cancelándose mutuamente (Snyder y Marchand 2001).

Para estudiar a la madera como un material poroso, Stone (1957) definió la capilaridad efectiva (ECCSA: *Effective Capillary Cross Sectional Area* – Área Transversal de Capilaridad Efectiva) como la relación entre la conductividad eléctrica del conjunto madera impregnada-solución y la conductividad eléctrica de la misma solución medida con el mismo dispositivo.

En esta definición se advierte que la capilaridad efectiva definida por Stone (1957) para madera es la inversa del factor de formación mencionado anteriormente.

En la bibliografía se puede encontrar numerosa información acerca de los coeficientes de difusión en solución. A partir de éstos y de la capilaridad efectiva se puede determinar el coeficiente de difusión en el conjunto sólido-solución. En el punto 4 de este capítulo se

analiza la funcionalidad de los coeficientes de difusión en medio líquido con la concentración y la temperatura. Se recurre para eso a consideraciones teóricas y datos de la bibliografía.

En el capítulo siguiente se discuten dos métodos para determinación de la capilaridad efectiva y se proporcionan valores determinados para diferentes condiciones.

4.2.1. Efecto de las diferentes variables sobre la difusión en madera

4.2.1.1. Dependencia con la temperatura

Varios autores han analizado la dependencia del coeficiente de difusión en la madera (efectivo) con la temperatura. McKibbins (1960) y Talton y Cornell (1987) aplicaron el método de extracción de álcali. Robertsen y Lönnberg (1991-b) emplearon el método de la celda de difusión y Kazi y col. (1997) determinaron el perfil producido por la impregnación y analizaron el mismo considerando impregnación fickiana.

McKibbins (1960) consideró que el fenómeno de difusión sigue la segunda ley de Fick y que el coeficiente de difusión efectivo sólo es función de la temperatura. Para determinar la concentración de sodio remanente en la madera utilizó espectroscopia de emisión. Por su parte, el autor verificó la validez para madera de abeto de la expresión habitualmente aplicada para difusión en medios líquidos:

$$D = A_1 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp^{-E_1 / RT} \quad (4.5)$$

D : Coeficiente de difusión efectivo ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

T : Temperatura absoluta (K).

R : Constante de los gases ($(1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$)

La **Tabla 4.1** muestra los valores de las constantes A y E obtenidas para difusión en las direcciones transversal y longitudinal para madera de abeto.

Tabla 4.1. Constantes A y E obtenidas por McKibbins (1960).

Sentido	A_1 (cm².s⁻¹.K^{-1/2})	E_1 (cal.mol⁻¹)
Transversal	0,000564	4870
Longitudinal; espesor 0,125 pulgadas	0,00892	6170
Longitudinal; espesor 0,25 pulgadas	0,0202	6580

Talton y Cornell (1987) obtuvieron la siguiente expresión para la dirección radial para madera cruda de pino de 31 años:

$$D = A_2 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp^{-E_2/RT} \quad (4.6)$$

$$A_2 = 0,00136 \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1/2}\text{)}$$

$$E_2 = 5340 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}.$$

Por otro lado, encontraron la siguiente expresión al considerar el efecto del nivel de delignificación, medido por el rendimiento de digestión:

$$D = [B_3 - C_3 \cdot (\eta)] \cdot \sqrt{T} \cdot \exp^{-E_3/RT} \quad (4.7)$$

$$B_3 = 0,0124 \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1/2}\text{)}$$

$$C_3 = 0,000112 \text{ (cm}^2\cdot\text{(s.\%)}^{-1}\cdot\text{K}^{-1/2}\text{)}$$

$$\eta : \text{Rendimiento de digestión (\%)}$$

$$E_3 = 5340 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}.$$

Utilizando el método de la celda de difusión, suponiendo que es válida la ley de Fick y que el coeficiente de difusión es sólo función de la temperatura, Robertsen y Lönnberg (1991-b) ajustaron sus datos para madera cruda de abeto de 60 años en dirección radial según las siguientes expresiones:

$$D = F_4 \cdot \exp^{-E_4/RT} \quad (4.8)$$

$$F_4 = 0,0948 \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$E_4 = 6047 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}$$

$$D = A_5 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp^{-E_5/RT} \quad (4.9)$$

$$A_5 = 0,00302 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2}\text{)}$$

$$E_5 = 5665 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)}$$

Kazi y col. (1997) obtuvieron la siguiente expresión mediante (a) la determinación de los perfiles de concentración de sodio por sonda EDAX en SEM en madera de abeto de 40 años tratada, (b) la suposición de geometría cilíndrica, (c) la validez de la segunda ley de Fick sin reacción química ni hinchamiento, (d) la hipótesis que la difusión radial y tangencial son independientes de la posición y del pH y sólo dependientes de la presión, temperatura y naturaleza de la madera a impregnar:

$$D = A_6 \cdot \sqrt{T} \cdot P^m \cdot \exp^{-E_6/RT} \quad (4.10)$$

P : Presión adimensionalizada (Presión absoluta / Presión atmosférica).

La **Tabla 4.2** lista los valores de las constantes A_6 , m y E_6 para las dos direcciones de difusión analizadas.

Tabla 4.2. Constantes A_6 , m y E_6 obtenidas por Kazi y col. (1997).			
Sentido	A_6 (cm²·s⁻¹·K^{-1/2})	m	E_6 (cal.mol⁻¹)
Radial	2,70.10 ⁻⁷	0,38	669,3
Axial	113,3.10 ⁻⁷	0,54	764,9

La **Tabla 4.3** compara los datos obtenidos por estos autores para la expresión general:

$$D = A \cdot \sqrt{T} \cdot P^m \exp^{-E/RT} \quad (4.11)$$

Tabla 4.3. Comparación de resultados.

Autores	Sentido	Madera	A (cm².s⁻¹.K^{-1/2})	m	E /R (K)
Kazi y col.	Radial	Abeto	2,70.10 ⁻⁷	0,38	338,7
Talton y Cornell	Radial	Pino	1,36.10 ⁻³	0	2687
Robertsen y Lönnberg	Radial	Abeto	* 3,02.10 ⁻³	0	2850
McKibbins	Transversal	Abeto	5,64.10 ⁻⁴	0	2450

* Este valor corresponde a un rendimiento de 84 % en la expresión (4.7) del coeficiente de difusión en función del rendimiento de digestión.

Se puede observar que los resultados obtenidos por Talton y Cornell (1987) son similares a los obtenidos por Robertsen y Lönnberg (1991-b). Sin embargo, estos valores difieren ampliamente de los obtenidos Kazi y col (1991).

Las diferencias que se muestran en la **Tabla 4.3** se pueden explicar si se tiene en cuenta que Talton y Cornell (1987) analizan la salida del álcali, mientras que Kazi y col (1991) estudian la impregnación con álcali. Las energías de activación de la salida pueden ser diferentes a las del ingreso. Además durante la impregnación ocurren reacciones que no suceden durante la salida.

Todos estos autores consideran que el coeficiente de difusión efectivo es independiente de la concentración del reactivo y que no existe reacción química. Como ya se ha mencionado anteriormente, ambas simplificaciones son cuestionables para el caso del ingreso del reactivo. Además, Kazi y col. (1991) determinan la concentración de sodio, lo que no implica necesariamente concentración de hidroxilos, ya que pueden encontrarse presentes otros iones negativos que han sido generados por el ataque alcalino y que pueden encontrarse acompañados de un ión sodio.

4.2.1.2. Efecto de la solución de impregnación

Utilizando la celda de difusión a temperaturas entre 27 y 127 °C, Robertsen y Lönnberg (1991-b) y Lönnberg y Robertsen (1992) encontraron que no existe una variación considerable del coeficiente de difusión en el rango de concentración de NaOH entre 0,5 y 2 mol.L⁻¹.

Stone (1957) determinó que el pH no influye significativamente sobre la capilaridad efectiva en la dirección longitudinal a temperatura ambiente. Sin embargo, tanto la capilaridad

efectiva tangencial como radial crecen bruscamente cuando el pH supera el valor 12,5. El autor atribuye este incremento de la difusión al hinchamiento alcalino.

Además de álcali, el reactivo kraft incluye otros iones como sulfuro y sulfhidrato de sodio y, en ciertos casos, carbonato de sodio. Éstos han sido tenidos en cuenta en algunos trabajos específicos. Tornqvist y col. (2004) estudiaron la influencia del ión HS^- en la difusión en madera de pino, abedul y abeto, manteniendo la concentración de OH^- fija en 1 mol.L^{-1} y el pH en 13,8 aproximadamente. Sus resultados sugieren que el contenido de HS^- aumenta la eficacia de la impregnación en las fibras, al menos a temperatura ambiente. Por su parte, Walkush y Gustafson (2002) determinaron que más cantidad de licor verde -que contiene carbonato y sulfuro de sodio- en el frente del digestor continuo mejora la impregnación, requiriendo menos lavado y proporcionando un pulpado más homogéneo en relación al uso de licor blanco.

El presente análisis sólo estudia el efecto alcalino, considerando como iones libres sólo al hidroxilo, sodio y acetato. No obstante, esta tesis brindará herramientas útiles para el análisis del fenómeno de la impregnación con licores más complejos.

4.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO UTILIZANDO UNA CELDA DE DIFUSIÓN.

4.3.1. Materiales y métodos

4.3.1.1. Materia prima

Se utilizó madera fresca de álamo de 7 años de edad provista por Papel Prensa S.A. Para realizar las determinaciones en la dirección tangencial, se prepararon láminas cuadradas de 3 cm de lado y 3 mm de espesor cortadas en la dirección radial. Estas láminas fueron impregnadas mediante vacío (según se explicó en el capítulo anterior) y luego se montaron sobre un marco de acrílico adheridas por sus bordes. Dicho marco se colocó luego en el reactor donde se realizaron las determinaciones.

Una serie de experiencias se condujo con láminas tratadas con álcali. Para obtenerlas se impregnaron láminas con 25 g.L^{-1} de NaOH mediante ciclos de vacío. Luego se las precalentó en un horno a microondas durante 5 segundos y se las colocó inmediatamente en una solución de 2 g.L^{-1} de NaOH a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndolas a esa temperatura durante 30 min. Transcurrido ese tiempo, se colocaron en agua destilada para su lavado. Para facilitar la eliminación del NaOH contenido en las láminas, posteriormente se agregó al agua de

lavado HCl 0,0025M hasta pH 6 y se continuó con los lavados sucesivos hasta conductividad constante.

4.3.1.2. Metodología

Se utilizó el método propuesto por Robertsen y Lonngberg (1991-a), Lonngberg y Robertsen (1992), Constanza y col. (2000, 2001, 2002, 2004) y Törqvist y col. (2001, 2004). El mismo consiste en la utilización de una celda de difusión conformada por un reactor que posee una división interna que determina dos cámaras. Esta división posee una abertura que conecta ambas cámaras, en la que se coloca la muestra de madera a analizar. Cada cámara posee un agitador para homogeneizar la solución. El reactor posee una tapa para mantenerlo cerrado. La **Figura 4.1** muestra un esquema del reactor diseñado.

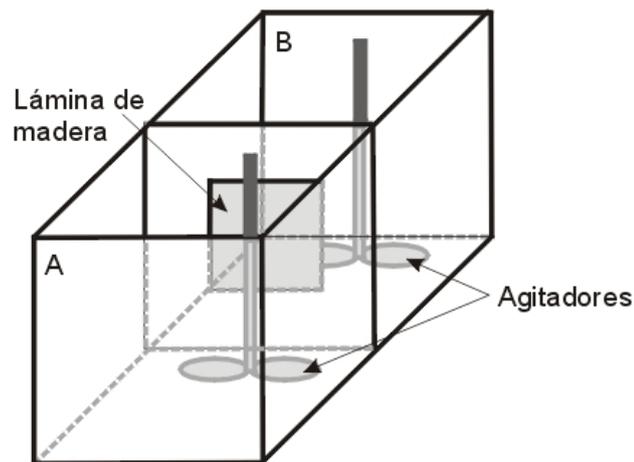


Figura 4.1. Esquema de la celda de difusión con dos cámaras conectadas por una abertura donde se coloca la lámina de madera por la que difundirá la especie de interés.

En una cámara se coloca la solución concentrada de iones y en la otra una solución más diluida o agua destilada, de manera que los iones atraviesen la madera impulsados por el gradiente de concentración. El volumen de cada cámara es 1,0 L.

4.3.1.3. Planteo matemático

En las determinaciones con NaOH, cuando éste comienza a entrar en la madera se producen reacciones. Transcurrido un tiempo suficiente para desprejar la acumulación y suponer que ya no existen reacciones químicas, se puede decir que la variación del número de moles en la cámara A es igual pero de signo contrario a la de B (todo lo que sale de A entra en B y viceversa).

$$\frac{d(n_i)_A}{dt} = - \frac{d(n_i)_B}{dt} \tag{4.12}$$

$(n_i)_A$: Moles de la especie i presente en A (mol).

$(n_i)_B$: Moles de la especie i presente en B (mol).

t : Tiempo (s).

La **Figura 4.2** muestra un esquema del perfil de concentraciones en la celda de difusión para un tiempo suficientemente largo como para considerar que no se produce acumulación ni reacción química.

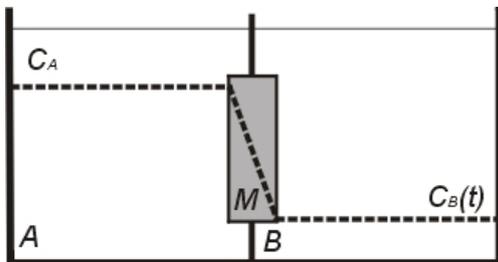


Figura 4.2. Esquema del perfil de concentraciones cuando no existe reacción química, para un determinado tiempo.

El número de moles se puede expresar como:

$$(n_i)_A = V \cdot (C_i)_A \tag{4.13}$$

$$(n_i)_B = V \cdot (C_i)_B \tag{4.14}$$

V : Volumen de la cámara, igual para A y B (mL).

$(C_i)_A$: Concentración de la especie i en la cámara A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$(C_i)_B$: Concentración de la especie i en la cámara B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Reemplazando (4.13) y (4.14) en (4.12) se obtiene:

$$\frac{d[V \cdot (C_i)_A]}{dt} = -\frac{d[V \cdot (C_i)_B]}{dt} \quad (4.15)$$

El volumen es constante e igual para las dos cámaras. Por lo tanto, integrando (4.15) entre las concentraciones iniciales $(C_i)_A^0$ y $(C_i)_B^0$ y las concentraciones dependiente del tiempo $(C_i)_A^t$ y $(C_i)_B^t$:

$$\int_{(C_i)_A^0}^{(C_i)_A^t} \frac{d(C_i)_A}{dt} = -\int_{(C_i)_B^0}^{(C_i)_B^t} \frac{d(C_i)_B}{dt} \quad (4.16)$$

$$(C_i)_A^t = (C_i)_A^0 + (C_i)_B^0 - (C_i)_B^t \quad (4.17)$$

Además, el flujo molar de la especie a través de la madera se puede expresar como:

$$N_i = \frac{1}{A} \cdot \frac{d(n_i)_A}{dt} = -D_i \cdot \nabla(C_i)_A \quad (4.18)$$

A : Área de la abertura que separa las dos cámaras y que contiene a la muestra de madera (cm^2).

D_i : Coeficiente de difusión efectivo de la especie de interés en la madera ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

En este caso el movimiento es en una sola dirección (x). Si se considera un espesor de lámina lo suficientemente pequeño o un coeficiente de difusión independiente de la concentración de hidróxido de sodio, se puede suponer un gradiente de concentración lineal:

$$\nabla C_i = \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\Delta C_i}{a} = \frac{(C_i)_B - (C_i)_A}{a} \quad (4.19)$$

a : espesor de la muestra de madera (cm).

Por lo tanto, el flujo de i que ingresa a la cámara B es:

$$\frac{V}{A} \cdot \frac{d(C_i)_B}{dt} = -D_i \cdot \frac{(C_i)_B - (C_i)_A}{a} \quad (4.20)$$

$$\frac{d(C_i)_B}{((C_i)_A^0 + (C_i)_B^0 - 2 \cdot (C_i)_B^t)} = D_i \cdot \frac{A \cdot a}{V} dt \quad (4.21)$$

Por lo que el coeficiente de difusión es:

$$D_i = \frac{d}{dt} \left[\ln \left((C_i)_A^0 + (C_i)_B^0 - 2 \cdot (C_i)_B^t \right) \right] \cdot \frac{V \cdot a}{A \cdot 2} \quad (4.22)$$

$$\frac{V \cdot a}{A} = \frac{1000 \text{ cm}^3 \cdot 0,3 \text{ cm}}{9 \text{ cm}^2} = 33,3 \text{ cm}^2 \quad (4.23)$$

Esta es la expresión utilizada para el cálculo del coeficiente de difusión. La única variable en el tiempo es la concentración de la solución en la cámara B (la más diluida), que se determinó midiendo la conductividad mediante un conductímetro de laboratorio.

4.3.1.4. Resultados

La **Tabla 4.4** muestra las condiciones experimentales y los valores del coeficiente de difusión obtenidos en cada caso. Las experiencias se realizaron por duplicado.

Tabla 4.4. Condiciones experimentales y valores de coeficiente de difusión efectivos obtenidos

Madera	Temperatura (°C)	Concentración inicial (mol.L ⁻¹)				Coeficiente de difusión (cm ² .s ⁻¹)	Desviación estándar
		Cámara A		Cámara B			
Álamo	25	NaCl	0,1	H ₂ O	0	1,24.10 ⁻⁶	1,37.10 ⁻⁷
Álamo tratado	25	NaCl	0,1	NaCl	0,01	9,16.10 ⁻⁶	1,66.10 ⁻⁶
Álamo	60	NaCl	0,5	NaCl	0,01	5,23.10 ⁻⁶	2,51.10 ⁻⁷
Álamo	25	NaOH	0,1	NaOH	0,01	3,60.10 ⁻⁶	1,16.10 ⁻⁶
Álamo	90	NaOH	0,1	NaOH	0,01	1,72.10 ⁻⁵	1,08.10 ⁻⁶

Estos resultados muestran el efecto de la temperatura tanto para un electrolito inerte cloruro de sodio como para el hidróxido de sodio. Muestran también el efecto del tratamiento alcalino para la difusión del cloruro de sodio.

Los valores de los coeficientes de difusión efectivos obtenidos para el NaOH se encuentran en el rango de los valores obtenidos por los diferentes autores citados, como se muestra en la **Tabla 4.5**. Sin embargo se debe recordar que se trata de maderas diferentes.

Tabla 4.5. Comparación de los coeficientes de difusión del NaOH ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Autores	Propios	Kazi y col.	Talton y Cornell	Robertsen y Lönnberg	McKibbins	Jacobs Young y col.
Maderas	Álamo	Abeto	Pino	Abeto	Abeto	Abedul
NaOH 25°C	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$6,66 \cdot 10^{-6}$
NaOH 90°C	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	-

El método resultó poco práctico debido a una serie de inconvenientes experimentales. El mayor inconveniente se debió a la posible rotura del sello entre la lámina y las cámaras que es muy difícil de detectar durante la experiencia. Otro inconveniente es que las experiencias resultaron excesivamente largas requiriendo en muchos casos más de 8 horas. Otra limitación del método es la dificultad de considerar el efecto de la concertación sobre el coeficiente. El intento de aplicar gradientes bajos de concentración entre las dos cámaras extendió las experiencias a tiempos poco prácticos.

4.4. ANÁLISIS DE LA DIFUSIÓN EN MEDIO LÍQUIDO

4.4.1. Coeficientes de difusión en medio líquido

4.4.1.1. Difusión de un electrolito en soluciones diluidas

Los coeficientes de difusión de electrolitos a dilución infinita pueden predecirse con precisión mediante la ecuación de Nernst-Haskell (Perry y col. 1989). La teoría a dilución infinita está bien estudiada y experimentalmente verificada.

$$D_0 = \frac{R}{F^2} \cdot T \cdot \left(\frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\Delta^0} \right) \cdot \left(\frac{|z_+| + |z_-|}{|z_+ \cdot z_-|} \right) = 8,93 \cdot 10^{-10} \cdot T \cdot \left(\frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\Delta^0} \right) \cdot \left(\frac{|z_+| + |z_-|}{|z_+ \cdot z_-|} \right) \quad (4.24)$$

D_0 : Coeficiente de difusión de la molécula ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

F : Constante de Faraday = 23068,1 (cal.V⁻¹.eq⁻¹)

R : Constante de los gases = 1,9872 (cal.K⁻¹.mol⁻¹)

λ_+^0 : Conductancia catiónica a dilución infinita (cm².Ω⁻¹.eq⁻¹).

λ_-^0 : Conductancia aniónica a dilución infinita (cm².Ω⁻¹.eq⁻¹).

$$\Delta^0 = (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \quad (4.25)$$

Δ^0 : Conductancia del electrolito a dilución infinita (Ω⁻¹.eq⁻¹).

z_+ : Valencia del catión.

z_- : Valencia del anión.

La **Tabla 4.6** muestra los valores de las conductancias a dilución infinita (conductancias equivalentes límites) para los iones de interés en solución acuosa a distintas temperaturas (Robinson y Stokes 1959).

Tabla 4.6. Conductancia equivalente límite de iones en agua (cm² Ω⁻¹ eq⁻¹) (Robinson y Stokes, 1959).

Temperatura (°C)	Na ⁺	OH ⁻	Acetato
0	26,5	105,0	20,1
5	30,3	-	-
15	39,7	165,9	-
18	42,8	175,8	35,0
25	50,1	199,1	40,9
35	61,5	233,0	-
45	73,7	267,2	-
55	86,8	301,4	-
100	145,0	450,0	-

La **Figura 4.3** muestra estos valores en función de la temperatura. Se puede observar una dependencia lineal.

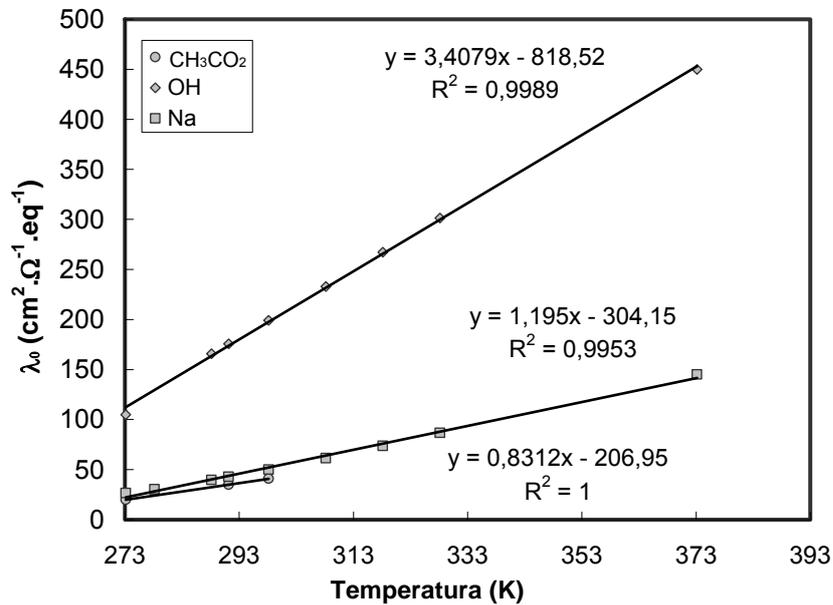


Figura 4.3. Correlación de la conductancia equivalente límite en función de la temperatura para cada electrolito.

Se obtienen las siguientes ecuaciones de regresión:

$$\lambda_{0^{-}}(\text{OH}^{-}) = 3,4079 \cdot T - 818,52 \quad [\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (4.26)$$

$$R^2 = 0,9989$$

$$\lambda_{0^{+}}(\text{Na}^{+}) = 1,195 \cdot T - 304,15 \quad [\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (4.27)$$

$$R^2 = 0,9953$$

$$\lambda_{0^{-}}(\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}) = 0,8312 \cdot T - 206,95 \quad [\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (4.28)$$

$$R^2 = 1,000$$

Por lo tanto, se puede calcular el coeficiente de difusión de NaOH y CH₃CO₂Na a dilución infinita utilizando la ecuación **(4.24)**.

$$D_0 = \frac{2R \cdot T}{F^2} \left(\frac{\lambda_{+}^0 \cdot \lambda_{-}^0}{\Delta^0} \right) = 1,78 \cdot 10^{-9} \cdot T \cdot \left(\frac{\lambda_{+}^0 \cdot \lambda_{-}^0}{\Delta^0} \right) \quad (4.29)$$

4.4.1.2. Difusión de un electrolito en soluciones concentradas

Para estimar el coeficiente de difusión se aplica el método propuesto por Robinson y Stokes (1959). Considérese un electrolito que proporciona v_+ cationes de valencia z_+ y v_- aniones de valencia z_- , la fuerza (F_i) que actúa sobre cada ión en función del gradiente de potencial químico (G_i) y el campo eléctrico de intensidad (E) es:

$$F_i = -\frac{1}{N} \cdot \frac{\delta \overline{G}_i}{\delta x} + z_i \cdot e \cdot E \quad (4.30)$$

Estas fuerzas actuando en los iones de movilidad (u_i) generan sobre ellos velocidades. La condición de electroneutralidad establece que el catión y el anión presentes deben moverse a la misma velocidad, por lo tanto:

$$v = u_+ \cdot \left(-\frac{1}{N} \cdot \frac{\delta \overline{G}_+}{\delta x} + z_+ \cdot e \cdot E \right) = u_- \cdot \left(-\frac{1}{N} \cdot \frac{\delta \overline{G}_-}{\delta x} + z_- \cdot e \cdot E \right) \quad (4.31)$$

Eliminando $e \cdot E$:

$$\frac{1}{z_+} \cdot \left(\frac{v}{u_+} + \frac{1}{N} \cdot \frac{\delta \overline{G}_+}{\delta x} \right) = e \cdot E = \frac{1}{z_-} \cdot \left(\frac{v}{u_-} + \frac{1}{N} \cdot \frac{\delta \overline{G}_-}{\delta x} \right) \quad (4.32)$$

La ecuación de electroneutralidad:

$$v_+ \cdot z_+ + v_- \cdot z_- = 0 \quad (4.33)$$

$$\overline{G}_\pm = v_- \cdot \overline{G}_- + v_+ \cdot \overline{G}_+ \quad (4.34)$$

$$v = \left(\frac{-1}{N} \cdot \frac{u_- \cdot u_+}{v_- \cdot u_- + v_+ \cdot u_+} \cdot \frac{\delta \overline{G}_\pm}{\delta x} \right) \quad (4.35)$$

El flujo del soluto es:

$$J = c \cdot v = \frac{-c}{N} \cdot \frac{u_- \cdot u_+}{v_- \cdot u_- + v_+ \cdot u_+} \cdot \frac{\delta \overline{G}_\pm}{\delta c} \cdot \frac{\delta c}{\delta x} = -D \cdot \frac{\delta c}{\delta x} \quad (4.36)$$

Por lo tanto la expresión del coeficiente de difusión resulta:

$$D = \frac{u_- \cdot u_+}{v_- \cdot u_- + v_+ \cdot u_+} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{\delta \overline{G}_\pm}{\delta \ln c} \quad (4.37)$$

De la definición del coeficiente de actividad media molar se tiene que:

$$\frac{\delta \overline{G}_{\pm}}{\delta \ln c} = R \cdot T \cdot (v_{-} + v_{+}) \cdot \left(1 + \frac{\delta \ln \gamma_{\pm}}{\delta \ln c} \right) \quad (4.38)$$

En base a diferentes datos biográficos Samson y col (1999) afirmaron que cuando la concentración de la solución aumenta, el coeficiente de actividad decrece rápidamente alejándose del valor a dilución infinita, hasta llegar a un mínimo. A partir de este valor cuando la concentración crece, el coeficiente de actividad crece y puede estabilizarse en un valor mayor que el de dilución infinita.

La movilidad se puede expresar como:

$$u_i = \frac{\lambda_i}{|z_i| \cdot F_i} \quad (4.39)$$

Por lo tanto el coeficiente de difusión es:

$$D_0^1 = \left(\frac{\lambda_{+}^0 \cdot \lambda_{-}^0}{\lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0} \right) \cdot \frac{v_{+} + v_{-}}{|z_1| \cdot v_{+}} \cdot \frac{R \cdot T}{F^2} \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c} \right) \quad (4.40)$$

Esta es la fórmula de Nernst-Hartley que a dilución infinita, como el término $d \ln \gamma_{\pm} / d \ln c$ tiende a cero, da la expresión (4.24).

4.4.1.3. Coeficiente de difusión del hidróxido de sodio en medio líquido

Para corregir el coeficiente de difusión por efecto de la concentración se utilizan los datos obtenidos por Åkerlöf y Kegeles (1940) y se los ajusta con una ecuación similar a la que los autores proponen (Tabla 4.7).

Los datos del $\ln \gamma_{\pm}$ se correlacionaron con la concentración mediante la expresión más sencilla posible. Se obtuvo luego la derivada de esta expresión respecto de la concentración. Multiplicando por la concentración se obtuvo la expresión de $\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c}$.

Tabla 4.7. Logaritmo de los coeficientes de actividad ($\ln\gamma_{\pm}$). (Åkerlöf y Kegeles, 1940)

Concentración		Temperatura (K)							
(mol.kg ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	273,15	283,15	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
0,1	0,100294	-0,1056	-0,1056	-0,1065	-0,1079	-0,11	-0,1126	-0,1163	-0,1205
0,2	0,201476	-0,1316	-0,1306	-0,1311	-0,1322	-0,1347	-0,1381	-0,1429	-0,1488
0,4	0,406504	-0,1578	-0,1547	-0,1541	-0,1548	-0,1574	-0,1616	-0,1681	-0,1762
0,6	0,615084	-0,1713	-0,1663	-0,1648	-0,1646	-0,1672	-0,1719	-0,1797	-0,1895
0,8	0,827216	-0,1786	-0,172	-0,1694	-0,1688	-0,1713	-0,1765	-0,1851	-0,1963
1,0	1,0429	-0,1821	-0,1738	-0,1706	-0,1696	-0,1719	-0,1774	-0,1868	-0,1993
1,5	1,59765	-0,1823	-0,1684	-0,1644	-0,1626	-0,1649	-0,1713	-0,1822	-0,197
2,0	2,1746	-0,1666	-0,1539	-0,1495	-0,1475	-0,1503	-0,1573	-0,1695	-0,1858
3,0	3,3951	-0,1172	-0,1048	-0,1028	-0,102	-0,1063	-0,1152	-0,1296	-0,1482

Para obtener esta correlación se ajustan los datos para cada temperatura, obteniéndose u , B y C . Luego se correlacionan estos parámetros con la temperatura.

$$c \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dc} = \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c} = 2.303 \cdot \left(-\frac{u \cdot \sqrt{c}}{2 \cdot (1 + \sqrt{2 \cdot c})^2} + B \cdot c + 2 \cdot C \cdot c^2 \right) \quad (4.41)$$

$$u = -9,702 \cdot 10^{-1} + 4,049 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,368 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (4.42)$$

$$B = -1,638 + 1,061 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,674 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (4.43)$$

$$C = 3,801 \cdot 10^{-1} - 2,374 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,716 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (4.44)$$

$$D_0^1 = \left(\frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \right) \cdot \frac{v_+ + v_-}{|z_1|v_+} \cdot \frac{R \cdot T}{F^2} \cdot \left(1 + 2.303 \cdot \left(-\frac{u \cdot \sqrt{c}}{2 \cdot (1 + \sqrt{2 \cdot c})^2} + B \cdot c + 2 \cdot C \cdot c^2 \right) \right) \quad (4.45)$$

λ^0 son funciones de la temperatura según las ecuaciones (4.26), (4.27) y (4.28).

En la **Figura 4.4** se muestra la corrección porcentual del coeficiente de difusión con la temperatura y la concentración en el rango de 20 a 120 °C. Esto es

$$\left(\frac{D_0^1 - D_0}{D_0} \cdot 100 = \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c} \cdot 100 \right).$$

Puede observarse que la variación por temperatura no supera el 10 % para temperaturas menores a 70 °C. Sin embargo, las desviaciones son mucho más importantes a altas temperaturas (por ejemplo a 120 °C se supera el 15 %). Esto puede incluir un error debido a la extrapolación para temperaturas superiores a 70 °C.

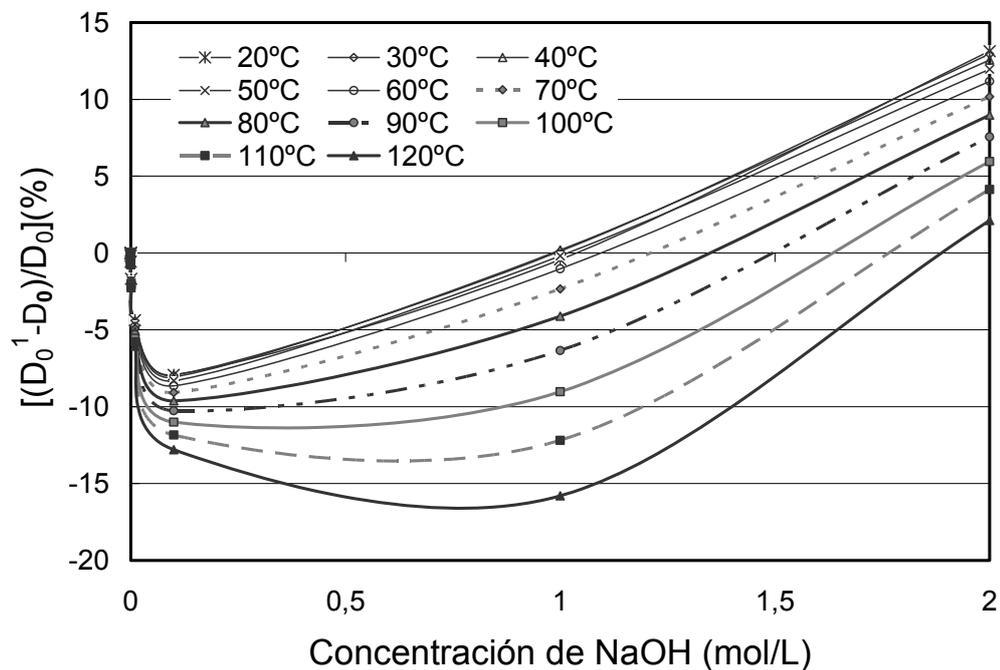


Figura 4.4. Corrección porcentual del coeficiente de difusión del hidróxido de sodio con la concentración y la temperatura según la expresión (4.45).

La **Figura 4.5** es un gráfico de superficie que muestra que la variación del coeficiente de difusión es mayor debido a la temperatura que debido a la concentración.

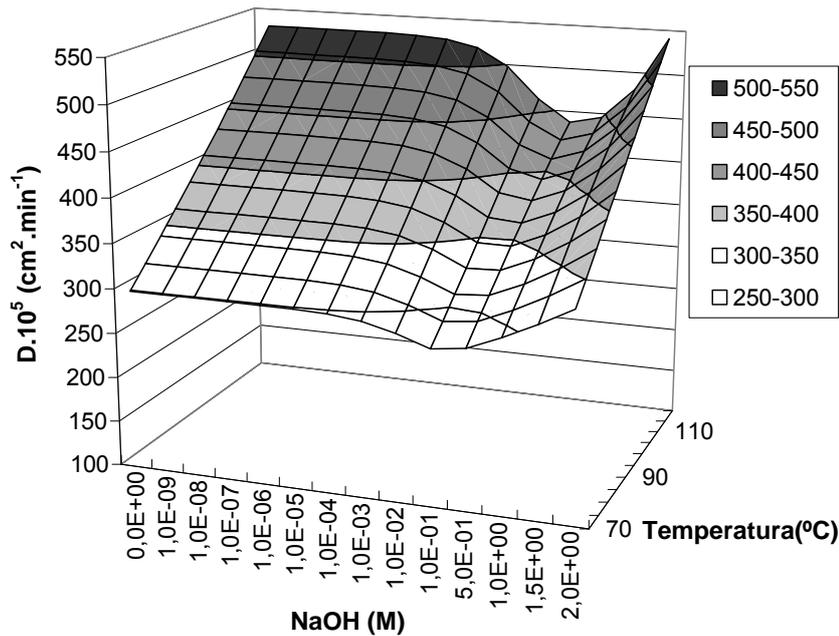


Figura 4.5. Coeficiente de difusión del NaOH en función de la temperatura y la concentración de NaOH según la expresión 4.45.

4.4.1.4. Coeficiente de actividad química de un electrolito en solución

Teniendo en cuenta la definición de coeficiente de actividad (Harned y Owen 1943):

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_{+}} \cdot \gamma_{-}^{v_{-}})^{\frac{1}{v}} \quad (4.46)$$

Para un electrolito 1:1 será:

$$v_{+} = v_{-} = 1$$

$$v = v_{+} + v_{-} = 2$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln(\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(\ln \gamma_{+} + \ln \gamma_{-}) \quad (4.47)$$

El modelo más conocido para el cálculo de la actividad es el de Debye-Hückel

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I} \quad (4.48)$$

I: fuerza iónica del medio (mol.L^{-1}):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (4.49)$$

$$A = \frac{\sqrt{2} \cdot F^2 \cdot e_0}{8 \cdot \pi \cdot (\varepsilon \cdot R \cdot T)^{3/2}} \quad (4.50)$$

F: Constante de Faraday ($96487 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).

e_0 : carga del electrón ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

ε : permeabilidad del medio ($\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$)

ε_r : constante dieléctrica relativa a la del vacío (para agua a 25°C =80)

ε_0 : permeabilidad del vacío ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹)

Se ha demostrado que la ecuación de Debye-Hückel es válida para una solución de electrolito 1-1 con una fuerza iónica no mayor a 10 mmol.L⁻¹. La ecuación de Debye-Hückel modificada es válida para una solución con hasta una fuerza iónica de 100 mmol.L⁻¹ (Samsom y col.1999).

$$\ln \gamma_i = \frac{-z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} \quad (4.51)$$

$$B = \sqrt{\frac{2 \cdot F^2}{\varepsilon \cdot R \cdot T}} \quad (4.52)$$

a_i : radio del ion i .

Otro modelo conocido que amplía el rango de uso es el de Davis, que posee una predicción aceptable del coeficiente de actividad para soluciones de fuerza iónica de hasta 0,5 mol.L⁻¹ (Samsom y col.1999).

$$\ln \gamma_i = \frac{-z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} + C \cdot z_i^2 \cdot A \cdot I \quad (4.53)$$

$$C = 0,2 \quad (4.54)$$

El modelo de Davis modificado aumenta el rango de validez del mismo hasta soluciones de fuerza iónica de 1,2 mol.L⁻¹ (Samsom y col.1999). Zhang y col. (2004) mostraron que el ajuste de esta ecuación es aceptable para resultados experimentales de NaOH en el rango (0°C a 70°C):

$$\ln \gamma_i = \frac{-z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} + C \cdot z_i^2 \cdot A \cdot I - D \cdot z_i^2 \cdot A \cdot I^2 \quad (4.55)$$

Para un diámetro del anión igual al del catión se tiene:

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_+ = \ln \gamma_- = \ln \gamma_i \quad (4.56)$$

Tomando como diámetro de iones $3 \cdot 10^{-10}$ m (Samson 1999) se tiene:

$$z_i^2 \cdot A = 2 \cdot (5,13 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,14 \cdot 10^{-3} \cdot T + 6,96 \cdot 10^{-1}) \left[\sqrt{\frac{L}{mol}} \right] \quad (4.57)$$

$$B \cdot a_i = (2,64 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 9,89 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,047) \left[\sqrt{\frac{L}{mol}} \right] \quad (4.58)$$

$$C \cdot z_i^2 \cdot A = 0,2 \cdot z_i^2 \cdot A \left[\frac{L}{mol} \right] \quad (4.59)$$

$$D \cdot z_i^2 \cdot A = 0,047 \cdot z_i^2 \cdot A \left[\left(\frac{L}{mol} \right)^2 \right] \quad (4.60)$$

Para la derivada se tiene:

$$c \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dc} = \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c} = \frac{c \cdot z_i^2}{2} \cdot \left(\frac{-z_i^2 \cdot A}{2 \cdot \left(\sqrt[4]{I} + B \cdot a_i \cdot \sqrt[4]{I^3} \right)^2} + C \cdot z_i^2 \cdot A - 2 \cdot D \cdot z_i^2 \cdot A \cdot I \right) \quad (4.61)$$

De esta manera se puede calcular el coeficiente de difusión utilizando la expresión (4.40) para soluciones concentradas de hidróxido de sodio, acetato de sodio o de cualquier electrolito 1:1 con diámetros de iones similares a 3 Å.

4.4.1.5. Coeficientes de difusión de iones

Para calcular los coeficientes de difusión de iones se puede utilizar la ecuación de Nernst-Einstein, que es estrictamente aplicable sólo a dilución infinita (Newman 1973).

$$D_0 = \frac{R \cdot T \cdot \lambda_i^0}{[z_i] \cdot F^2} \quad (4.62)$$

$$D_0 = 8,93 \cdot 10^{-10} \cdot T \cdot \lambda_i^0 \quad (4.63)$$

donde los λ^0 son función de la temperatura según las expresiones (4.26), (4.27) y (4.28) para OH⁻, Na⁺ y CH₃CO₂⁻ respectivamente.

4.5. CONCLUSIONES

Existen dos posibilidades de análisis experimental del coeficiente de difusión efectivo en la madera: Determinación directa y determinación indirecta.

Determinación directa: Un método utilizado por varios autores se basa en el análisis de la extracción del álcali desde madera impregnada. Los resultados obtenidos son una buena referencia ya que permiten analizar el efecto de la temperatura, pero lamentablemente este planteo experimental solo considera el caso de difusión en madera tratada ya afectada en sus propiedades.

Debe tenerse presente que cuando el NaOH difunde en la madera puede variar las propiedades de transporte de la misma y afectar, de este modo, el coeficiente de difusión que se desea determinar. Por lo tanto, además de ser función de la temperatura, este coeficiente será función de la concentración de la solución que está difundiendo y el grado de acción

química que este produce. En este capítulo se determinó el coeficiente de difusión efectiva mediante el método de la celda de difusión. Éste presenta algunas limitaciones. Solo puede determinarse un coeficiente de difusión medio en el rango de concentraciones utilizadas en ambas cámaras, y la reducción del rango (diferencia de concentraciones) implica tiempos extremadamente largos. Además el perfil del electrolito que difunde es variable en el tiempo dentro de la madera sometida a la determinación. Y los tiempos de determinación son pocos prácticos.

Determinación indirecta: Consiste en determinar la capilaridad efectiva por su analogía con la conductividad eléctrica y calcular el coeficiente de difusión efectivo en el conjunto madera-solución mediante el producto de la capilaridad efectiva y el coeficiente de difusión en el medio líquido (D_0). Para éste último existe cierta información en bibliografía que permite relacionarlo con la temperatura y la actividad química. Para el coeficiente de difusión en medio líquido se puede plantear la difusión de las moléculas en solución ideal, en solución no ideal ó la difusión de los iones en solución. Habiéndose encontrado para cada una de ellas expresiones analíticas.

La capilaridad efectiva es un parámetro de determinación confiable y se analiza en el capítulo siguiente.

4.6. BIBLIOGRAFÍA.

Åkerlöf, G., Kegeles, G. (1940). *“Thermodynamics of Concentrated Aqueous Solutions of Sodium Hydroxide.”* Journal of the American Chemical Society, 62 (3): 625-641.

Akhtatuzzaman, A. F. M., Virkola, N. E. (1979). *“Influence of chip dimension in kraft pulping. Part I: Mechanism of movement of chemicals into chips.”* Paperi ja Puu, 61 (9): 578-580.

Constanza, V., Rossi, F., Constanza, P. (2000). *“Isothermal bath pulping digester: Dynamics behavior and static optimization”* Ciadicyp: Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel 2000.

Constanza, V., Constanza, P. (2002). *“Estimating Pure Diffusion contributions in Alkaline Pulping Processes”.* Latin American Applied Research, 32: 151-159.

Constanza, V., Rossi, F., Constanza, P., Zanuttini, M. (2001). *“Diffusion and reaction in isothermal pulping digesters.”* Ind.Chem.Res., 40 (18): 3965-3972.

Constanza, V., Zanuttini, M. (2004). *“Optimal Operating Points in alkaline pulping”* Latin American Applied Research, 37: 155-164.

Fanz, F. P., Kollmann, W., Côté, A. Jr. (1975). *“Principles of Wood Science and Technology: Solid Wood”* Springer-Verlag. New York.

Harned, H., Owen, B. (1943). *“The physical chemistry of electrolytic solutions”* Reinhold Publishing Corporation. New York.

Jacobs-Young, Ch. J., Vendity, R., Joyce, T. (1998). *“Effect of enzymatic pretreatment on the diffusion of sodium hydroxide in wood.”* Tappi Journal, 81 (1): 260-266.

Jimenez, G., Gustafson, R. R., McKean, W. T. (1989). *“Modeling Incomplete Penetration of Kraft Pulping Liquor.”* Journal of Pulp and Paper Science, 15 (3): J110-J115.

Kazi, K. M. F., Gauvin, H., Jollez, P., Chornet, E. (1997). *“A diffusion model for the impregnation of lignocellulosic materials.”* Tappi, 80 (11): 209-219.

Lönnerberg, B., Robertsen, L. (1992). *“Chemical diffusion in Wood”.* (Abo Akademi, Finlandia). Forest Products Symposium: 49-55.

McKibbins, S. (1960). *“Application of diffusion theory to the washing of kraft cooked wood chips”.* Tappi, 43 (10): 801-805.

- Mirams, S., Nguyen, L. (1998).** *“Effect of wood properties on the initial stage of kraft pulping.”* Appita 52. Annual General Confer. Proceed: 301-307.
- Newman, J. (1973).** *“Electrochemical Systems”* Prentice-Hall. ISBN 0-13-248922-8.
- Perry, R., Chilton, H., Cecil, H. (1989).** *“Manual del Ingeniero Químico”*. Quinta edición-Capítulo 3. McGRAW-HILL KOGAKUSHA,LTD. ISBN 0-07-049478-9.
- Robertsen, L., Lonnberg, B. (1991-a).** *“Diffusion in Wood.” Part 1: Theory and Apparatus.* Paperi ja Puu, 73 (6): 532-535.
- Robertsen, L., Lonnberg, B. (1991-b).** *“Diffusion in wood.” Part 2: The effects of concentration and temperature.* Paperi ja Puu, 73 (7): 635-639.
- Robinson, R. A., Stokes, R. H. (1959).** *“Electrolyte Solutions”* Segunda edición (revisada): 465. BUTTERWORTHS, London 1959. ISBN 0 408 18490 6 .
- Sansom, E., Lemarie, G. Marchand, J., Beaudoin, J. (1999).** *“Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions”*. Computational Materials Science, 15 :285-294.
- Sharareh, S., Tessier,P., Lee, C.-L. (1996).** *“Penetration of sodium sulphite into black spruce and aspen wood chips”* Journal of Pulp and Paper Science, 22 (3): J71-J77.
- Stone, J. E., Green, H. V. (1958).** *“Penetration and diffusion into Hardwoods”*. Tappi, 42 (8): 700-709.
- Stone, J. E. (1957).** *“The Effective Capillary Cross-Sectional area of Wood as a Function of pH.”* Tappi, 40 (7): 539-543.
- Synder, K., Marchand, J. (2001).** *“Effect of speciation on on the apparent diffusion coefficient in nonreactive porous systems”* Cement and Concrete Reserch, 31 (12): 1837-1845.
- Talton, J. H. Jr, Cornell, R. H. (1987).** *“Diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and the extent of pulping”*. Tappi Journal, 3: 115-118.
- Törnqvist, M., Hurme, T., Rosenholm, J.B. (2001).** *“Drift speed: a way of measuring diffusion and tortuosity of porous materials”*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 180: 23-31.
- Törnqvist, M., Hurme, T., Rosenholm, J. B. (2004).** *“The effect of HS⁻ ions in 1 mol/dm³ NaOH solutions on the diffusion in wood calculated by combining the drift speed and the*

steady state ion diffusion.” Colloids and Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects, 232: 191-197.

Walkush, K., Gustafson R. (2002). “*Application of pulping models to investigate the performance of comercial continuous digesters*”. Solutions! TAPPI JOURNAL, 1 (5):13-19.

Zhang, T., Samson, E., Marchand, J. (2004). “*Effect of temperature on ionic transport properties of concrete*” Proceedings of the ConMAT conference, Vancouver, Canada, August 2004.

Capilaridad Efectiva

*Según se discutió en el **Capítulo 4**, la capilaridad efectiva y el coeficiente de difusión en el medio líquido permiten analizar la difusión de iones en la madera. En este capítulo se estudia la Capilaridad Efectiva. Se presentan dos métodos diferentes para su determinación y se discuten sus ventajas y desventajas. Se determina la Capilaridad Efectiva en madera de álamo y eucalipto, y su dependencia con las principales variables del proceso: temperatura, fuerza iónica, pH y grado de acción química.*

5.1. INTRODUCCIÓN

El álcali produce reacciones químicas e hinchamiento durante su ingreso a la madera. Estas modificaciones del material alteran su capacidad de transporte. Se espera que el coeficiente de difusión de diferentes reactivos en la madera varíe según las condiciones y el estado de avance de esta acción alcalina, la concentración de reactivos y la temperatura.

Stone (1957) estudió la capilaridad efectiva como parámetro representativo de la capacidad de transporte de la madera. Para ello comparó la conductividad eléctrica de la madera sumergida en la solución de interés con la de la misma solución sin la madera. Para una madera de latifoliada de 4 mm de espesor sometida a impregnación por vacío, Stone determinó la evolución de la capilaridad efectiva por períodos de hasta 120 horas.

El importante trabajo de Stone (1957) puede extenderse para avanzar en el conocimiento del proceso y ampliar el alcance de su aplicación. En ese sentido, aquí se pretende mejorar algunos aspectos y limitaciones del trabajo de Stone, ya que su método:

- a) No tiene en cuenta el nivel de efecto químico alcanzado en la madera; es decir, reacciones químicas y/o disoluciones de material que se producen durante las determinaciones. No hay total certeza de la reposición del álcali consumido por reacción en la zona de medición.
- b) No permite realizar determinaciones similares sobre piezas de madera de menores dimensiones a las usadas, como astillas.
- c) No analiza el efecto de la temperatura.

A los fines perseguidos en esta Tesis, resulta de suma utilidad determinar la conductividad eléctrica sobre piezas de madera delgadas. Esto evita problemas de impregnación y/o heterogeneidad en el grado de ataque químico.

Recientemente se ha relacionado la conductividad de membranas poliméricas iónicas con el hinchamiento de la misma, medido por el peso de solvente retenido (Doyle y col. 2001). Otro estudio reciente del hinchamiento de membranas poliméricas por solvente ha permitido obtener una expresión para los perfiles de difusión, considerando un coeficiente de difusión dependiente de la concentración y adoptando una relación matemática entre el hinchamiento y la masa absorbida por el polímero (Vicente y Gottifredy 2000).

En este capítulo se proponen dos metodologías diferentes para la determinación de la capilaridad efectiva. Ambos métodos utilizan la analogía de la capacidad de transporte con la conductividad eléctrica. Uno de ellos permite la medición de la conductividad de una lámina delgada de madera en una de las dos direcciones de la misma; el otro la medición a

través de la lámina en forma dinámica, es decir, a medida que ésta es afectada por la solución alcalina.

El primer método, tratado en la **PARTE “A”** de este capítulo, tiene como objetivo analizar la dependencia de la capilaridad efectiva con algunas variables del proceso como temperatura, concentración de álcali y grado de acción química. Sin embargo, las determinaciones se tornan dificultosas a altas concentraciones y temperaturas debido al aumento de la velocidad de las reacciones químicas, que modifican la madera. Esto compromete la estabilidad de las mediciones en el tiempo.

El segundo método propuesto, tratado en la **PARTE “B”**, permite realizar determinaciones dinámicas de capilaridad efectiva. De esta forma se pueden determinar las variaciones temporales de la misma y correlacionarlas con las diferentes variables dinámicas del fenómeno.

Los resultados son muy útiles para seguir el cambio de capacidad de transporte de la madera y, consecuentemente, disponer de esa información para el modelado y la predicción de los tiempos necesarios para la impregnación alcalina de latifoliadas.

Parte “A”: Determinaciones en estado estacionario

5.2. RESUMEN

Se determina la capilaridad efectiva en sentido longitudinal y tangencial en madera de álamo y eucalipto. Se analizan los efectos del espesor de la muestra y la fuerza iónica del medio. Luego se estudia el efecto de la concentración de álcali en el medio líquido exterior y del grado de avance de la acción química. Los resultados muestran un efecto marcado de la transformación de la madera por la acción local del álcali; es decir, por reacciones como la de deacetilación.

5.3. MATERIALES Y MÉTODOS

5.3.1. Materia prima

Se utilizó madera fresca de álamo de 7 años de edad provista por Papel Prensa S.A. y madera fresca de eucalipto de 6 años de edad suministrada por el INTA Concordia.

Troncos de madera fresca se cortaron mediante una sierra sin fin de carpintería en discos de 3,5 cm de espesor, obteniéndose de ellos varios cubos de 3,5 cm de lado. De estos cubos se obtuvieron por medio de un micrótopo láminas tangenciales y radiales de 100, 200, 300, 400 y 500 μm de espesor. La **Figura 5.1** esquematiza el procedimiento seguido para obtener las láminas.

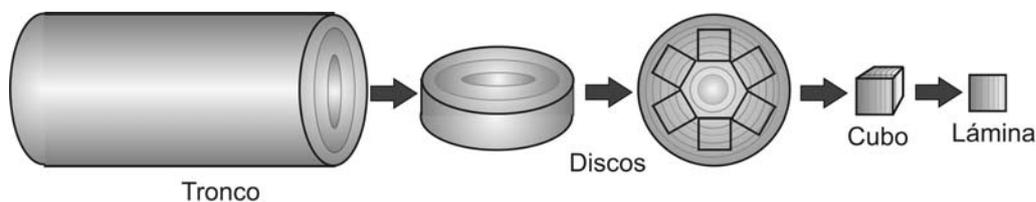


Figura 5.1. Procedimiento seguido para obtener las láminas (en este caso tangencial) para determinación de capilaridad efectiva.

La **Figura 5.2** muestra fotografías electrónicas de las maderas usadas. En ella se representa un corte de 300 μm de espesor. Se observa que este espesor puede ser considerado representativo de más de una unidad característica de la madera y, consiguientemente, de la estructura de la madera.

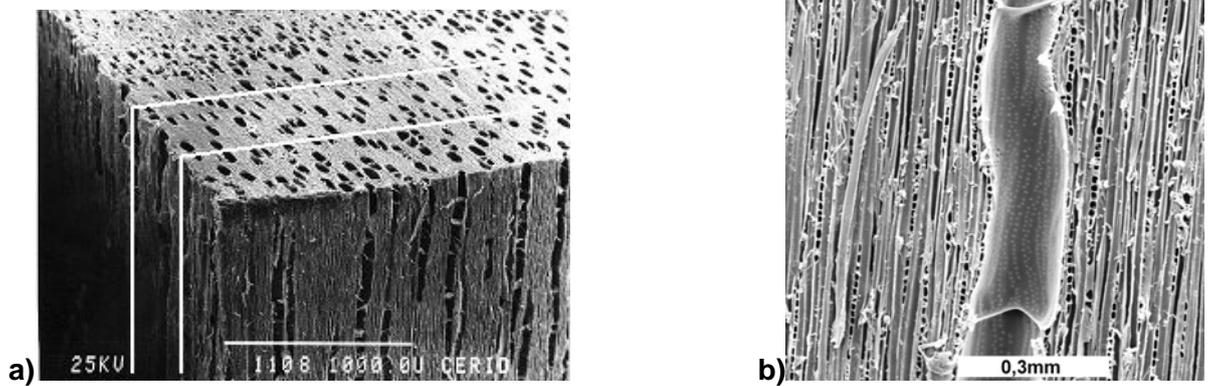


Figura 5.2. Fotografías electrónicas de las maderas utilizadas. **A)** De álamo, se representa una lámina de 300 μm . **b)** De eucalipto, corte tangencial.

De esta manera, un espesor de 300 μm parece, a priori, ser adecuado para el estudio. El uso de espesores mayores puede limitar la impregnación con líquidos. Esta variable (el espesor) se analiza experimentalmente en la sección siguiente.

5.3.2. Celda de medición de conductividad

Para la determinación de la capilaridad efectiva se diseñó un dispositivo formado por dos placas de acrílico. La placa inferior posee dos electrodos de acero inoxidable de 1 cm de largo, dispuestos paralelamente y separados 0,5 cm. La placa superior se coloca sobre la anterior para fijar la lámina de madera en el lugar de medición. Este dispositivo está conectado a un conductímetro de laboratorio Altronix CTX-1, cuya frecuencia de trabajo es 1700 c/s. La **Figura 5.3** muestra un esquema del dispositivo.

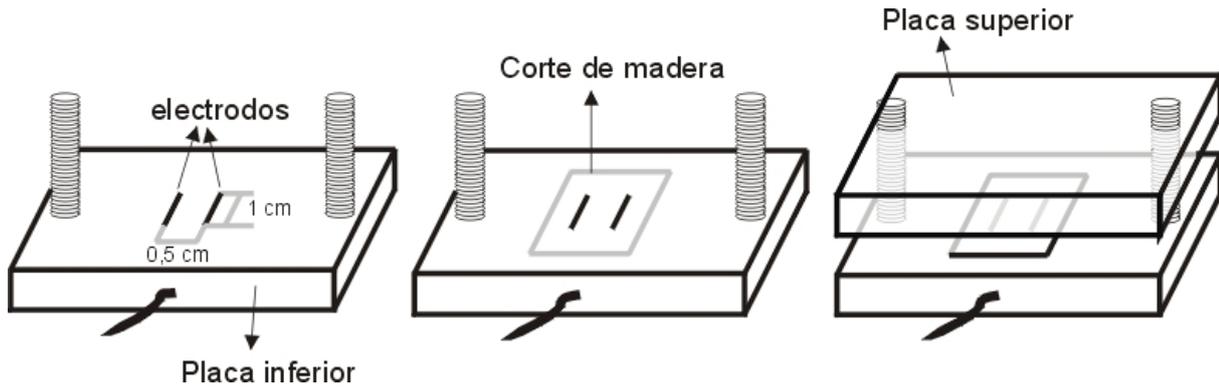


Figura 5.3. Esquema del dispositivo utilizado y disposición de la lámina de madera para determinar la capilaridad efectiva.

Antes de realizar las determinaciones las láminas fueron impregnadas con la solución en estudio mediante ciclos de vacío y alivio hasta que se hundían de la misma manera que se explicó en el **Capítulo 3**.

Para determinar la conductividad de la madera, la lámina a medir se colocó en la placa inferior sobre los electrodos; luego se colocó la placa superior, cuya posición se fijó mediante dos tuercas. Este conjunto se introdujo en un recipiente conteniendo la misma solución usada para la impregnación de las láminas hasta alcanzar la temperatura de trabajo. Finalmente, se realizó la medición del valor de conductividad.

Para medir la conductividad de la solución, sin la lámina, se preparó el dispositivo con separadores acrílicos de manera de mantener separadas la placa superior y la inferior un espesor igual al del corte correspondiente y llena de la solución en estudio.

Esta celda permite además la determinación de la conductividad en dos sentidos diferentes mediante la simple rotación de 90° del corte. De esta manera, por ejemplo, si las láminas se obtienen en dirección tangencial, las determinaciones se pueden realizar en la dirección tangencial y longitudinal.

En la **Figura 5.4** se puede apreciar una lámina colocada sobre la celda de medición. El delgado espesor de la misma permite distinguir los electrodos que se encuentran debajo de ella. En este caso la disposición de la lámina corresponde a una determinación de la capilaridad efectiva longitudinal.

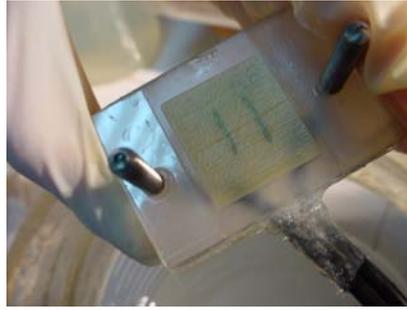


Figura 5.4. Fotografía de la pieza base del dispositivo utilizado con la lámina de madera de álamo a ser analizada dispuesta sobre los electrodos de medición.

Teniendo en cuenta que sobre la superficie del dispositivo se genera entre ésta y la lámina de madera una película de solución, el aporte de la película debe ser restado de los valores obtenidos con la madera. Para poder determinar esta conductividad de la película, se realizaron mediciones donde las láminas de madera fueron sustituidas por un material plástico aislante.

Por lo tanto la capilaridad efectiva (CE) se determina según la siguiente ecuación:

$$CE = \frac{K_{(de\ la\ lámina)} - K_{(de\ la\ película\ de\ solución)}}{K_{(de\ la\ solución)}} \quad (5.1)$$

K : conductividad (mho)

Se puede observar de la ecuación (5.1) que la capilaridad efectiva es adimensional y que puede variar entre 0 y 1.

Debido a la heterogeneidad de la madera, las lecturas se realizaron en distintas zonas de la lámina, desplazando la misma entre medición y medición de manera de cubrir el área de los electrodos (área de medición) con zonas diferentes de la madera. Se emplearon además diferentes láminas. Todos estos valores se promediaron para obtener los datos aquí presentados.

5.4. RESULTADOS

5.4.1. Estudio del efecto del espesor de las láminas y de la fuerza iónica del medio

Para analizar el efecto del espesor y de la fuerza iónica de la solución, se utilizó un electrolito que no reaccionara químicamente con la madera de manera de evitar este efecto. Se realizaron mediciones de la capilaridad efectiva en láminas de álamo de 100, 200, 300, 400 y 500 μm en soluciones de NaCl de concentraciones de 0,1, 0,3 y 1 M, tanto en el sentido transversal como longitudinal.

En la **Figura 5.5** se pueden observar los resultados obtenidos para madera de álamo. La capilaridad efectiva se ve fuertemente afectada por el espesor de la madera utilizada cuando éste es menor a 300 μm , tanto en el sentido transversal como en el longitudinal. En el sentido transversal la capilaridad alcanza un valor prácticamente constante para espesores mayores a los 300 μm . En el sentido longitudinal la dependencia de la capilaridad efectiva con el espesor es muy pequeña cuando éste último supera los 300 μm . Para las determinaciones posteriores se seleccionaron láminas de 300 μm de espesor.

El efecto de la concentración de la solución es muy pequeño, pero puede observarse que la capilaridad efectiva tiene un pequeño incremento cuando aumenta la concentración de 0,3 M a 1 M.

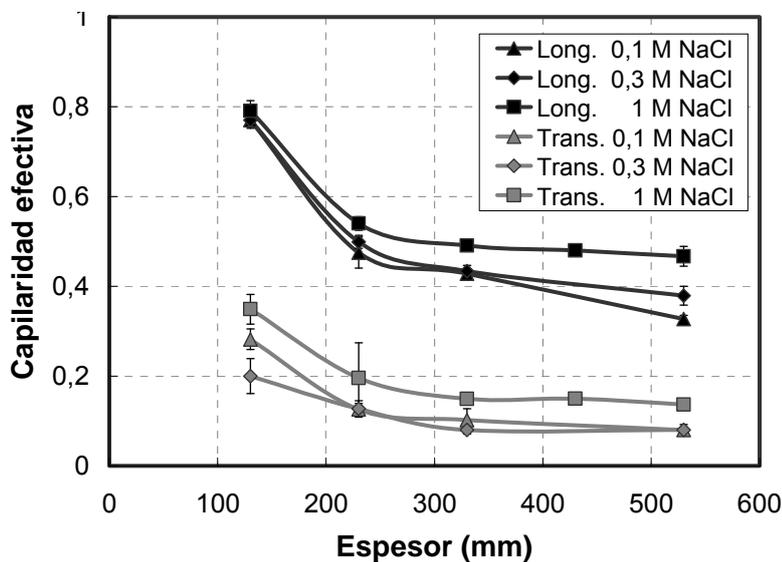


Figura 5.5. Capilaridad efectiva de madera de álamo en sentido transversal y longitudinal, en función del espesor de la madera. Las barras indican +/- 1 desviación estándar.

5.4.2. Efecto de la concentración de electrolito, del pH y del nivel de tratamiento

Diferentes cortes de álamo y eucalipto de 300 μm fueron tratados en medio alcalino (NaOH 0,4 ó 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) a 50 $^{\circ}\text{C}$ ó 70 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos. Se ensayaron cuatro niveles de tratamiento además de los cortes control (madera original). El contenido de acetilos se tomó como indicativo del nivel de reacción química alcanzado. Las condiciones fueron seleccionadas teniendo en cuenta la velocidad de reacción determinada por Zanuttini y Marzocchi (1997) y la obtenida en el **Capítulo 3 - Parte "A"**, de manera de alcanzar cuatro niveles de acetilos diferentes. Los contenidos de acetilos se calcularon, para álamo, según

la expresión propuesta por Zanuttini y Marzocchi (1997), y para eucalipto, según la expresión del **Capítulo 3 -Parte “A”** de esta Tesis.

Tabla 5.1. Diferentes niveles de tratamientos realizados en las láminas de 300 μm y valores de acetilos correspondientes.

Concentración de NaOH (g.l^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min)	Álamo Acetilos (%)	Eucalipto Acetilos (%)
-	-	-	3,2	3,9
0,4	50	15	2,71	3,45
0,4	70	15	1,81	3,04
2	50	15	0,69	1,69
2	70	15	0,19	0,86

Luego del tratamiento las láminas se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar los restos de solución de NaOH que pudieran contener y se conservaron en bolsas de polietileno a 2 $^{\circ}\text{C}$ hasta ser usadas para la determinación de su capilaridad efectiva (máximo dos días).

5.4.2.1 Efecto de la concentración del electrolito y del nivel de tratamiento a pH neutro

Las **Figuras 5.6** y **5.7** muestran el efecto de la concentración del NaCl (0,05 M; 0,2 M y 0,8 M) para madera de eucalipto y álamo, respectivamente.

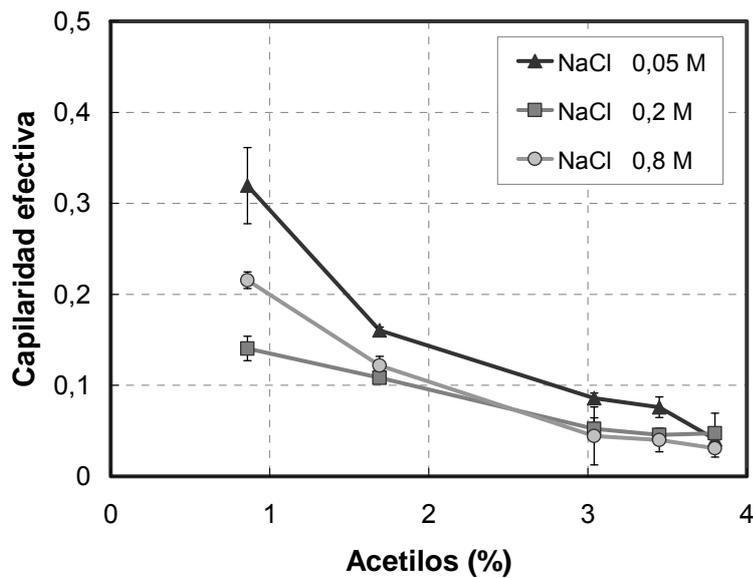


Figura 5.6. Capilaridad efectiva tangencial obtenida para madera de eucalipto con diferentes niveles de tratamiento y con soluciones de NaCl de diferentes concentraciones. Las barras indican +/- 1 desviación estándar.

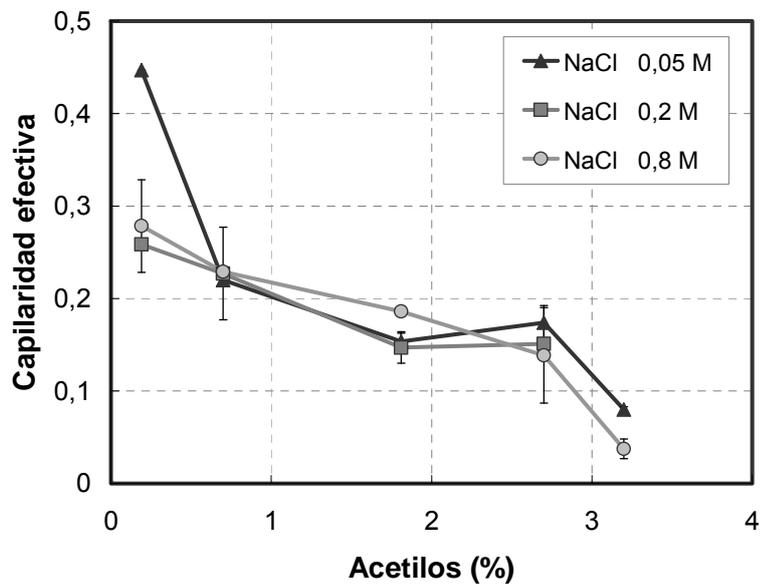


Figura 5.7. Capilaridad efectiva tangencial obtenida para madera de álamo con diferentes niveles de tratamiento y con soluciones de NaCl de diferentes concentraciones. Las barras indican +/- 1 desviación estándar.

Se puede observar el fuerte efecto que posee el grado de tratamiento de la madera sobre la capilaridad efectiva. A medida que el tratamiento es más intenso (menor contenido de acetilos) la capilaridad efectiva aumenta.

La concentración de NaCl posee un pequeño efecto en sus niveles más bajos. La capilaridad aumenta claramente para la madera de eucalipto. Este efecto sólo se observa en la madera de álamo con el menor nivel de contenido de acetilos, ya que en los demás niveles la concentración parece no tener efecto. El efecto de la concentración de la solución puede estar relacionado con el contenido de grupos ácidos ionizados de la madera. Estos aportan cierta conductividad que, cuando la concentración de la solución es baja, resulta ser significativa y afecta la medición.

5.4.2.2 Efecto del pH

Teniendo en cuenta que una modificación de la concentración o de la fuerza iónica de la solución de medición puede producir una variación en la conductividad y en consecuencia una pequeña modificación de la capilaridad efectiva, se emplearon soluciones de fuerza iónica similares hasta pH = 13 por medio de la incorporación de cloruro de sodio. Para las mediciones realizadas a pH = 13,5 la conductividad fue necesariamente superior. La **Tabla 5.2** resume las distintas concentraciones utilizadas en las diferentes determinaciones realizadas.

pH	Concentración de NaOH (M)	Concentración de NaCl (M)	Conductividad (mS)
7	-	0,2	18,5
12	0,01	0,18	19
13	0,1	-	20
13,5	0,316	-	58

Las **Figuras 5.8** y **5.9** muestran el efecto del pH sobre la capilaridad efectiva de madera de eucalipto y álamo, respectivamente, en la dirección tangencial, con diferentes niveles de tratamiento químico.

En la **Figura 5.8**, para madera de eucalipto, se observa un aumento en la capilaridad efectiva para todos los niveles de tratamiento cuando el pH aumenta de 7 a 12. Dentro del rango de pH 12 y 13,3 no se observa variación de la capilaridad efectiva con el pH; ésta es sólo función del nivel de tratamiento sufrido por la madera. Cuando el pH sube a 14 se observa un fuerte aumento de la capilaridad efectiva para todos los niveles de tratamiento.

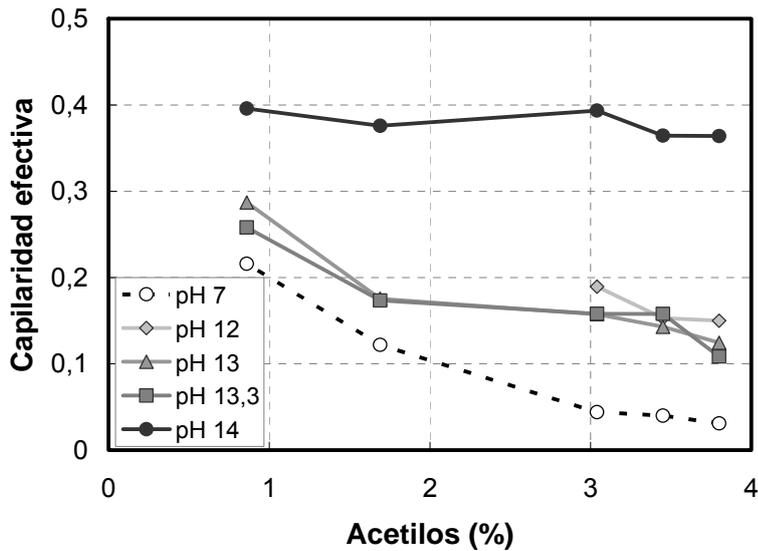


Figura 5.8. Capilaridad efectiva (sentido tangencial) para madera de eucalipto con diferentes pH en función del nivel de tratamiento (contenido de grupos acetilos).

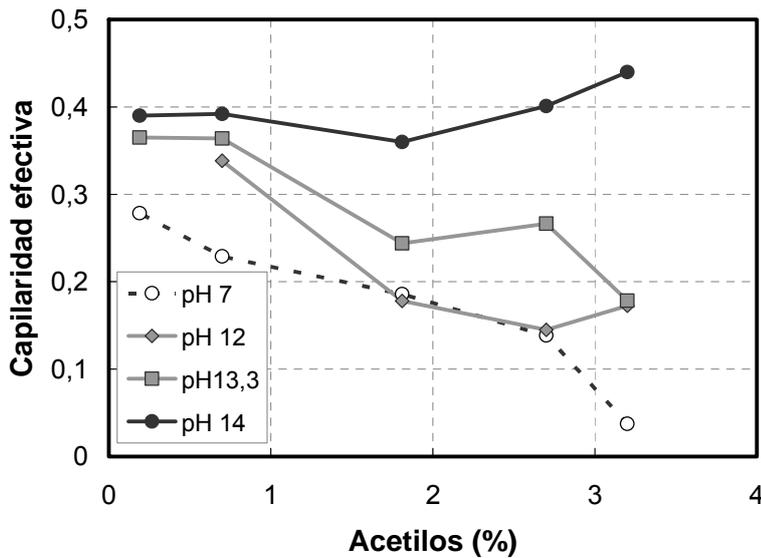


Figura 5.9. Capilaridad efectiva (sentido tangencial) para madera de álamo con diferentes pH en función del nivel de tratamiento (contenido de grupos acetilos).

En la **Figura 5.9**, para madera de álamo, se observa una dependencia de la capilaridad efectiva con las dos variables: pH y contenido de acetilos.

La **Figura 5.10** muestra el efecto de la concentración de NaOH (pH 13 y 14) sobre la capilaridad efectiva de madera de eucalipto y álamo en la dirección longitudinal con diferentes niveles de tratamiento químico. Cuando la concentración de NaOH aumenta de

0,1 a 1 M se observa un aumento en la capilaridad efectiva para todos los niveles de tratamiento.

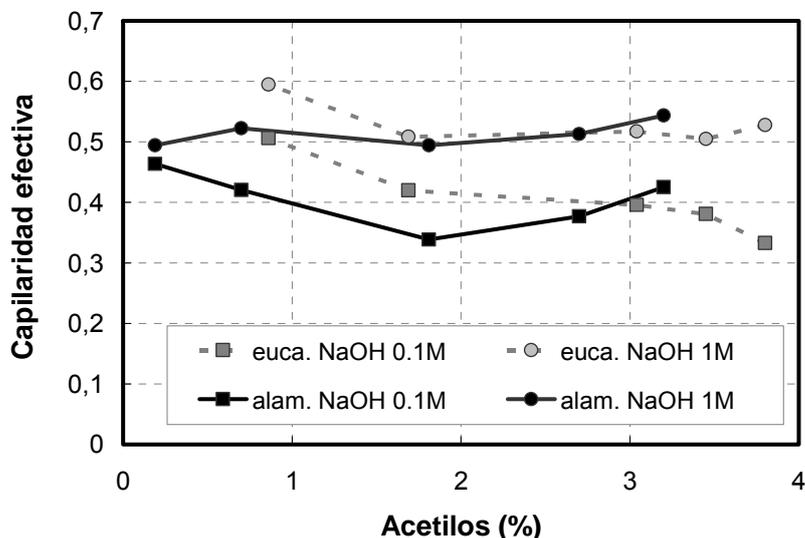


Figura 5.10. Capilaridad efectiva (sentido longitudinal) para madera de álamo y eucalipto con diferente pH en función del nivel de tratamiento (contenido de grupos acetilos).

Debe destacarse que las mediciones correspondientes a las **Figuras 5.8, 5.9 y 5.10** fueron realizadas en condiciones en las que ocurren reacciones químicas, por lo que estas mediciones no eran estables y se observaba un aumento de la capilaridad en el tiempo. Por lo tanto los valores se tomaban inmediatamente; sin embargo, todas estas determinaciones fueron realizadas sin tener en cuenta el tiempo en que la lámina permanece en la solución ya que ésta debía ser impregnada con la misma antes de su determinación. Es por eso que para poder realizar un análisis que tenga en cuenta los efectos de la variable tiempo se llevaron a cabo las experiencias de la **Parte "B"** de este capítulo. Estas determinaciones serán más representativas del fenómeno ya que al efectuar las determinaciones con álcali se debe considerar el avance de la reacción química.

Se realizó un análisis de varianza de múltiples factores para cada conjunto de datos y se observó que tanto la concentración de NaOH como el nivel de tratamiento tienen efecto significativo sobre la capilaridad efectiva. Los valores de **p** menores a 0,05 se muestran en la **Tabla 5.3**.

Tabla 5.3. Valores de **p** de los análisis de varianza de factores múltiples

Madera	Capilaridad efectiva en sentido	Valor de p	
		Factor A: contenido de acetilos	Factor B: pH
Eucalipto	Tangencial	0,0001	0,0000
Álamo	Tangencial	0,0003	0,0000
Eucalipto	Longitudinal	0,0067	0,0000

5.5. CONCLUSIONES PARCIALES DE LA PARTE “A”

La metodología adoptada permite analizar la capilaridad efectiva en forma rápida en condiciones de penetración asegurada. La rápida determinación del valor de conductividad posibilita el análisis de un gran número de muestras diferentes compensando así la heterogeneidad de la madera. Por otra parte esta metodología permite detener en forma rápida las posibles reacciones mediante el fácil lavado posterior de la lámina.

Coincidentemente con los clásicos resultados de Stone (1957), para madera no tratada el pH tiene un fuerte efecto sobre la capilaridad efectiva tangencial, particularmente cuando se incrementa por arriba de 12,5. No obstante, a medida que el grado de avance de la reacción crece, la capilaridad efectiva crece mientras disminuye gradualmente el efecto del pH.

Los resultados muestran que existe un claro efecto del nivel de ataque químico del álcali sobre la capilaridad efectiva, efecto no considerado por otros autores, indicando que ésta depende de ambos aspectos: a) concentración local de álcali (pH) y b) niveles de la acción alcalina previa.

No obstante, este método no es adecuado para el análisis de madera en presencia de álcali ya que no se puede evitar la reacción química ni se pueden manejar los tiempos de reacción durante la impregnación de las láminas y su posterior determinación.

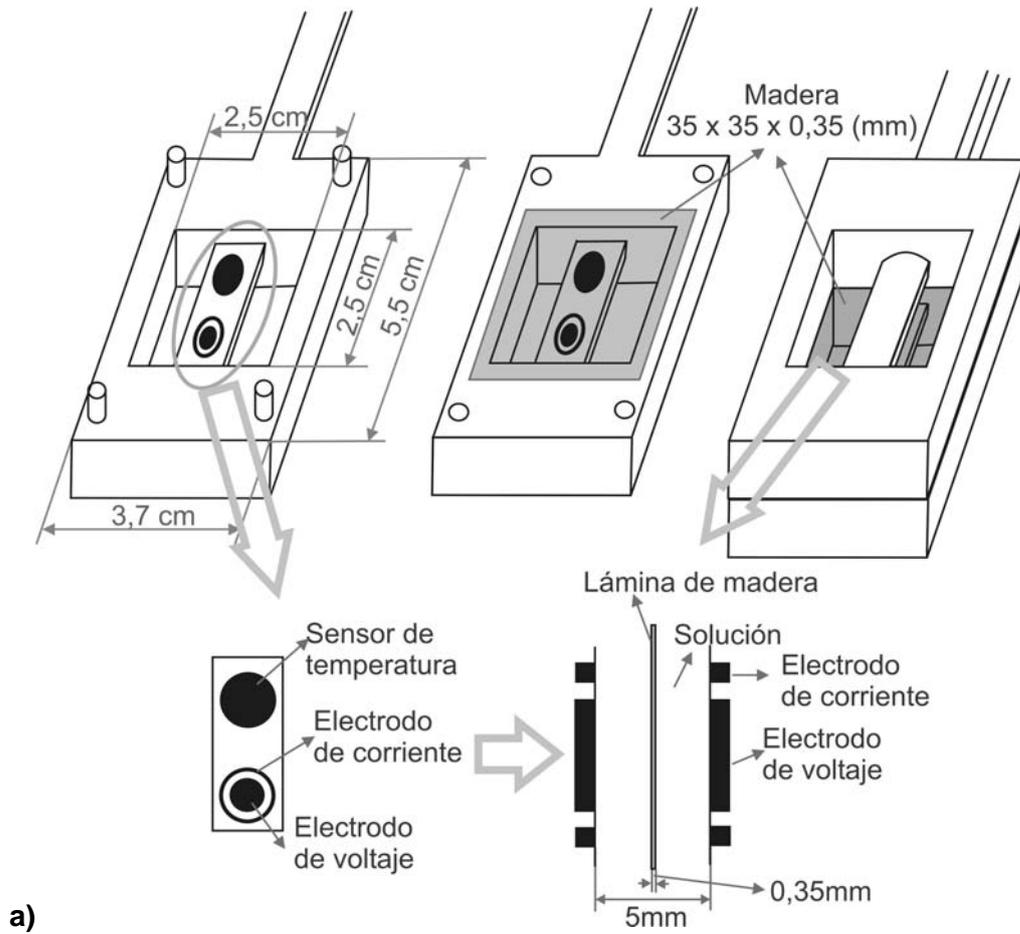
Parte “B”: Estudio dinámico

5.6. MATERIALES Y MÉTODOS

5.6.1. Determinaciones de capilaridad efectiva

Para la medición de la capilaridad efectiva, se diseñó un dispositivo que permite medir dinámicamente la conductividad de láminas de madera de 350-400 μm , utilizando un conductímetro de laboratorio de cuatro electrodos WTW-Tetra Con 325. Se preparó una pieza que posibilita sujetar la lámina de manera equidistante de ambos electrodos y permite además, mediante la agitación, la renovación de la solución que rodea la lámina. De esta manera se puede determinar la conductividad de la lámina y su variación en el tiempo debido a las reacciones químicas que se van produciendo mientras se lleva a cabo la medición. La **Figura 5.11** muestra un esquema del dispositivo utilizado para la determinación de la capilaridad efectiva de las láminas.

El dispositivo consiste en un marco que posee dos partes que contienen una ventana de 25 mm de lado. Para realizar la medición de capilaridad en función del tiempo, se termostató la solución correspondiente, se colocó la lámina sobre una de las partes y la otra mitad sobre ésta de manera de mantener la lámina plana y equidistante de los electrodos. Luego el conjunto se introdujo en la solución correspondiente y se realizó una medición cada 30 segundos. Se tomaron además mediciones de la conductividad de la solución. Como se observa en la **Figura 5.11**, la lámina es sujeta por el marco sólo por sus bordes, dejando en cada cara de la misma un área de 25 mm x 25 mm en contacto con la solución; esto permite la constante renovación de la solución tanto dentro como en los alrededores de la lámina. En la fotografía de la **Figura 5.11** se puede observar el dispositivo utilizado colocado dentro del reactor donde se realizaron las determinaciones; en la misma se alcanza a distinguir la lámina de madera sujeta por los marcos de dicho dispositivo.



a)



b)

Figura 5.11. a) Esquema del dispositivo utilizado para la determinación de la capilaridad efectiva de láminas de madera y la disposición de la misma durante la determinación. **b)** Fotografía del dispositivo utilizado.

Las láminas de madera cortadas en sentido radial permiten las determinaciones de la conductividad específica en la dirección tangencial y viceversa.

Para el cálculo de la capilaridad efectiva, primero se midió la conductividad de la solución y luego se determinó la conductividad de la lámina. Para ello se consideró el circuito eléctrico que queda formado entre los electrodos del conductímetro cuando sólo hay solución (**Figura 5.12.a**) y cuando está presente la madera y la solución (**Figura 5.12.b**).

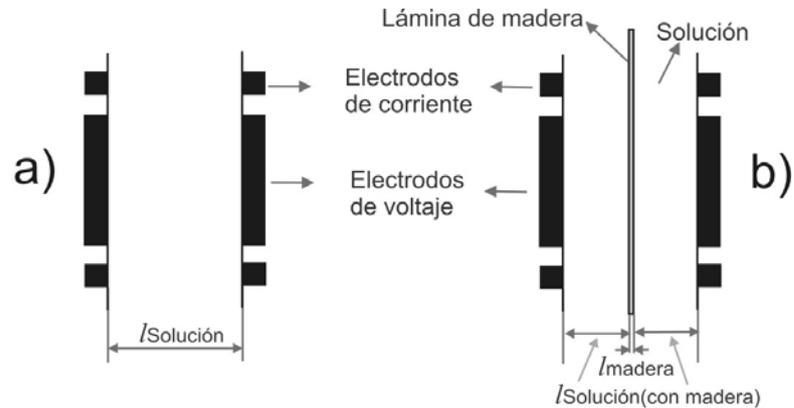


Figura 5.12. Esquema del circuito eléctrico formado en las determinaciones. **a)** Medición de la conductividad de la solución. **b)** Medición de la conductividad del conjunto madera-solución.

5.6.1.1. Caso 1. Sólo presente solución entre los electrodos

Para las determinaciones realizadas cuando sólo está presente la solución (**Caso1**), el circuito se puede representar por la **Figura 5.13**.



Figura 5.13. Esquema representativo del circuito eléctrico para las determinaciones de conductividad de la solución (**Caso 1**).

En este caso la resistencia total del circuito es igual a la resistencia que ofrece la solución presente entre ambos electrodos.

$$\mathcal{R}_{T1} = \mathcal{R}_{\text{Solución}} \quad (5.2)$$

\mathcal{R} : Resistencia eléctrica (ohm).

\mathcal{R}_{T1} : Resistencia eléctrica total del caso 1 (ohm).

$\mathcal{R}_{\text{Solución}}$: Resistencia eléctrica de la solución entre los electrodos (ohm).

Si se tiene en cuenta que la resistencia eléctrica es la inversa de la conductividad, la conductividad es igual al producto de la conductividad eléctrica específica por el área de los electrodos, dividido la distancia entre los electrodos:

$$\mathcal{R} = K^{-1} \quad \Rightarrow \quad K_{\text{Solución}} = K_{T1} \quad (5.3)$$

K : Conductividad (mho).

K_{T1} : Conductividad medida en el **caso 1** (solo solución entre los electrodos) (mho).

$K_{\text{Solución}}$: Conductividad de la solución entre los electrodos (mho).

$$K = \chi \frac{S}{l} \quad (5.4)$$

χ : Conductividad eléctrica específica (mho.cm⁻¹).

S : Área del electrodo (cm²).

l : Distancia que separa los electrodos (cm).

Por lo tanto se tiene que:

$$\mathcal{R}_{\text{solución}} = \frac{1}{K_{\text{solución}}} = \left(\frac{l_{\text{solución}}}{\chi_{\text{solución}} \cdot S} \right) \quad (5.5)$$

$l_{\text{Solución}}$: Espesor de la capa de solución entre los electrodos (cm).

$\chi_{\text{Solución}}$: Conductividad eléctrica específica de la solución (mho.cm⁻¹).

$$\chi_{\text{Solución}} = \frac{l_{\text{Solución}} \cdot K_{T1}}{S} = \frac{l_{\text{Total}} \cdot K_{T1}}{S} \quad (5.6)$$

l_{Total} : Distancia entre los electrodos (cm).

5.6.1.2. Caso 2. Madera y solución entre los electrodos

Cuando están presentes madera y solución entre los electrodos se puede suponer que las resistencias se encuentran en serie (**Figura 5.14**).

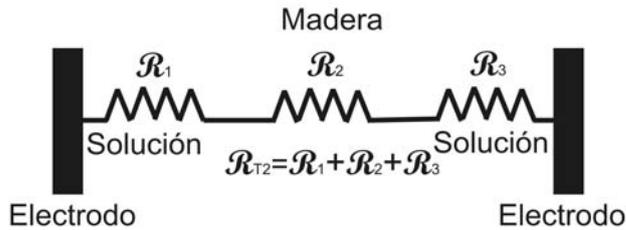


Figura 5.14. Esquema representativo del circuito eléctrico en las determinaciones de conductividad de la madera y solución (**Caso 2**).

En este caso la resistencia total del circuito es igual a la suma de las resistencias que ofrecen la solución y la madera presente entre ambos electrodos.

$$R_{T2} = R_1 + R_2 + R_3 \quad (5.7)$$

Como las capas de solución a ambos lados del corte son iguales (ya que el corte se encuentra equidistante de los electrodos) las resistencias generadas por ellas serán iguales.

$$R_1 = R_3 = R_{\text{Solución (con madera)}} \quad (5.8)$$

$$R_2 = R_{\text{Madera}} \quad (5.9)$$

$$R_{T2} = 2 R_{\text{Solución (con madera)}} + R_{\text{Madera}} \quad (5.10)$$

R_{Madera} : Resistencia eléctrica de la madera entre los electrodos (ohm).

$$\frac{1}{K_{T2}} = \frac{2}{K_{\text{Solución (con madera)}}} + \frac{1}{K_{\text{Madera}}} \quad (5.11)$$

K_{T2} : Conductividad medida en el **caso 2** (solución y madera entre los electrodos) (mho).

$K_{\text{Solución (con madera)}}$: Conductividad de la capa de solución a ambos lados de la madera entre los electrodos (mho).

K_{Madera} : Conductividad de la madera (mho).

$$\frac{1}{K_{T2}} = R_{T2} = \frac{2 \cdot l_{\text{Solución (con madera)}}}{\chi_{\text{Solución}} \cdot S} + \frac{l_{\text{Madera}}}{\chi_{\text{Madera}} \cdot S} \quad (5.12)$$

$l_{\text{Solución (con madera)}}$: Espesor de la capa de solución entre los electrodos a ambos lados de la madera (cm).

l_{Madera} : Espesor de la madera entre los electrodos (cm).

χ_{Madera} : Conductividad eléctrica específica de la madera ($\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Despejando de (5.12)

$$\chi_{Madera} = \frac{I_{Madera}}{S \cdot \left[\left(\frac{1}{K_{T2}} \right) - \left(\frac{2 \cdot I_{Solucion(con\ madera)}}{\chi_{Solución} \cdot S} \right) \right]} \quad (5.13)$$

Además:

$$2 \cdot I_{Solución\ (con\ madera)} = I_{Total} - I_{Madera} \quad (5.14)$$

Y reemplazando (5.14) en (5.13)

$$\chi_{Madera} = \frac{I_{Madera}}{S \cdot \left[\left(\frac{1}{K_{T2}} \right) - \left(\frac{I_{Total} - I_{Madera}}{K_{T1} \cdot I_{Total}} \right) \right]} \quad (5.15)$$

Para el cálculo de la capilaridad efectiva se dividió el valor de la conductividad de la madera por la que tendría una capa de solución de igual espesor.

$$CE = \frac{\text{conductividad de la madera}}{\text{conductividad de la solución}} \quad (5.16)$$

$$CE = \frac{K_{Madera}}{K_{Solución}} = \frac{\chi_{Madera} \cdot S \cdot I_{Madera}}{\chi_{Solución} \cdot S \cdot I_{Madera}} \quad (5.17)$$

$$CE = \frac{I_{Madera}}{\left[\left(\frac{1}{K_{T2}} \right) - \left(\frac{I_{Total} - I_{Madera}}{K_{T1} \cdot I_{Total}} \right) \right] \cdot I_{Total} \cdot K_{T1}} \quad (5.18)$$

$$CE = \frac{I_{Madera}}{\left[\left(\frac{I_{Total} \cdot K_{T1}}{K_{T2}} \right) - (I_{Total} - I_{Madera}) \right]} \quad (5.19)$$

$$CE = \frac{I_{Madera}}{\left[I_{Total} \cdot \left(\frac{K_{T1}}{K_{T2}} - 1 \right) + I_{Madera} \right]} \quad (5.20)$$

$$CE = \frac{1}{\left[\frac{I_{Total}}{I_{Madera}} \cdot \left(\frac{K_{T1}}{K_{T2}} - 1 \right) + 1 \right]} \quad (5.21)$$

La ecuación (5.21) es la que se utilizó para todos los cálculos de capilaridad efectiva de esta Parte "B".

5.6.2. Materia prima

Partiendo de un tronco de eucalipto de 6 años de edad provisto por el INTA Concordia se obtuvieron láminas de 350-400 μm de espesor siguiendo el mismo procedimiento detallado en el **Punto 5.3.1** de este capítulo.

Estas láminas fueron impregnadas con agua destilada mediante ciclos de vacío y alivio hasta que se hundían, tal como se explicó en el **Capítulo 3**. Luego, para su conservación, se sumergieron en una solución de 0,55 ppm de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durante 20 minutos y se colocaron en bolsas plásticas cerradas en heladera (2 °C) hasta su uso (no más de tres días). Inmediatamente antes de realizar las determinaciones de capilaridad efectiva las láminas fueron lavadas con agua destilada.

5.7. RESULTADOS.

5.7.1. Efecto de la variabilidad de madera y número de láminas

Se realizaron mediciones de la capilaridad efectiva de diferentes láminas de aproximadamente 350 μm en una solución 0,1 M de NaCl. Las mediciones se realizaron tanto en el sentido radial (18 muestras) como tangencial (20 muestras). La **Figura 5.15** muestra la distribución de la capilaridad efectiva obtenida. Se observa que ambas distribuciones son gaussianas.

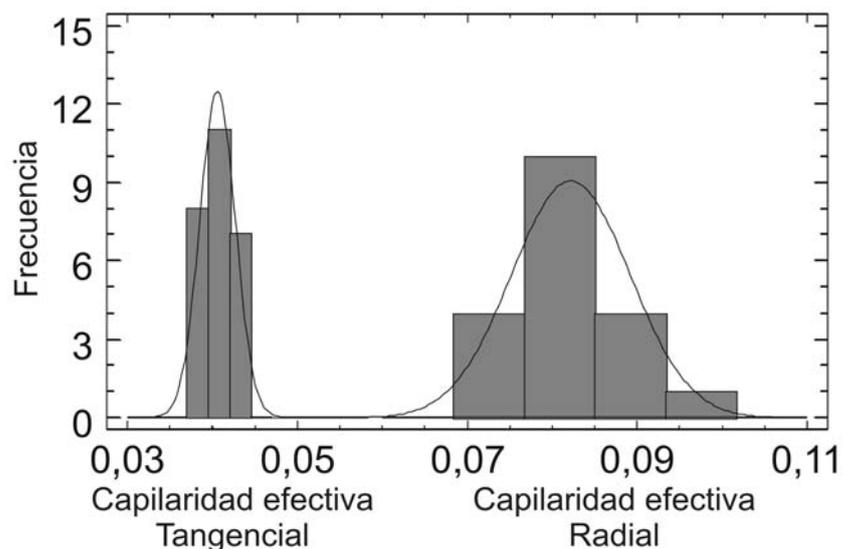


Figura 5.15. Distribución de capilaridad efectiva en sentido tangencial y radial obtenida con láminas de aproximadamente 350 μm de espesor.

Los valores medios y las desviaciones estándares obtenidas se muestran en la **Tabla 5.4.**

Tabla 5.4. Valores medios y desviaciones estándares de las determinaciones.		
Capilaridad efectiva	Valor medio	Desviación estándar
Tangencial	0,0406	0,0021
Radial	0,0818	0,0069

En la figura y la tabla anteriores puede observarse que los valores de capilaridad efectiva en el sentido tangencial son menores que los encontrados en el sentido radial, resultados coincidentes con los encontrados por Stone en 1957, aunque los valores respectivos hallados por este autor son un tanto mayores. Se observa además que la desviación estándar de la capilaridad en el sentido tangencial es menor que la correspondiente al sentido longitudinal, lo que puede explicarse por la presencia de madera temprana y tardía en el correspondiente anillo anual, lo que aumenta la heterogeneidad de la madera.

5.7.2. Efecto del espesor

Se realizaron determinaciones de capilaridad efectiva en el sentido tangencial en una solución 0,1 M de NaCl a 20 °C en láminas de 100 a 560 μm de espesor.

La **Figura 5.16** muestra la capilaridad efectiva en función del espesor de las láminas. Los valores obtenidos para espesores pequeños (cerca de 100 μm) son mayores que el resto, debido a que la integridad de las láminas de este espesor era dudosa; además este espesor puede no ser representativo de más de una unidad característica de la madera (nótese que el tamaño medio de los vasos es 100 μm). Se observa que la capilaridad para láminas de entre 200 y 250 μm es inferior a las demás. Sin embargo, los valores obtenidos son muy similares entre 350 y 560 μm .

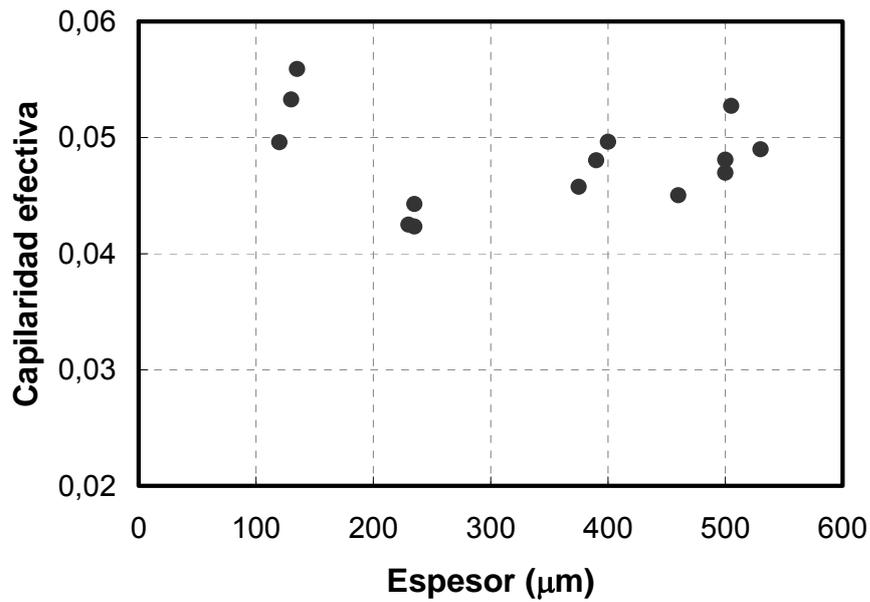


Figura 5.16. Capilaridad efectiva tangencial en función del espesor de las láminas, determinada con NaCl 0,1 M a 20°C.

Debido a que es muy difícil la obtención de láminas de mayor espesor así como su posterior impregnación, se determinó la capilaridad efectiva con un conjunto, de diferentes cantidades de láminas superpuestas, como una forma de incrementar el espesor de la muestra. La determinación se realizó con láminas sin tratamiento, láminas sujetas a un leve tratamiento (NaOH 0,1 M, 45°C, 15 minutos) y láminas sometidas a un tratamiento más severo (NaOH 0,1 M, 45°C, 2 horas).

El espesor de las láminas se midió en cada caso de la misma manera que el espesor de varias láminas, resultando siempre igual a la suma de los espesores correspondientes.

Sin embargo los resultados obtenidos no fueron los esperados. Como se aprecia en la **Figura 5.17** la capilaridad efectiva aumenta al aumentar el número de cortes. Este efecto es mayor para los cortes sin tratar (en el que representa un 100% de aumento) y disminuye con el tratamiento (para cortes con el tratamiento más severo representó el 10% de aumento). Este incremento en la capilaridad efectiva se puede explicar debido a un efecto superficial y a que la unión entre las láminas nunca es perfecta como en una sola pieza, existiendo entre ellas una capa de líquido que incrementa la capilaridad.

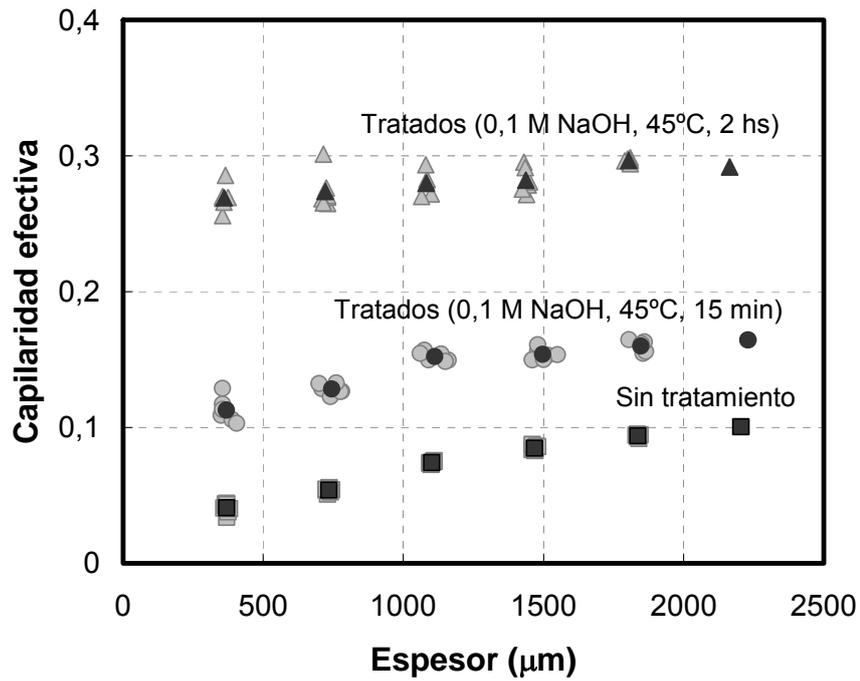


Figura 5.17. Capilaridad efectiva en función del espesor obtenida mediante la medición de láminas superpuestas. En gris se representan los valores individuales y en negro los promedios obtenidos para un mismo número de láminas.

La **Tabla 5.5** muestra los promedios y las desviaciones estándares obtenidos para cada número de láminas según el nivel de tratamiento.

Tabla 5.5. Valores medios y desviaciones estándares de la capilaridad efectiva con diferentes tratamientos y con distinto número de láminas.

Nº de cortes	Valor medio	Desviación estándar	Nº de determinaciones
Sin tratamiento			
1	0.04072	0.00073	8
2	0.05386	0.00073	8
3	0.07408	0.00073	8
4	0.08478	0.00073	8
5	0.09381	0.00092	5
0,1 N; 45°C; 15 min			
1	0.11281	0.00221	6
2	0.12821	0.00221	6
3	0.15219	0.00221	6
4	0.15387	0.00221	6
5	0.16001	0.00221	6
0,1 N; 45°C; 2 hs			
1	0.26917	0.0298	6
2	0.27276	0.0298	6
3	0.27998	0.0298	6
4	0.28214	0.0298	6
5	0.29653	0.0298	6

Por todo lo expuesto en este punto (5.7.2), se eligió un espesor de 350 μm para las demás determinaciones, ya que este espesor es representativo de más de una unidad característica de la madera, es fácil de obtener e impregnar, y la velocidad de difusión en el volumen de la misma es importante.

5.7.3. Efecto de la concentración o fuerza iónica del medio

Para determinar el efecto de la fuerza iónica del medio se realizaron determinaciones en soluciones de NaCl de diferentes concentraciones. Se utilizaron láminas sin tratamiento y láminas tratadas con 0,1 M de NaOH a 45°C por 2 hs, midiendo en soluciones de NaCl 1 M, 0,1 M, 0,05 M y 0,01 M. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado. La **Figura 5.18** muestra los resultados obtenidos.

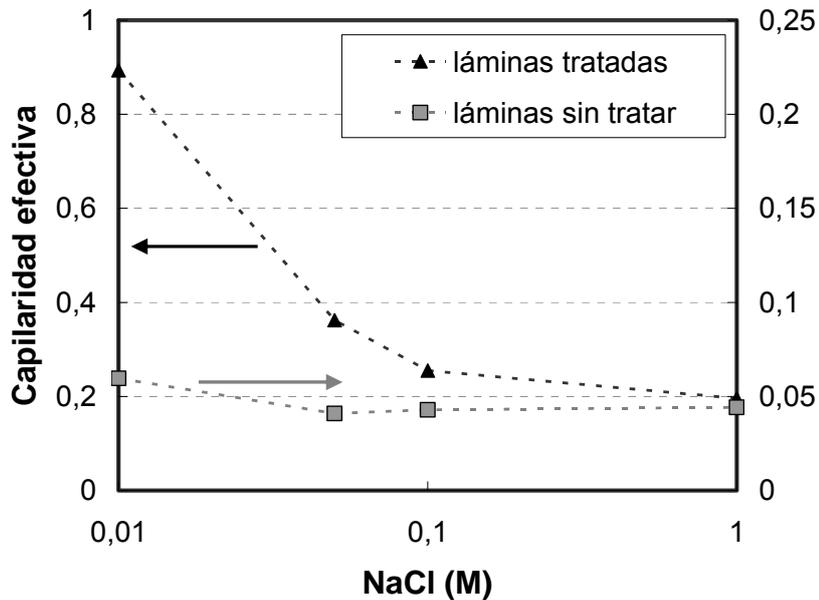


Figura 5.18. Capilaridad efectiva para diferentes concentraciones de NaCl y para láminas de madera tratadas (0,1 M NaOH; 45°C; 2 hs) y sin tratar.

El tratamiento estadístico de los datos mostró que para las láminas crudas no existe una diferencia significativa entre las determinaciones realizadas con concentraciones de 0,05 M, 0,1 M y 1 M. Sin embargo existe una diferencia significativa entre 0,01 M y las demás concentraciones. Las láminas tratadas mostraron diferencias significativas entre todas las concentraciones. (El resultado del test de rangos múltiples se encuentra en el Anexo).

Se puede atribuir la elevación de la capilaridad efectiva que ocurre en soluciones de baja concentración a la mayor conductividad que presenta la pared, dada la existencia de los grupos ácidos ionizados en relación a la conductividad de la solución. Puede estimarse para madera no tratada un contenido de grupos ácidos de $82,5 \text{ meq.Kg}^{-1}$, lo que significa una concentración de iones aproximada de 0,049 M; aunque éstos tengan movilidad restringida aportan conductividad a la madera. Este efecto se minimiza para la madera en solución de mayor fuerza iónica y/o para madera tratada.

En base a los resultados obtenidos, se evitó trabajar con fuerza iónica baja, eligiendo 0,1 M como concentración mínima de trabajo.

5.7.4. Efecto del pH y de la temperatura del medio

Se realizaron determinaciones por duplicado a diferentes pH y temperaturas según muestra la **Tabla 5.6**.

Tabla 5.6. Concentraciones y temperaturas utilizadas en las determinaciones.

pH	Concentración de NaOH (M)	Concentración de NaCl (M)	Temperatura (°C)
7	-	0,1	20 – 45 - 90
12	0,01	0,1	20 – 45 - 90
13	0,1	-	20 – 45 - 90
13,5	0,316	-	20
14	1	-	20 – 45 - 90

La **Figura 5.19** muestra la variación temporal de la capilaridad efectiva tangencial para diferentes pH a 20 °C. Se puede observar que la capilaridad aumenta a medida que el tiempo transcurre, siendo este aumento más rápido para altos pH.

A pH 7 el valor de capilaridad se mantiene constante prácticamente desde el inicio de la medición. A medida que el pH aumenta, crece la pendiente de aumento de capilaridad efectiva con el tiempo. A pH 13,5 y 14 alcanza una meseta (a partir aproximadamente de los 50 y 100 minutos, respectivamente). Para pH 12 y 13 el valor de la capilaridad efectiva no se estabiliza durante el tiempo de medición.

Este aumento en la capilaridad se debe al hinchamiento alcalino y a las reacciones químicas como la de deacetilación. La contribución relativa de cada una de ellas no puede obtenerse de estas determinaciones.

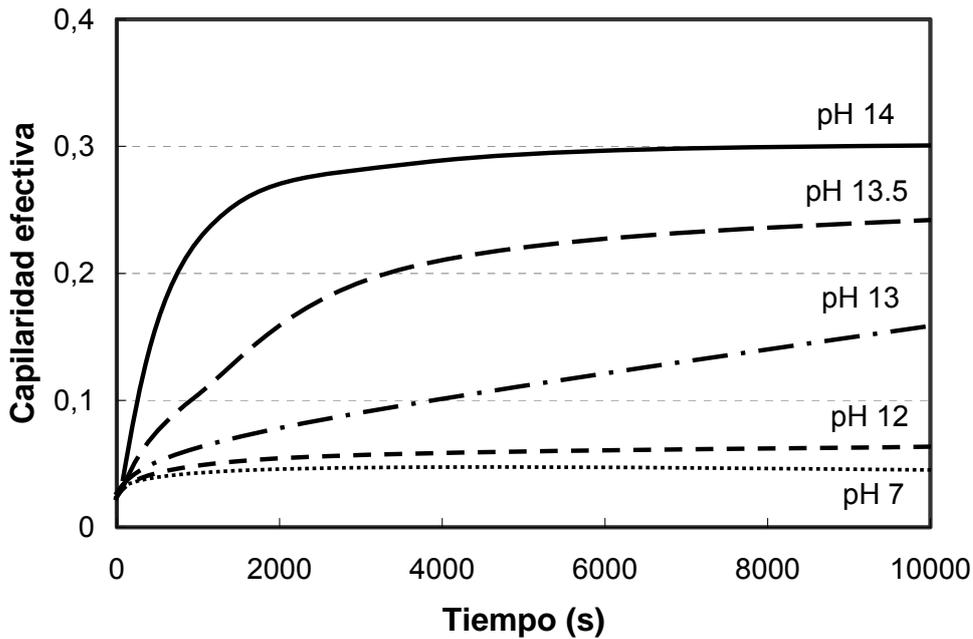


Figura 5.19. Capilaridad efectiva a 20 °C y diferentes pH en función del tiempo.

Las Figuras 5.20 y 5.21 muestran la variación temporal de la capilaridad efectiva tangencial para 45 °C y 90 °C, respectivamente, para pH 14, 13, 12 y 7. El comportamiento en estos casos es similar al observado a 20°C, pero a medida que la temperatura aumenta, aumenta también la velocidad de crecimiento de la capilaridad. El aumento de la temperatura produce un aumento en la velocidad de reacción, como se demostró en el Capítulo 3 de esta Tesis, lo que explica este aumento en la velocidad de cambio.

Si se comparan las curvas obtenidas a pH 14 se observa que a 20 °C se alcanza la meseta a los 3000 segundos aproximadamente (50 min); a 45 °C son suficientes 2000 segundos ($\cong 33$ min) mientras que a 90 °C se requieren 1000 segundos ($\cong 16$ min). Además los niveles de capilaridad efectiva alcanzados son 0,3 para 20 °C, 0,33 para 45 °C y 0,37 para 90 °C.

Sucede algo similar para pH 13. Los tiempos para alcanzar las mesetas a 45 °C y 90 °C son 8000 ($\cong 133$ min) y 1500 segundos (25 min), respectivamente; mientras que a 20 °C no se alcanza durante la experiencia. Los valores máximos alcanzados son 0,27 para 45 °C y 0,35 para 90 °C.

También se observa para pH 12 que a 90 °C se estabiliza el valor en 0,34 a los 3000 segundos (50 min), mientras que a menores temperaturas sigue creciendo lentamente.

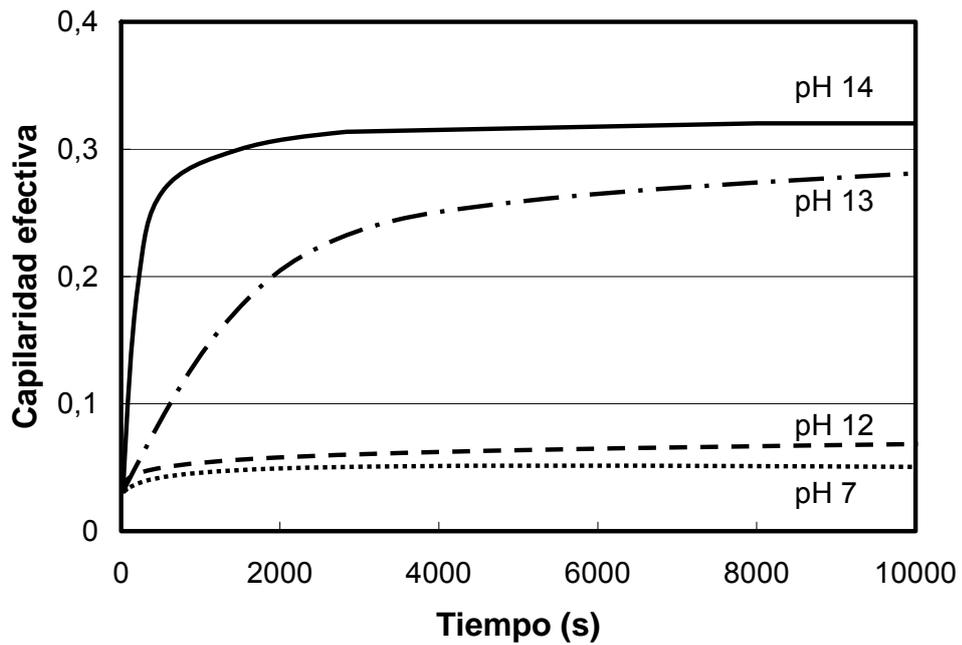


Figura 5.20. Capilaridad efectiva a 45 °C a diferentes pH en función del tiempo.

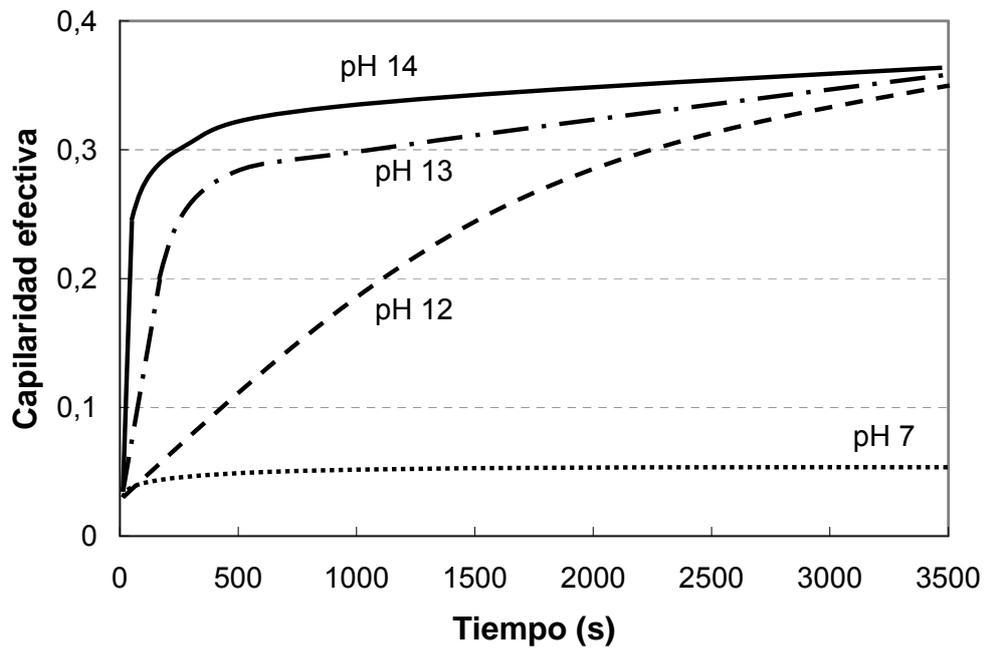


Figura 5.21. Capilaridad efectiva a 90 °C a diferentes pH en función del tiempo.

La Figura 5.22 muestra la capilaridad efectiva tangencial en función del pH para madera de eucalipto obtenida a 20, 45 y 90 °C después de 60 minutos. Se eligió el período de 60 minutos porque en la mayoría de los casos este tiempo es suficiente para alcanzar la estabilización del valor de la capilaridad efectiva. Como referencia se agregaron en esta

figura los datos obtenidos por Stone (1957) para álamo a 25 °C y 24 hs de tratamiento. El mayor espesor de la madera utilizada por Stone (1957) da una evolución más lenta y requiere tiempos más largos para alcanzar la estabilización del valor.

Los resultados obtenidos a bajas temperaturas (20 °C y 45 °C) están de acuerdo con los encontrados por Stone (1957). La alcalinidad tiene un efecto importante en la capilaridad efectiva cuando el pH aumenta desde 12,5 a 13,5. Por otro lado, los resultados encontrados aquí revelan un claro efecto de la temperatura. El escalón encontrado en la capilaridad efectiva se mueve a pH más bajos cuando la temperatura se incrementa a 90 °C. La responsable de esta diferencia en la relación capilaridad efectiva y pH es la reacción química, que a elevadas temperaturas se produce más rápidamente.

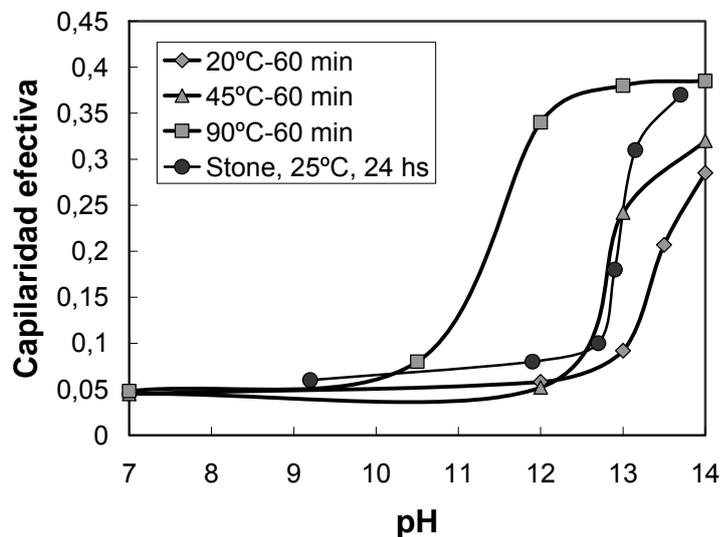


Figura 5.22 Capilaridad efectiva tangencial a 20 °C, 45 °C y 90 °C y 60 minutos en función del pH para madera de eucalipto. Para la comparación se agregan los datos de Stone que corresponden a 25 °C y 24 hs.

5.8. CONCLUSIONES PARCIALES DE LA PARTE “B”

Al igual que los resultados encontrados por J.E. Stone en 1957, la capilaridad efectiva en el sentido tangencial es menor que en el sentido radial. Se observó además que la desviación estándar de la misma en el sentido tangencial es menor que la correspondiente al sentido radial. La presencia de madera temprana y tardía en el anillo anual que aumenta la heterogeneidad de la madera puede ser la causa de esto.

Las láminas de espesores superiores a 300 μm tienen capilaridades efectivas similares y menores a las láminas de menor espesor, lo que indica que trabajar con espesores más pequeños puede no ser representativo.

La fuerza iónica del medio resultó influyente sobre las determinaciones cuando ésta es muy pequeña tanto para láminas crudas como tratadas. La mayor conductividad que presenta la pared dada la presencia de los grupos ácidos ionizados en relación a la conductividad de la solución explica dicho fenómeno.

El método permite determinar la variación de la capilaridad efectiva en el tiempo cuando las mediciones se llevan a cabo en un medio reaccionante e hinchante. El aumento observado en la capilaridad se debe al hinchamiento alcalino y a las reacciones químicas como la de deacetilación, cuya contribución relativa es muy difícil de obtener de estas determinaciones. A igual temperatura, las evoluciones resultaron ser más rápidas cuando el pH de la solución es mayor. Lo mismo ocurre para igual pH cuando aumenta la temperatura. Para condiciones moderadas la evolución es lenta, prácticamente de pendiente constante. Sin embargo, para condiciones de elevada temperatura o pH, las evoluciones son rápidas y luego de un tiempo la capilaridad alcanza un valor máximo constante.

Los resultados obtenidos de capilaridad efectiva en función del pH a bajas temperaturas están de acuerdo con los encontrados por J.E. Stone en 1957. Se observó un fuerte efecto de la alcalinidad en la capilaridad efectiva cuando el pH aumenta desde 12,5 a 13,5. Además se observó un claro efecto de la temperatura. El aumento en la capilaridad efectiva se mueve a pH más bajos cuando la temperatura aumenta. Este corrimiento se puede explicar por la reacción química que a elevadas temperaturas alcanza una mayor velocidad.

Parte “C”: Comparación entre ambos métodos. Expresión de Capilaridad Efectiva en función de las variables

5.9. COMPARACIÓN ENTRE AMBOS MÉTODOS

5.9.1. Comparación de los valores de capilaridad efectiva obtenidos con ambos métodos

Para comparar los datos obtenidos con los dos métodos utilizados, se realizaron determinaciones de las mismas láminas con ambas celdas, utilizando NaCl 0,1 M, a 20°C. Estas láminas ya habían sido utilizadas en determinaciones anteriores; por lo tanto, todas ellas contenían un porcentaje de acetilo diferente. La **Figura 5.23** muestra los resultados obtenidos. Se puede observar que los valores hallados con ambos métodos son muy similares, sobre todo para valores altos de capilaridad efectiva. Para valores bajos de la misma los datos obtenidos con las determinaciones en estado estacionario son algo mayores que los hallados con el método dinámico.

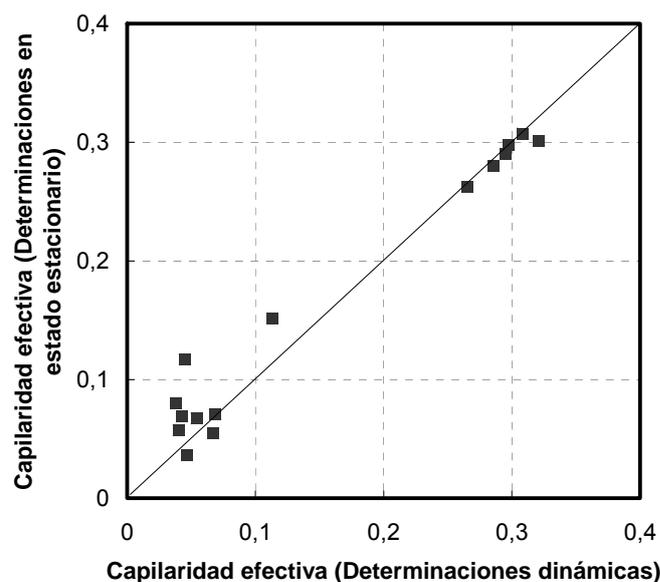


Figura 5.23. Comparación de los valores de capilaridad efectiva obtenida con ambos métodos

5.9.2. Ventajas y desventajas de cada uno de los métodos.

5.9.2.1. Determinaciones con celda en estado estacionario

Ventajas

- Rápidas mediciones sobre distintas zonas de una misma lámina para determinación de capilaridad efectiva en ambas direcciones.

Desventajas

- Dificultad de termostatación: requiere tiempos prolongados, sólo se puede trabajar a temperatura ambiente.
- Debido a que la celda de medición está constituida por placas sobre las que apoya la lámina, la transferencia de masa desde el medio a la madera se encuentra restringida. Esto no permite la reposición de los reactivos que se consumen por reacción química dentro de la lámina. Además, no se puede evitar el efecto de la reacción química, por lo que se debe trabajar con madera con diferentes tratamientos y NaCl para evitar reacción química durante las determinaciones.

5.9.2.2. Determinaciones dinámicas

Ventajas

- Al encontrarse la madera en contacto directo con la solución de estudio, las velocidades de transferencia de masa y calor son mucho más rápidas. Esto permite:
 - Trabajar a diferentes temperaturas.
 - Realizar determinaciones a medida que transcurre la reacción química.

5.10. EXPRESIÓN DE AJUSTE

Para el modelado del fenómeno de impregnación es necesario conocer la dinámica de la capilaridad efectiva con las diferentes variables que intervienen en el proceso. Esto resulta complejo a partir de las evoluciones encontradas.

Es por ello que mediante la expresión cinética obtenida en el **Capítulo 3** se realiza un cambio de la variable tiempo por la variable contenido de grupos acetilo. Las **Figuras 5.24, 5.25 y 5.26** muestran la variación de la capilaridad efectiva tangencial con estas nuevas

variables: acetilos (%), NaOH (mol.L⁻¹) y temperatura (°C). Las curvas no están “completas” para algunas concentraciones porque los tiempos de deacetilación son demasiados largos y no se prolongó lo suficiente la experiencia. A su vez, la velocidad de reacción a pH 14 es demasiado elevada, no pudiéndose obtener los valores correspondientes a valores altos de acetilos.

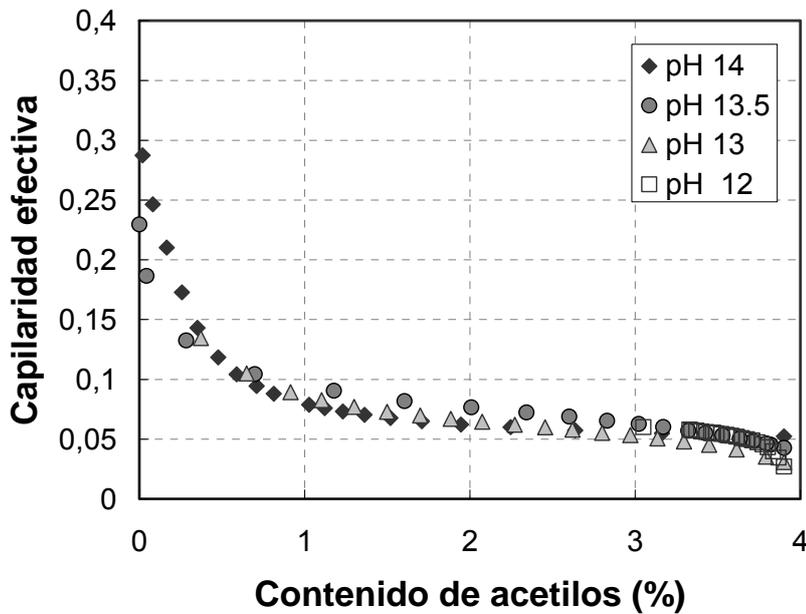


Figura 5.24. Capilaridad efectiva tangencial en función del contenido de grupos acetilos para 20 °C y a diferentes pH.

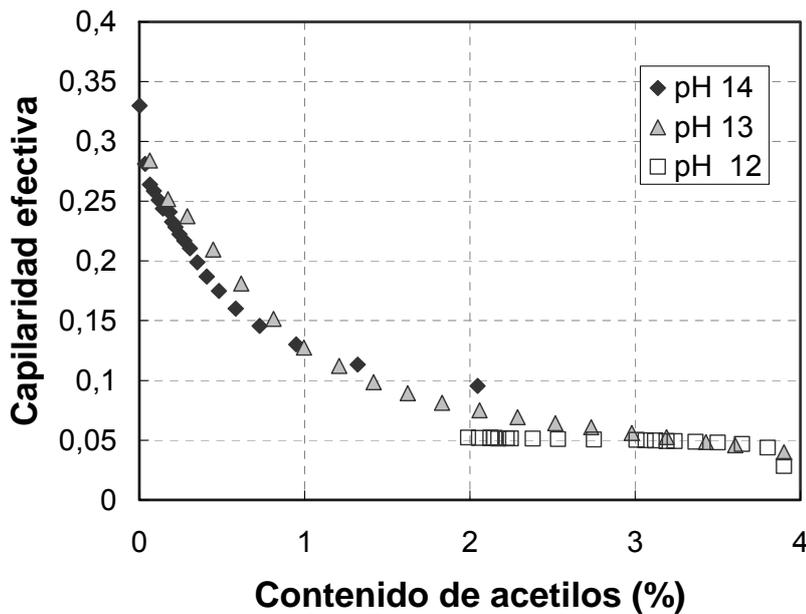


Figura 5.25. Capilaridad efectiva tangencial en función del contenido de grupos acetilos para 45 °C y a diferentes pH.

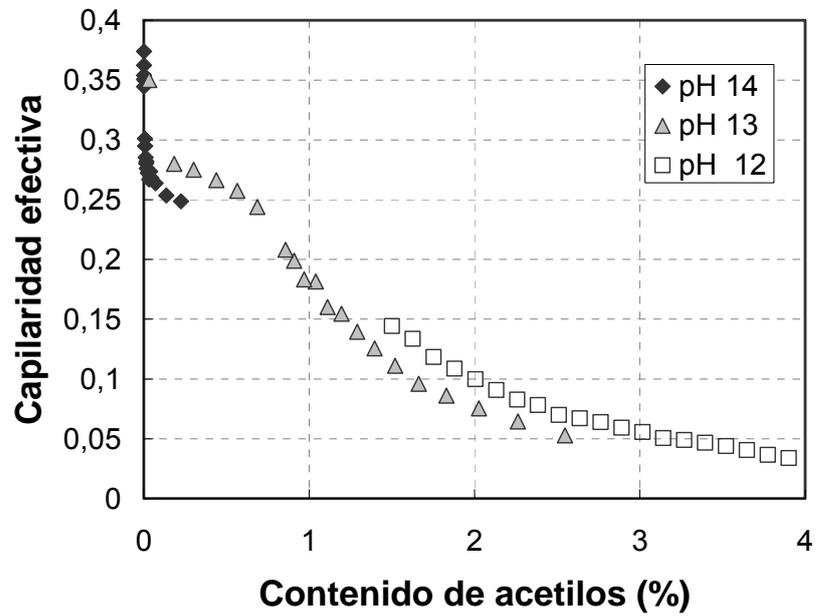


Figura 5.26. Capilaridad efectiva tangencial en función del contenido de grupos acetilos para 90 °C y a diferentes pH.

La Figura 5.27 muestra la capilaridad efectiva en función del contenido de grupos acetilos para pH 13 a 20, 45 y 90 °C.

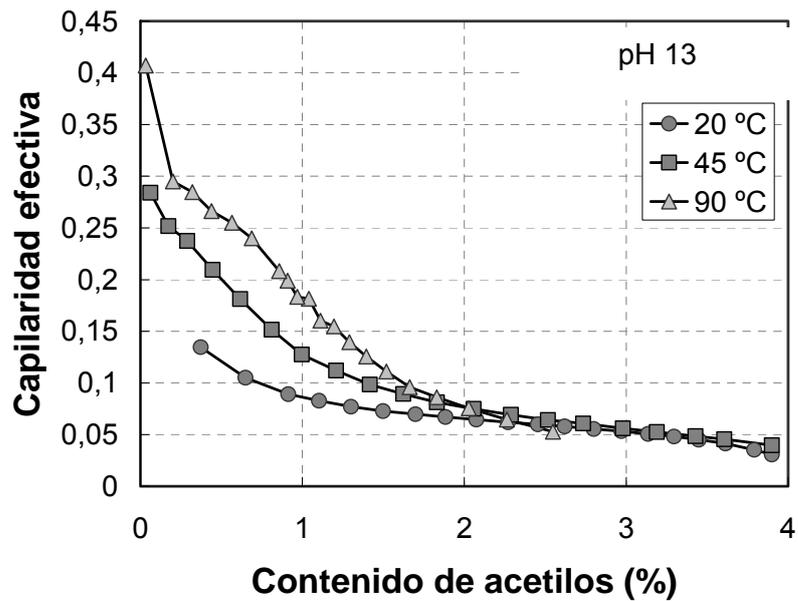


Figura 5.27. Capilaridad efectiva tangencial en función del contenido de grupos acetilos para pH 13 y a diferentes temperaturas.

La **Figura 5.24** muestra que el contenido de acetilos tiene una fuerte influencia sobre la capilaridad efectiva. A 20 °C las curvas siguen una misma tendencia para todos los valores de pH. Al comparar las **Figuras 5.24, 5.25 y 5.26** se observa que las curvas tienen similar tendencia. Sin embargo, los valores de capilaridad efectiva alcanzados para un mismo pH son mayores con el aumento de la temperatura, efecto que se observa claramente en la **Figura 5.27**.

Para pH 14 el proceso es muy rápido, existiendo probablemente limitaciones de transferencia de masa en las láminas. Las curvas a este pH poseen una forma compleja. Por lo tanto el ajuste de esta con una ecuación es complicado. Es por eso que se tomaron sólo las condiciones de la **Tabla 5.7** para obtener un ajuste.

Temperatura (°C)	pH
20	13 – 13,5
45	12 – 13
90	12 - 13

Se consideró el promedio de los duplicados y se eligió para cada condición un conjunto de 20 datos de tal forma que la capilaridad efectiva tenga incrementos equidistantes. Se realizó una regresión múltiple de estos datos, obteniéndose la siguiente correlación:

$$\begin{aligned}
 \text{Capilaridad efectiva} = CE = & -0,634921 + 0,299829.(y_{\text{Acetilo}}) \\
 & - 0,00853638.(y_{\text{Acetilo}})^3 - 0,00162029.(y_{\text{Acetilo}}).T + 0,000227898.(y_{\text{Acetilo}})^2.T \\
 & + 0,00285069.T
 \end{aligned}
 \tag{5.20}$$

$$R^2_{\text{ajustado}} = 95,3 \%$$

En el Anexo se muestra la tabla de los parámetros con sus respectivos errores y valores de **p**.

La **Figura 5.28** muestra la superficie de respuesta obtenida mediante esta correlación.

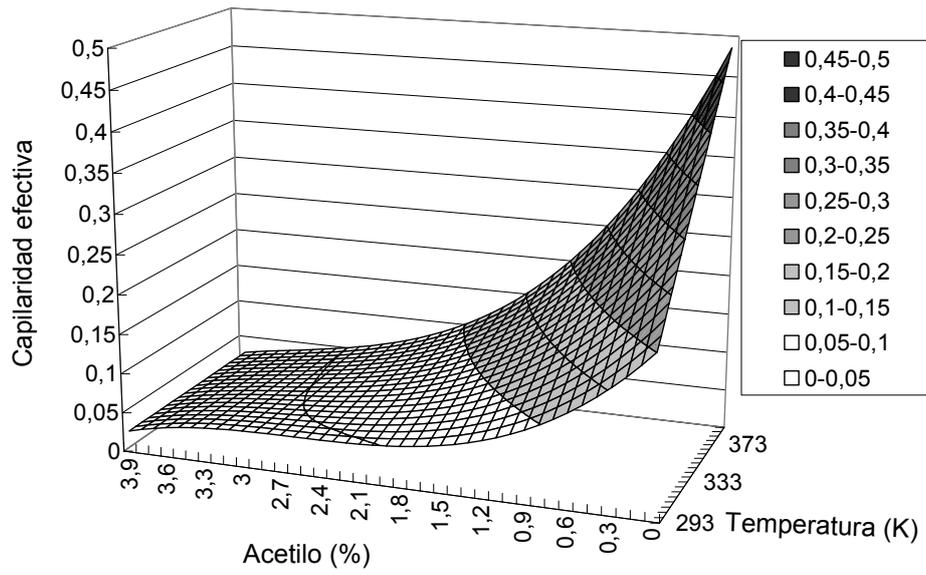


Figura 5.28. Superficie de respuesta de capilaridad efectiva con los grupos acetilo y la temperatura.

Anexo

A.1. TEST DE RANGOS MÚLTIPLES

Las **Tablas A.1** y **A.2** muestran el test de rangos múltiples para las diferentes concentraciones de NaCl (niveles) para madera sin tratamiento ($p= 0,0016$) y con tratamiento ($p=0,0000$), respectivamente, de la subsección “**5.7.3. Efecto de la concentración ó fuerza iónica del medio**”.

Tabla A.1. Método: 95,0 % LSD

Nivel	Cantidad	Media	Grupos homogéneos
0,05	2	0,0409	A
0,1	2	0,0429	A
1	2	0,0442	A
0,01	2	0,0596	B

Tabla A.2. Método: 95,0 % LSD

Nivel	Cantidad	Media	Grupos homogéneos
1	3	0,196	A
0,1	3	0,255	B
0,05	3	0,362	C
0,01	3	0,893	D

A.2. ANÁLISIS DE LA REGRESIÓN MÚLTIPLE

La **Tabla A.3** muestra el análisis de regresión múltiple para capilaridad efectiva en función del contenido de grupos acetilo y temperatura. La **Tabla A.4** muestra el análisis de varianza del modelo.

Tabla A.3. Valores de la regresión múltiple.

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	Estadístico-T	Valor de p
Constante	-0,6349	0,0376	-16,87	0,0000
Acetilo	0,2998	0,0256	11,70	0,0000
(Acetilo) ³	-0,0085	0,00141	-6,058	0,0000
Acetilo*T	-0,0016	0,00011	-14,22	0,0000
(Acetilo) ² *T	0,0002	0,000024	9,223	0,0000
T	0,0028	0,00013	22,13	0,0000

Tabla A.4. Análisis de varianza para el modelo propuesto.

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Cuadrados medios	Relación-F	Valor de p
Modelo	0,4928	5	0,09857	484,2	0,0000
Residuo	0,02320	114	0,0002035		
Total (corr)	0,5160	119			

$R^2 = 95,5 \%$ $R^2_{\text{ajustado}} = 95,3 \%$
 Error estándar de la estimación = 0,014 Error medio absoluto = 0,0101

5.11. BIBLIOGRAFÍA.

Doyle, M., Lewittes, M. E., Roelofs, M. G., Perusich, S. A., Lowrey, R. E. (2001). *"Relationship between Ionic Conductivity of Perfluorinated Ionomeric Membranes and Nonaqueous Solvent Properties."* Journal of Membrane Science. 184: 257-273.

Stone, J. E. (1957). *"The effective capillary cross-sectional area of wood as a function of pH."* Tappi Journal. 40 (7): 539-541.

Vicente, M. S., Gottifredy, J. C. (2000). *"Effect of Volume Change due to Absorption in Polymer Membranes."* Journal of Membrane Science. 169: 249-254.

Zanuttini, M., Marzocchi, V. (1997). *"Kinetics of alkaline deacetylation of poplar wood."* Holzforschung. 51(3): 251-256.

Perfiles experimentales de impregnación

En este capítulo se analiza el patrón de impregnación alcalina de madera de eucalipto bajo condiciones similares a las utilizadas industrialmente. Esto implica una etapa de vaporado seguida de una impregnación bajo presión.

Se determinan experimentalmente los perfiles de álcali, contenido de líquido, grupo acetilo, sodio y acetato sobre madera de eucalipto de 6 y 8 años de edad.

En base a los resultados se discuten los mecanismos de penetración y difusión y su importancia relativa.

El mecanismo de difusión con reacción química simultánea descrito en base a un frente de impregnación de los iones y un frente de reacción del contenido de acetilos en la madera permite cuantificar el nivel de avance del proceso en cada caso.

6.1. INTRODUCCIÓN

En la impregnación alcalina el espesor de las astillas es la dimensión crítica; ésta corresponde a la dirección radial o tangencial de la madera (Gullichsen y col., 1992 y 1995). Aún en la dirección tangencial, en la cual no existen elementos morfológicos capaces de conducir líquidos, el fenómeno de la impregnación resulta un proceso complejo. Éste implica el desplazamiento del aire en dirección longitudinal, penetración de líquido y difusión de vapor, de agua y/o reactivos. La llegada del álcali a cada punto de la madera y las reacciones químicas inducen el hinchamiento, modificando sustancialmente el estado físico de las paredes fibrosas y la estructura de la madera. Esto a su vez influye modificando las condiciones de entrada del licor.

Se ha mostrado para madera de álamo que durante la impregnación a bajas temperaturas se establece un frente que separa una zona externa hinchada de una zona interna no reaccionada (Zanuttini y Marzocchi 2003). Zanuttini y col. (2003) han mostrado que las fuertes restricciones a la difusión de la madera antes de ser alcanzada por el álcali y el consumo de álcali por reacción química, conducen a perfiles marcados tipo escalón en la concentración del reactivo en la madera.

En la impregnación a temperaturas de hasta 90 °C la reacción principal es la de deacetilación tanto para madera de álamo (Zanuttini y Marzocchi 2003) como de eucalipto (Zanuttini y col. 2003). Esta reacción es la que produce el consumo de reactivo más importante.

En los procesos industriales modernos se realiza primero un vaporado y luego la impregnación bajo presión y a temperaturas de 100 – 120 °C.

Reiteradamente se mostró que el vaporado previo mejora la impregnación. Malkov y col. (2001-a) estudiaron para madera de coníferas el efecto de un vaporado previo sobre la impregnación, concluyendo que tiempos cortos son suficientes para alcanzar una impregnación cercana a la saturación. Además si se realiza un vacío previo es posible lograr una mejora adicional en la impregnación.

Malkov y col. (2002) interpretan que la mejora lograda por el vaporado se debe a que la elevada temperatura incrementa la presión parcial del vapor removiendo parcialmente el aire presente en la astilla y, además, a que si la temperatura de la astilla se reduce cuando finaliza el vaporado, se produce vacío que facilita la entrada del condensado desde la superficie hacia el interior de la astilla.

En los estudios de impregnación alcalina Malkov y col. (2002) encuentran que el vaporado conduce a un consumo de álcali más rápido al principio, debido a la hidrólisis de carbohidratos con liberación de ácido acético. Estos autores muestran además que el prevaporado y la impregnación con presión reduce los rechazos y baja el número kappa de la pulpa obtenida después de la digestión (Malkov y col. 2001-b y 2002). El efecto del prevaporado sobre estos dos aspectos parece ser más importante que la impregnación bajo presión.

Una vez establecidos los caminos líquidos, puede tener lugar la difusión de los reactivos químicos. En este trabajo se entiende que, sin poner en duda la validez del esquema general -penetración-difusión- al que siempre se recurre para explicar el fenómeno inicialmente planteado por Stone (1957), resulta necesario tener en cuenta que: a) estos mecanismos actúan muchas veces en forma simultánea y b) las reacciones químicas producen efectos que no pueden ser ignorados.

En este capítulo se analizan los perfiles de impregnación tangencial bajo las condiciones industriales modernas, es decir, prevaporado e impregnado bajo presión.

6.2. MATERIALES Y MÉTODOS

6.2.1. Materia prima

Se realizaron dos series de experimentos utilizando equipamiento diferente y dos muestras de madera de *Eucalytus grandis* de diferentes edades y zonas de procedencia.

a) Serie “A”: Impregnación en digestor Weverk (**Figura 6.4.a**) de madera de *Eucalytus grandis* de 8 años de edad provista por CENIBRA Brazil en forma de discos frescos de aproximadamente 3,5 cm de alto. En ellos se podían distinguir dos zonas debido a la diferencia de color. Una zona interna más oscura y otra externa más clara (duramen y albura, respectivamente). De cada disco se obtuvieron 4 cubos de 3,5 cm de lado mediante una cierra de carpintería. Cada uno de estos cubos tenía una parte de madera externa y otra de madera interna. La **Figura 6.1** muestra un esquema de la disposición de los cubos en el disco.

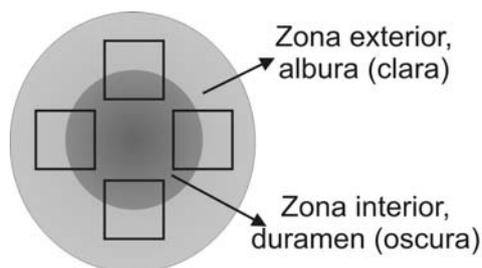


Figura 6.1. Esquema de los cubos obtenidos a partir de los discos de madera de 8 años de edad.

b) Serie “B”: Impregnación en digestor rotativo de 50 L de capacidad (**Figura 6.4.b**) de madera de *Eucalytus grandis* de 6 años de edad (INTA-Concordia–Argentina). Los troncos frescos de esta madera fueron cortados por medio de una sierra sin fin de carpintería para obtener discos de 3,5 cm de alto. En ellos también se podía distinguir una zona interna más oscura y una zona externa más clara. Estos discos fueron luego cortados en cubos de 3,5 cm de lado. A diferencia de lo realizado en la serie “A”, algunos de estos cubos correspondieron a madera exterior y los demás a madera interior. La **Figura 6.2** muestra un esquema y fotografía de la disposición de los cubos en los discos.

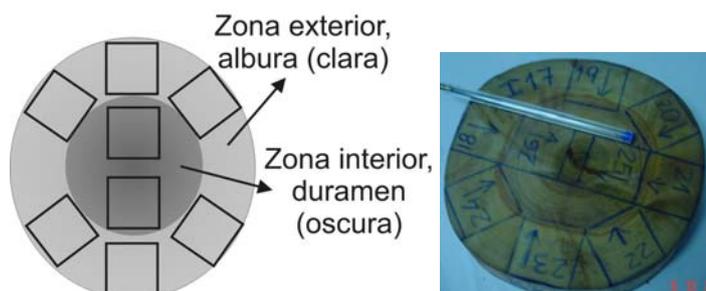


Figura 6.2. Esquema y fotografía de la disposición de los cubos obtenidos de los discos de madera de 6 años de edad.

Luego, se obtuvieron caras tangenciales lineales y paralelas entre sí en todos estos cubos mediante el uso del micrótopo. Se evitó el secado de las muestras en todo momento y fueron conservadas a bajas temperaturas (-10°C) hasta su uso, (se supone aquí que el congelamiento rápido de los cubos no produce cambios importantes en la estructura del material).

En la serie “A”, algunos cubos se dejaron secar antes de ser impregnados para poder estudiar el efecto de esta variable en la impregnación.

6.2.2. Tratamiento: Impregnación

Las condiciones de tratamiento se eligieron de manera de cubrir un rango de temperatura, concentración y tiempo similar a los aplicados en la impregnación industrial. Debido a que no se desea aplicar un análisis de varianza de los resultados, no es necesario un diseño ortogonal.

6.2.2.1. Serie "A"

Se aplicaron las condiciones mostradas en la **Tabla 6.1**.

Temperatura de impregnación (°C)	110	110	110
Tiempo de impregnación (min)	15	30	45
Concentración (g NaOH L ⁻¹)	10	10	10

6.2.2.2. Serie "B"

Cada tratamiento se realizó con 3 cubos, dos de albura y uno de duramen, en las condiciones mostradas en la **Tabla 6.2**.

Temperatura de impregnación (°C)	105	110	120
Tiempo de impregnación (min)	5	5 - 15 - 45	45
Concentración (g NaOH. L ⁻¹)	10	10 -20 - 30	20

La **Figura 6.3** muestra un esquema representativo de las condiciones utilizadas en la serie "B".

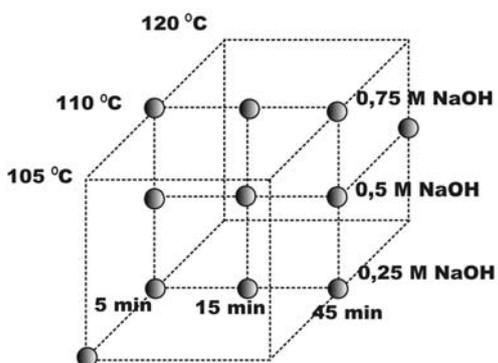


Figura 6.3. Resumen de las condiciones utilizadas en la serie "B".

6.2.2.3. Etapas de los tratamientos

Los tratamientos de ambas series incluyeron las siguientes etapas.

- 1) Carga del licor en el digestor, sujeción de los cubos de madera a la tapa del mismo y cierre del digestor. Para la sujeción se usó un alambre de acero inoxidable asegurando la exposición de cada una de las caras del cubo al tratamiento.
- 2) Calentamiento del licor hasta 105 °C o 110 °C, según el caso. Durante esta etapa se realizó el alivio intermitente de presión del digestor de manera de permitir la salida del aire atrapado en el digestor y lograr una atmósfera de vapor de agua en la parte superior del mismo.
- 3) Prevaporado de las muestras. **Posición (1)** del digestor en la **Figura 6.4.a** o **6.4.b**:
 - Serie “A”: 10 min, 105 °C.
 - Serie “B”: 10 min, 105 °C ó 110°C según corresponda. (105 °C sólo cuando la temperatura de impregnación del tratamiento no superó los 105 °C).
- 4) Calentamiento del licor hasta temperatura de trabajo (105 °C–110 °C–120 °C, según corresponda). **Posición (1)**.
- 5) Inmersión de las muestras en el licor de digestión (diferentes concentraciones y temperaturas según el caso). Para esta etapa se giró el digestor 180° de manera que las muestra quedasen completamente sumergidas en el licor y se procedió a la presurización del reactor hasta 6 bar mediante la introducción de gas nitrógeno. **Posición (2)**.
- 6) Etapa de impregnación. Se mantuvo el reactor en rotación de manera de permitir la homogenización del licor de digestión. La duración de esta etapa varía según el tratamiento.
- 7) Alivio de la presión del digestor manteniendo los cubos sumergidos en el licor (**Posición (2)**) de forma tal de evitar el soplado de los mismos.
- 8) Apertura del digestor e inmersión de los cubos en nitrógeno líquido por un período de 1 hora. De esta forma se disminuye bruscamente la temperatura y así se detienen las reacciones y difusión de los reactivos dentro de los cubos. Luego los cubos fueron colocados a bajas temperaturas (-10 °C) hasta su posterior análisis.

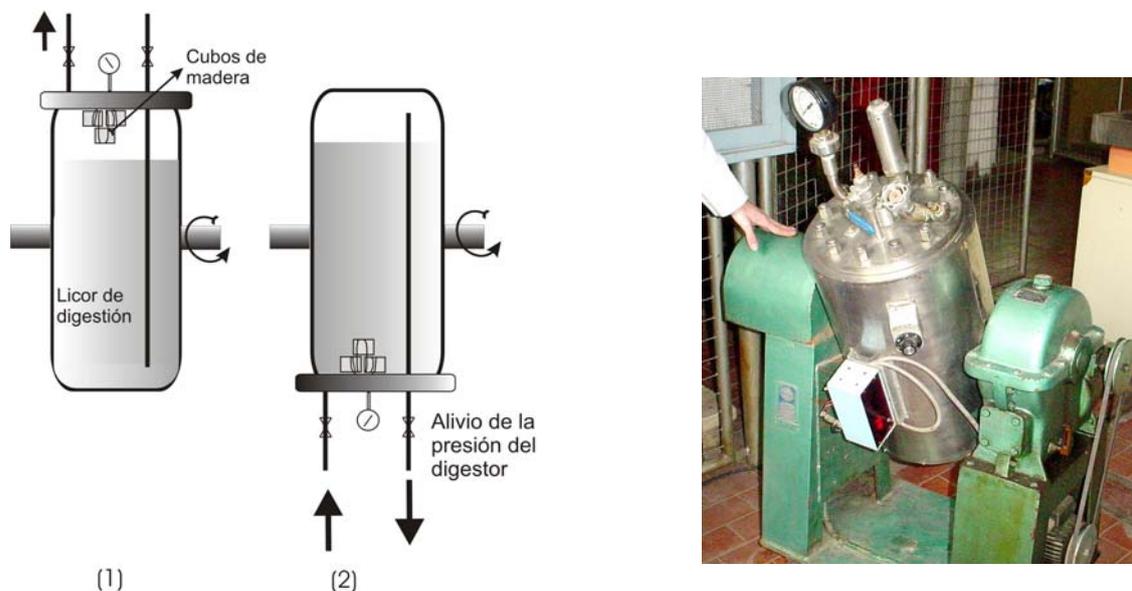


Figure 6.4. a) Esquema y fotografía del digester Weverk utilizado.

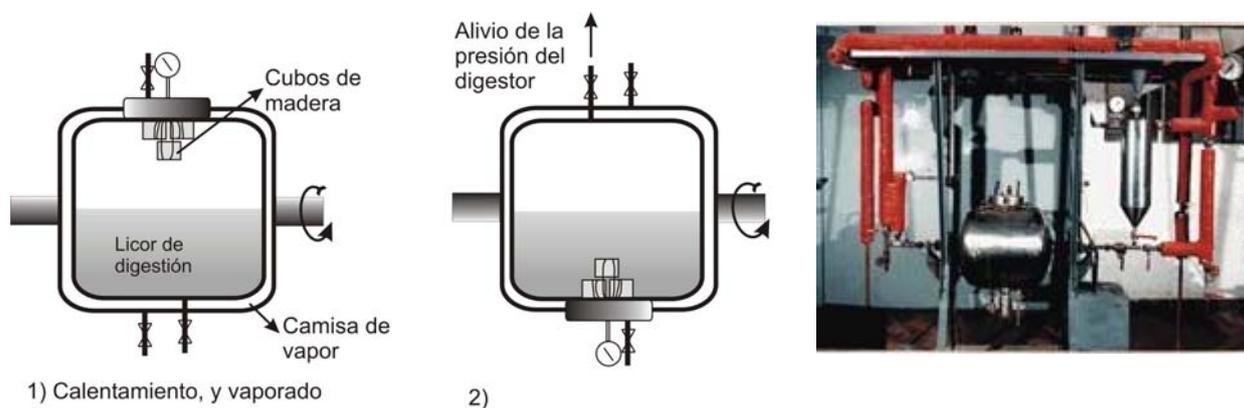


Figura 6.4.b) Esquema y fotografía del digester rotativo con camisa de vapor.

La **Figura 6.5** muestra el ciclo de temperatura correspondiente a uno de los tratamientos. Vaporado: 110 °C – 10 min.; impregnación: 110 °C – 15 min.

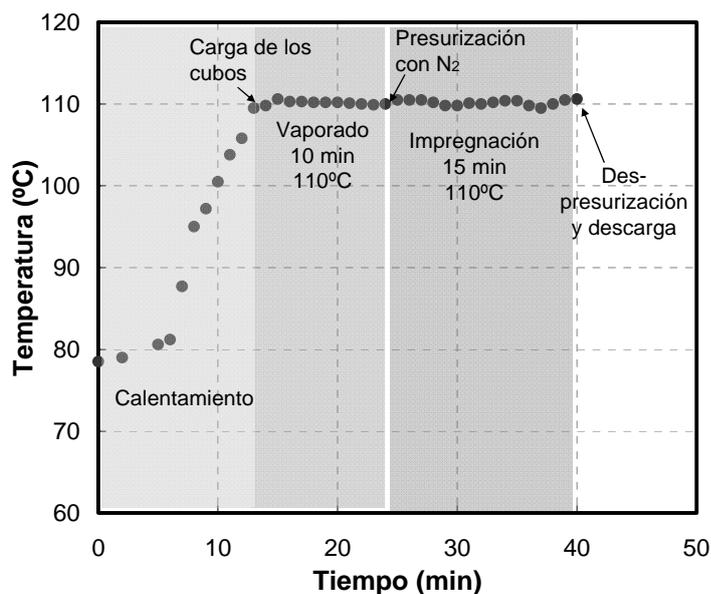


Figura 6.5. Ciclo de temperatura del tratamiento con 10 min. de vaporado a 110 °C y una impregnación de 15 min. a 110 °C.

6.2.3. Análisis

Todos los cubos impregnados (serie “A” y “B”) recibieron el mismo tratamiento posterior.

Los cubos almacenados a bajas temperaturas se procesaron rápidamente. En primer lugar se remueven las caras impregnadas que no son de interés en el análisis (es decir las caras de impregnación radial y longitudinal) (**Figura 6.6.a**). Las caras tangenciales son procesadas con el uso de un micrótopo, sobre esas caras se cortaron láminas sucesivas de 100 µm de espesor; en algunos casos el espesor se incrementó a 200 µm para asegurar la integridad de las láminas (**Figura 6.6.b**). La operación se realizó en el menor tiempo posible de manera de mantener la baja temperatura y la humedad del material. Estas láminas fueron pesadas inmediatamente. Luego se colocaron en un recipiente con 20 mL de agua conteniendo fenolftaleína. Allí se neutralizaron cuantitativamente con ácido clorhídrico 0,005 M para determinar el contenido alcalino de los cortes según indicaba el cambio de color de la fenolftaleína. Esta titulación se realizó en etapas de manera de permitir la difusión del álcali desde los cortes a la solución de titulación. Desde su colocación en agua con fenolftaleína las muestras permanecieron cerradas para evitar la carbonatación del álcali con el aire (**Figura 6.6.c**).

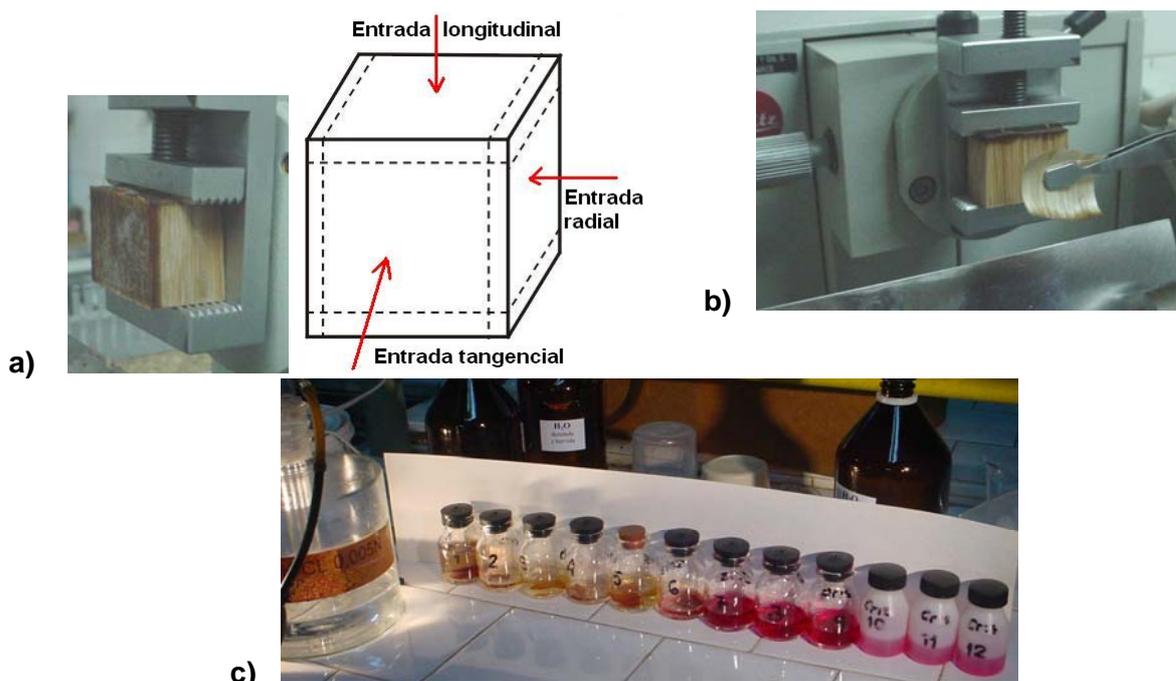


Figura 6.6.

- a) Cubo con la cara de interés lista para ser analizada (las demás caras fueron desvastadas).
- b) Obtención de una de las láminas de madera.
- c) Titulación de las láminas

La **Figura 6.6.a** muestra un cubo con la cara de interés a ser analizada. Se observa que las demás caras han sido desvastadas hasta observar el cambio de color que indicaba que no existía solución de impregnación. La **Figura 6.6.b** muestra la obtención de una de las láminas de madera de un cubo. La **Figura 6.6.c** muestra una serie de recipientes conteniendo la solución y las láminas. Las cinco primeras ya fueron neutralizadas; sin embargo, se sigue dando tiempo a la difusión del álcali presente en la madera para completar la titulación. La muestra N° 6 y subsiguientes no han sido tituladas según lo indica la coloración de la fenolftaleína en el volumen de titulación.

Las láminas se dejaron secar al aire (en ambiente acondicionado a 50 % de humedad), y se pesaron. Se determinó además la sequedad de las mismas. Esto permitió determinar el contenido de líquido de la madera tratada, y calcular la carga o contenido alcalino como $(\text{g NaOH} \cdot \text{Kg madera}^{-1})$ y la concentración alcalina como $\text{g NaOH} \cdot (\text{L solución en la madera})^{-1}$. Luego se determinó el contenido de acetilos de estas láminas $(\text{g acetilo} \cdot 100 \text{ g madera}^{-1})$, con el método de Solar y col. (1987) modificado como se detalla en el **Capítulo 3** de esta Tesis.

Para la determinación del contenido de sodio de algunas láminas, se analizó la solución de titulación mediante espectrometría de emisión atómica de llama.

En algunos casos se realizó una determinación cromatográfica sobre la solución de titulación para cuantificar el contenido de acetatos. Para estas determinaciones se utilizaron las mismas condiciones que para la determinación del contenido de acetilos.

Las zonas duramen y albura (internas y externas) fueron analizadas por separado.

La **Figura 6.7** muestra un esquema del procedimiento seguido con los cubos de madera.

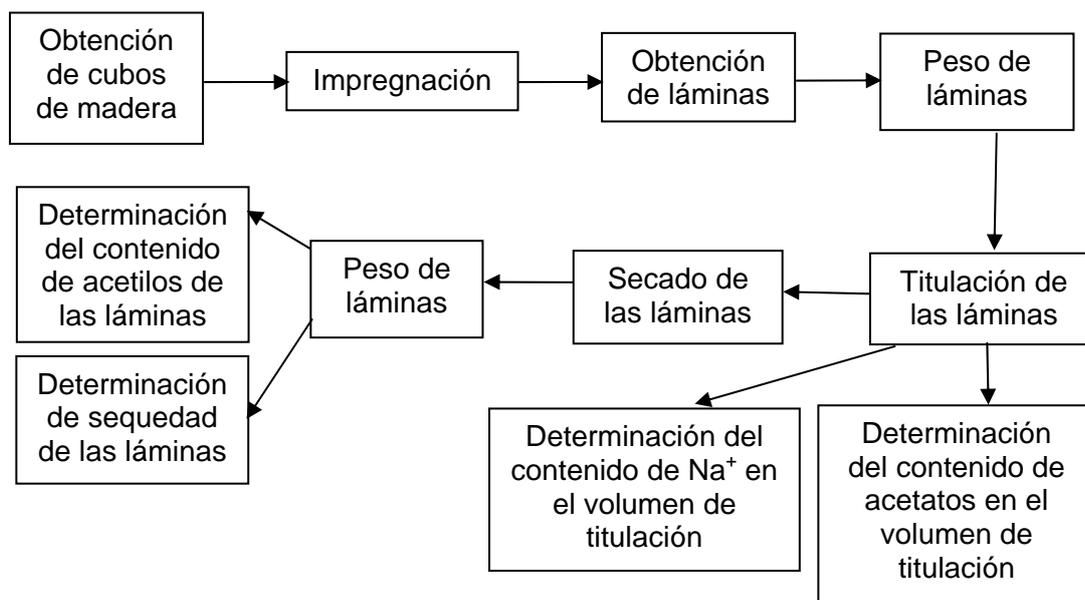


Figura 6.7. Esquema de tratamiento y determinaciones sobre los cubos.

6.3. RESULTADOS

6.3.1. Serie “A”

En la **Figura 6.8** se muestran los perfiles obtenidos para la madera de albura de eucalipto seca tratada con NaOH 10 g.L⁻¹ durante 30 min. a 110 °C. Se observan los perfiles de contenido de grupos acetilos relativo al contenido de la madera original (g acetilo.100 g madera⁻¹) (*10), concentración de hidróxido de sodio (g.L⁻¹), contenido de hidróxido de sodio (g.Kg madera⁻¹), y humedad (g.Kg madera⁻¹) (*10³) en función de la distancia a la interfase licor-madera (μm). El contenido de grupos acetilos está multiplicado por 10.

En la figura se puede observar que los perfiles de hidróxido de sodio y grupos acetilos definen una zona de transición (indicada entre líneas de punto), que comprende la zona entre 1,1 mm y 1,8 mm. De esta zona hacia dentro de la astilla no existe hidróxido de sodio y el contenido de grupos acetilos alcanza su valor máximo correspondiente a la madera sin tratamiento. De esta zona hacia el exterior de la astilla, no hay grupos acetilos, se han consumido completamente. Se observa una disminución en la concentración de hidróxido de sodio en la zona externa, indicando que existen ciertas restricciones para la difusión en esta zona. Por lo tanto se pueden distinguir tres zonas. La primera, entre la zona de reacción y la interfase licor-madera, donde se está produciendo un fenómeno mayormente difusivo del álcali hacia el interior de la madera. Una zona de reacción propiamente dicha, donde el hidróxido de sodio y los grupos acetilos se consumen. Y la tercera que muestra una madera que aún no fue alcanzada por el hidróxido de sodio y que se encuentra intacta.

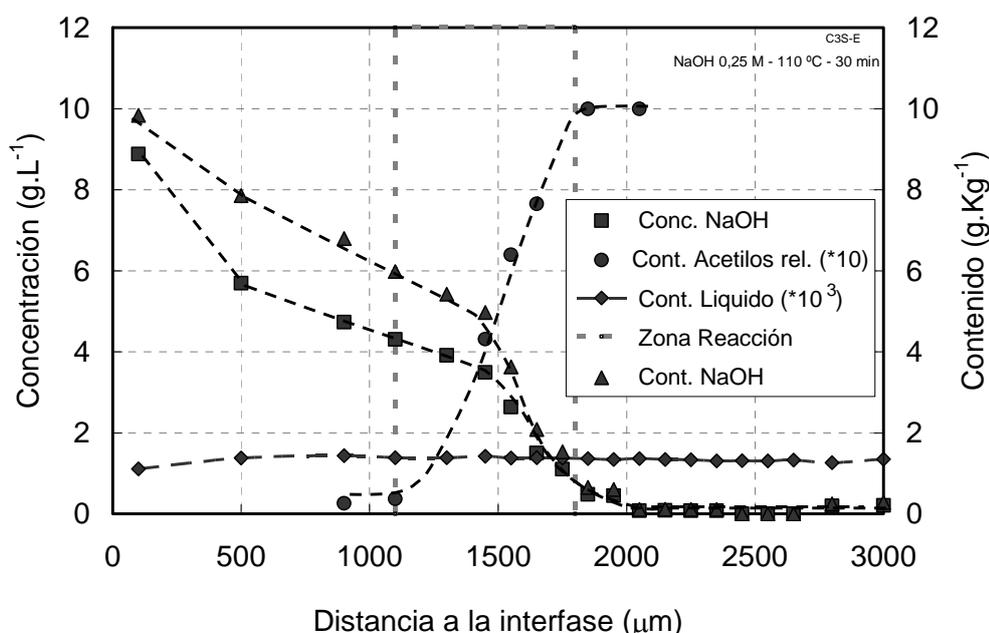


Figura 6.8. Perfiles de impregnación para madera seca de albura de eucalipto, prevaporada a 105 °C e impregnada con NaOH 10 g. L⁻¹ a 0,6 bar y 110 °C durante 30 min en función de la distancia a la interfase licor-madera. Se muestran contenido de hidróxido de sodio, acetilos, líquido y concentración de hidróxido de sodio.

El perfil de líquido encontrado es notablemente plano en un nivel aproximado de 1,6 (g líquido.g madera⁻¹). Si se considera la condición de material de partida (seco al aire), el aumento en el contenido de líquido en el frente de impregnación resulta remarcable. Se puede considerar que este nivel se debe al líquido que ingresa a la madera cuando se realiza una impregnación con presión después del vaporado. Se debe resaltar que la llegada de álcali adicional en el perfil de impregnación no incrementa este nivel de líquido.

En la **Figura 6.9** se muestran los perfiles obtenidos para madera de duramen de eucalipto fresca (nunca secada) impregnada durante 15 min con 10 g NaOH.L⁻¹ a 110 °C.

El patrón de impregnación observado aquí es similar al anterior. Se puede considerar que existe una zona de reacción comprendida entre 1,0 mm y 1,4 mm, la cual es mucho más estrecha que la anterior. La concentración de hidróxido de sodio se reduce desde la interfase hasta la zona de reacción. En la zona exterior varía desde 6,0 a 4,0 (g NaOH.L⁻¹) y el contenido de líquido varía desde 1,6 a 1,8 (g líquido. g madera⁻¹), combinados dan un contenido aproximado de 8,0 (g NaOH.Kg madera⁻¹).

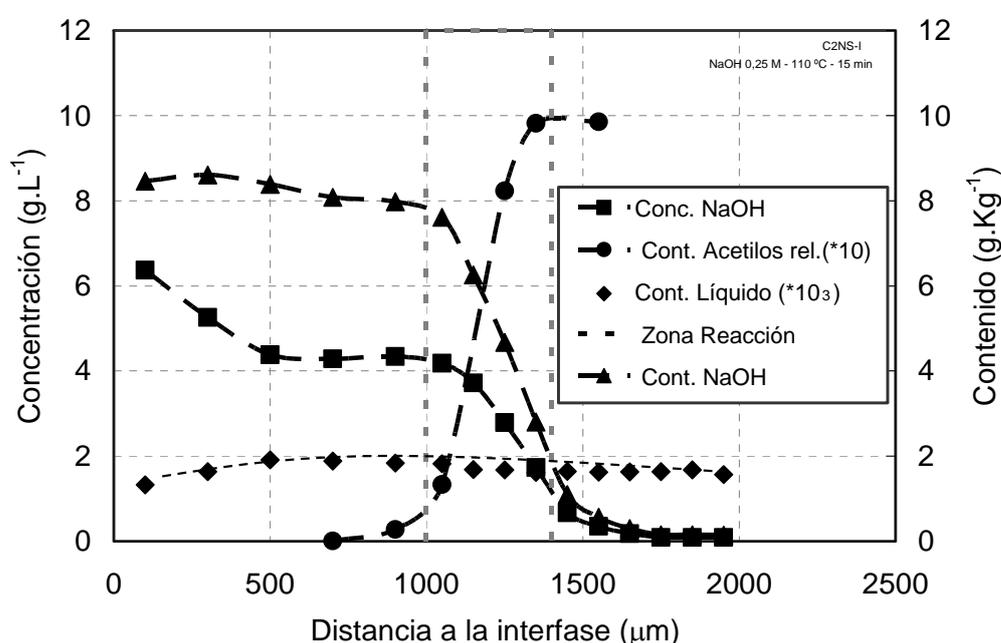


Figura 6.9. Perfiles de contenido de hidróxido de sodio, concentración de hidróxido de sodio, contenido de grupos acetilos relativo al de la madera original (*10) y contenido de líquido (*10³), obtenidos para una impregnación bajo presión de madera fresca de duramen de eucalipto (prevaporado 105°C, impregnación: 110 °C; NaOH 10 g.L⁻¹; 0.6 bar; 15 min).

Desde la zona de impregnación hacia dentro de la astilla, el contenido de líquido es 1,8 g líquido.g madera⁻¹, siendo más alto que el contenido original de la madera (0,8 g.g madera seca⁻¹). El contenido de grupos acetilos muestra el nivel correspondiente a la madera original.

La **Figura 6.10** muestra los perfiles obtenidos en la impregnación con NaOH 10 g.L⁻¹ (0,25 M) a 110 °C por 15 min. para la madera de albura y de duramen. Se puede observar que la posición del frente es similar para ambas maderas, aunque la forma del perfil es un poco más marcada para la madera de duramen, situación que se repitió en la mayoría de los cubos analizados. El perfil de contenido de líquido es similar para ambas maderas

aunque es un poco mayor para la madera de duramen. Esta pequeña diferencia también se observó en otras experiencias.

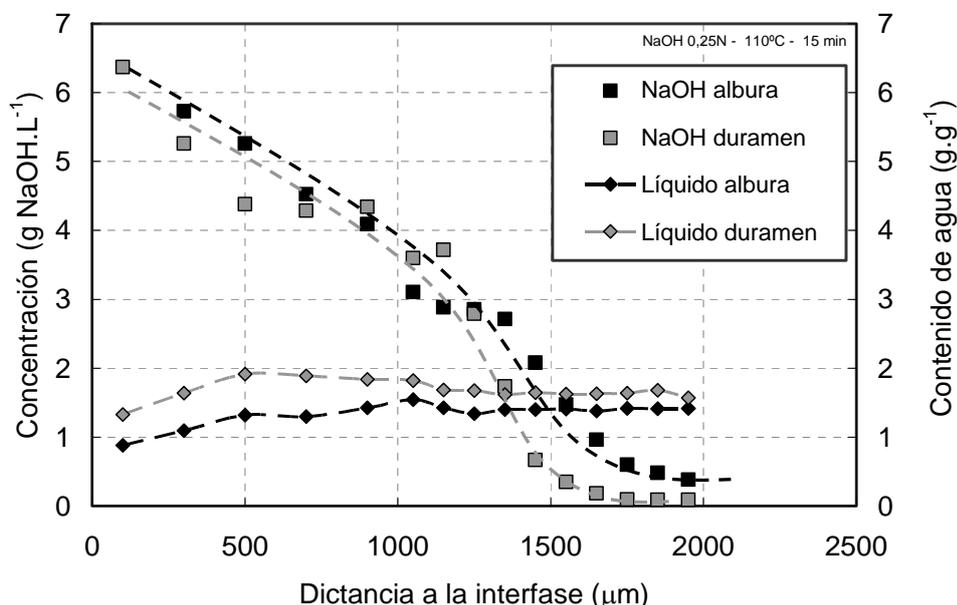


Figura 6.10. Perfiles de concentración de hidróxido de sodio y de contenido de líquido para una madera de eucalipto nunca secada prevaporada a 105 °C e impregnada con NaOH 0,25 M, a 110 °C y 0,6 bar durante 15min.. Comparación entre madera de albura y de duramen.

La **Figura 6.11** muestra los perfiles de contenido de humedad y concentración de hidróxido de sodio para madera de albura seca y fresca (nunca secada) impregnada con NaOH 10 g.L⁻¹ a 110 °C y 30 minutos. No se observa diferencia entre los perfiles de contenido de líquido, lo cual muestra que al realizarse el prevaporado seguido de la impregnación bajo presión, la madera se satura con agua y el contenido de ésta no aumenta con la llegada del frente de impregnación.

Los perfiles de concentración de hidróxido de sodio son muy similares. Sin embargo, se observa una diferencia en la zona externa. Esto puede deberse a que esta zona, tan cercana a la interfase, puede sufrir alteraciones en la concentración de hidróxido de sodio durante el procesamiento debido a que está más expuesta a aumentos de temperatura, que pueden permitir la difusión. Además el hidróxido de sodio puede carbonatarse al estar en contacto con el aire, por lo que es la zona que puede conducir al mayor error en la determinación.

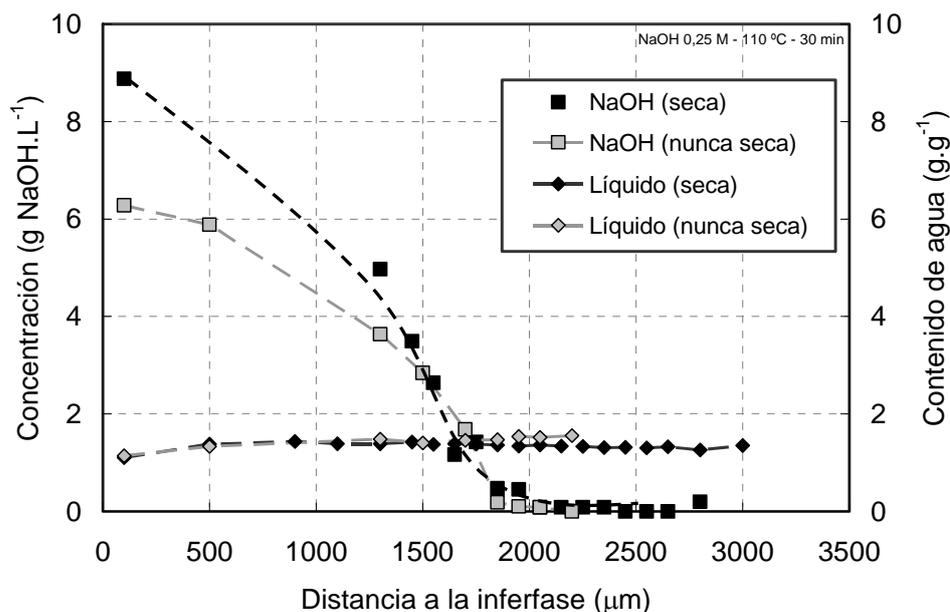


Figura 6.11. Perfiles de contenido de humedad y concentración de hidróxido de sodio para madera seca y madera fresca (nunca secada). prevaporada a 105 °C, impregnada con NaOH 10g.L⁻¹ a 110 °C, 0,6 bar durante 30min..

6.3.2. Serie “B”

La **Figura 6.12** muestra los perfiles de concentración de hidróxido de sodio, grupos acetilos, ión sodio y acetato para una impregnación con NaOH 0,25 M a 105 °C durante 5 minutos. Todas las concentraciones se expresan aquí como [mol. (L de solución contenida en la madera)⁻¹]. El contenido de agua se expresa como g de agua.g madera⁻¹.

Al igual que en todos los casos anteriores se observa la zona de reacción marcada por la caída del perfil de concentración de sodio, hidróxido de sodio y acetato y por el crecimiento del perfil de concentración de grupos acetilos. Se observa que la concentración de sodio es mayor que la de hidróxido de sodio. Esto se puede explicar si se tiene en cuenta que el ión sodio debe estar acompañando no sólo al ión hidroxilo sino también al ión acetato y a los grupos ácidos ionizados. Esto muestra que el sodio no puede tomarse directamente como indicador de la presencia de álcali.

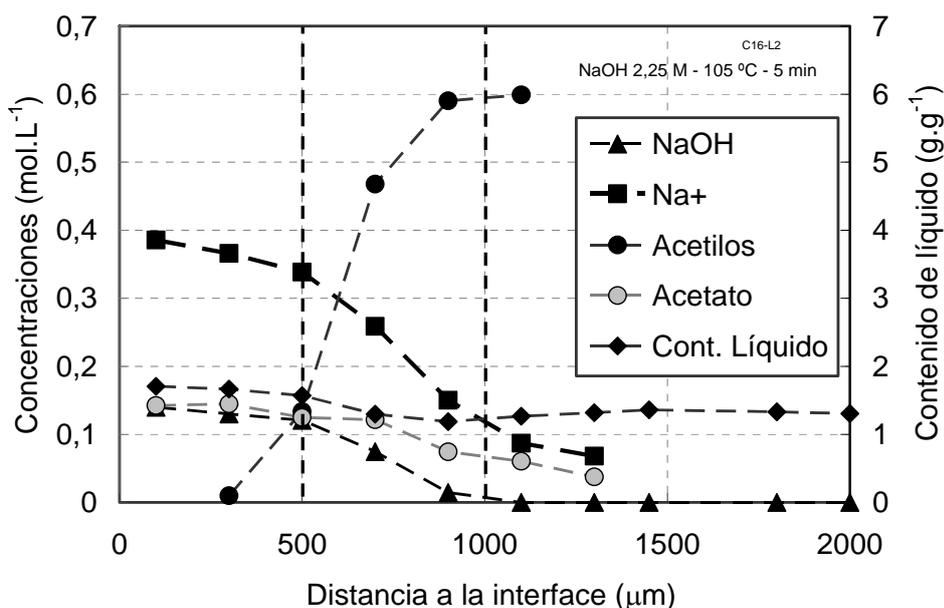


Figura 6.12. Perfiles de concertación de NaOH, Na⁺, grupos acetilos, acetato y contenido de agua para madera de duramen de eucalipto preveporada a 105°C, 10 min e impregnada con NaOH 0,25 M, 105 °C durante 5 min.

La **Figura 6.13** muestra la comparación entre los perfiles obtenidos para madera de duramen y de albura impregnados con NaOH 0,5 M a 110 °C durante 15 minutos. En ella se puede observar el contenido de NaOH ($\text{g NaOH.Kg madera}^{-1}$) y el contenido de agua ($\text{g agua. g madera}^{-1}$).

En estos perfiles no existe diferencia notoria entre ambas maderas. El contenido de líquido es muy similar, al igual que los perfiles de hidróxido de sodio.

La concentración de hidróxido de sodio no alcanza los niveles del medio externo, debido posiblemente a la reacción con el aire durante el procesamiento.

Al igual que en los casos anteriores (serie "A"), el perfil marcado de hidróxido de sodio permite distinguir la zona de reacción.

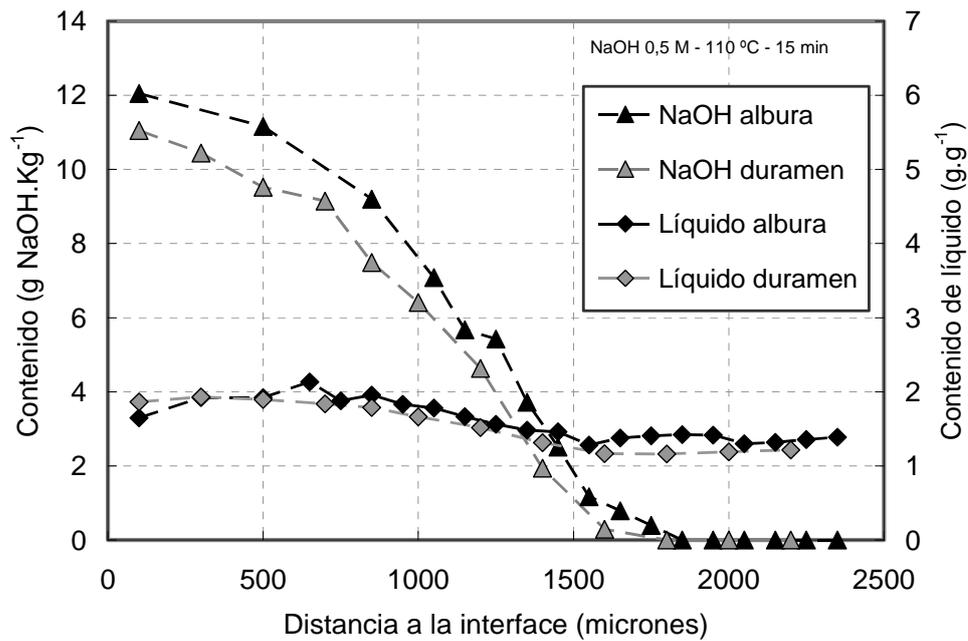


Figura 6.13. Perfiles de contenido de hidróxido de sodio y líquido obtenidos para madera de albura y de duramen tratada con 0,5 N de NaOH durante 15 min a 110°C.

La **Figura 6.14** muestra una comparación de los perfiles del contenido de grupos acetilos (mol. L^{-1}) y contenido de agua ($\text{g agua.g madera}^{-1}$) obtenidos con una impregnación a 110 °C y NaOH 0,25 M durante 5, 15 y 45 minutos.

Se puede observar que para cada tiempo se distingue un frente de impregnación. A medida que el tiempo de tratamiento aumenta este frente se desplaza hacia dentro de la madera. En este caso el frente correspondiente a 5 min de impregnación abarca aproximadamente desde 500 a 1000 μm , el de 15 min desde 1200 a 1700 μm mientras que el de 45 min de impregnación abarca desde 1600 a 2400 μm .

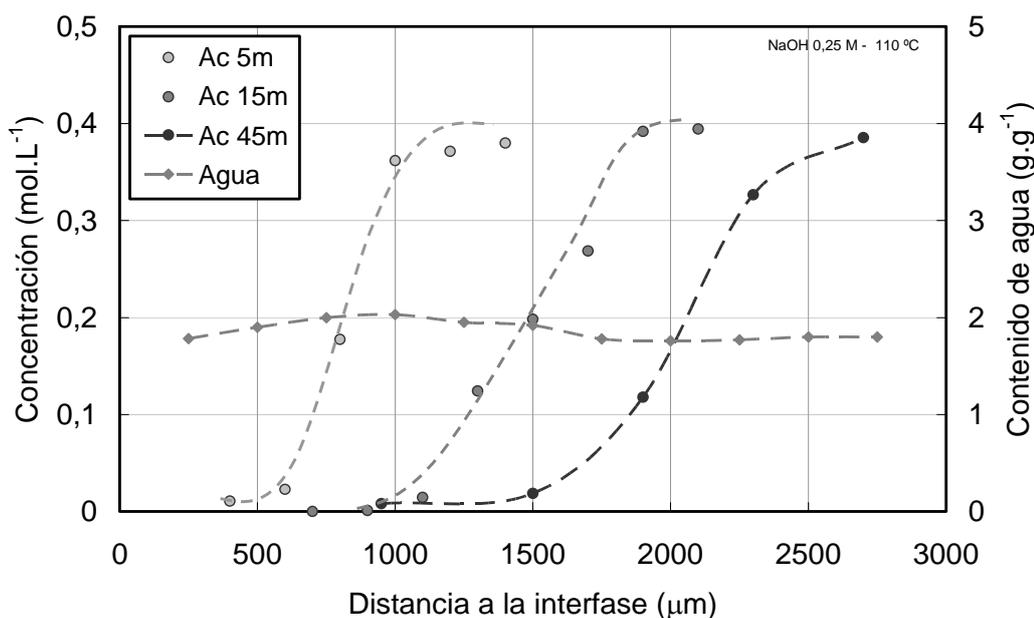


Figura 6.14. Perfiles de concentración de grupos acetilos y contenido de agua obtenidos para madera de albuca de eucalipto impregnada con NaOH 0,25 M, a 110 °C durante 5, 15 y 45 min. con vaporado previo a 110 °C.

Los perfiles de humedad resultaron similares para los tres casos, indicándose un promedio para facilitar la lectura de la gráfica. Si bien se puede observar una caída del contenido de líquido desde la zona de reacción hacia dentro de la astilla, ésta es muy pequeña y va desde 2 a 1,8 (g agua.g madera⁻¹).

La **Figura 6.15** muestra la comparación entre los perfiles de concentración de sodio y de hidroxilo y contenido de agua para madera de albuca de eucalipto impregnada con NaOH 0,75 M a 110 °C durante 5, 15 y 45 min. Se observan perfiles en forma de escalón definiendo un frente de impregnación. Los perfiles de humedad resultaron similares para los tres casos, indicándose un promedio para facilitar la lectura de la gráfica. Se puede observar que el perfil de sodio es siempre mayor respecto al de hidroxilo. Aquí, al igual que en la figura anterior, se puede apreciar el avance del frente de impregnación a medida que transcurre el tiempo. Sin embargo la forma de los perfiles está menos definida que para el caso de los grupos acetilos mostrados en la **Figura 6.14**.

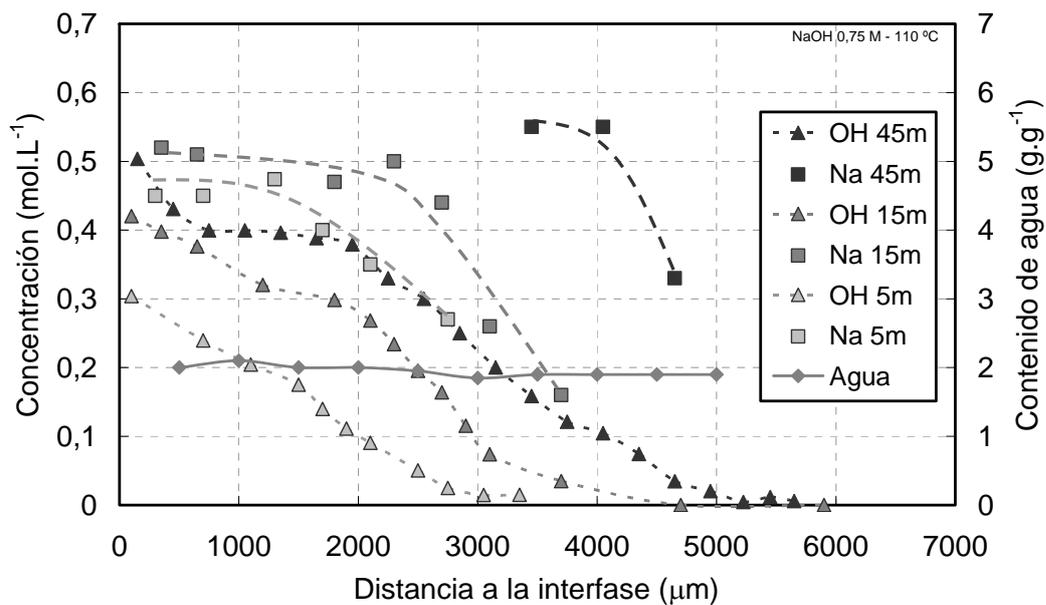


Figura 6.15. Perfiles de contenido de agua, Na^+ y OH^- para madera de albura de eucalipto prevaporada durante 10 min a 110 °C e impregnada con NaOH 0,75 M a 110 °C durante 5, 15 y 45 min.

La **Figura 6.16** muestra la posición del frente de reacción para madera de albura de eucalipto según las diferentes condiciones de tratamiento. Para determinar la posición del frente, se estableció la distancia donde el contenido de grupos acetilos de la madera se reduce a la mitad del contenido original. En la figura se puede observar la velocidad de avance del frente según las condiciones utilizadas. La concentración del licor de impregnación tiene un efecto muy importante en esta velocidad, al igual que la temperatura del mismo.

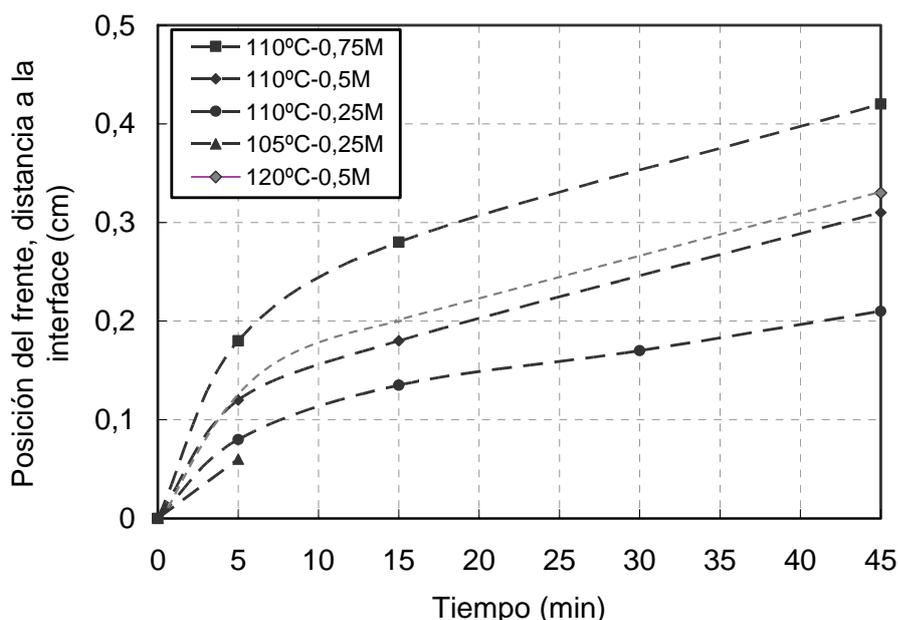


Figura 6.16. Posición del frente de reacción para madera de albura de eucalipto prevaporada según las condiciones de impregnación.

6.4. DISCUSIÓN

Se ha demostrado que el vaporado previo y la posterior impregnación bajo presión incrementan notablemente el contenido de líquido de la madera. En coincidencia con resultados de otros autores (Malkov y col. 2001-a, 2001-b, 2002, 2003), los resultados presentados aquí muestran que el nivel de agua que ingresa a la madera durante el vaporado y la etapa inicial de impregnación no aumenta luego notoriamente con el frente de reacción. Esto se encontró tanto para madera seca como fresca (nunca secada) y para madera de albura o de duramen.

Debe destacarse que ambas maderas utilizadas eran de reducida edad, que son las preferentemente usadas en los procesos de pulpado. Para éstas, es de esperarse buena permeabilidad longitudinal en la zona de duramen. Como se mostró en el **Capítulo 2** los vasos del duramen muestran poca presencia de tilosas.

Resulta novedoso no haber encontrado evidencias de reacción desde la zona de impregnación hacia el centro de la madera en nuestro análisis. Esto muestra dos hechos relevantes:

- 1) El álcali que ingresa con el líquido que llena los lúmenes y los vasos al inicio de la impregnación no alcanza la parte interna del cubo. Este álcali es consumido por

reacciones tan pronto como ingresa en la madera. Un esquema del mecanismo se muestra en la **Figura 6.17**.

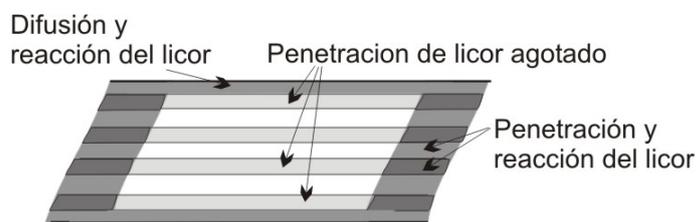


Figure 6.17. Esquema de una astilla en el proceso de una impregnación presurizada de acuerdo con el mecanismo propuesto. Se asume que el licor que ingresa a los vasos es químicamente consumido durante su camino al centro de la astilla.

- 2) No existe deacetilación por efecto térmico. La reacción se inicia con la llegada del hidróxido de sodio.

No cabe duda de que la presencia del líquido en los huecos mejora la difusión alcalina. Sin embargo se ha indicado, al menos para latifoliadas, que la difusión alcalina tiene lugar también a través de las paredes de la fibra (Stone, 1957). Se puede decir, entonces, que el líquido presente en los huecos hace una contribución importante a la difusión. No obstante, vasos y lúmenes de las fibras implican una porosidad poco conectada; por lo tanto la difusión debe darse necesariamente en la microporosidad de la pared.

Es de destacar que asumir la condición de rápido ingreso longitudinal de líquido simplifica el análisis del proceso de impregnación reactiva transversal ya que en ésta puede dejarse de lado el movimiento de la fase líquida y considerarse como un proceso de difusión reactiva en un medio poroso permeable lleno de líquido.

6.5. CONCLUSIONES

Un adecuado vaporado seguido de una impregnación bajo presión incrementa notablemente el contenido de líquido de las maderas aquí analizadas hasta niveles cercanos a la saturación. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por otros autores para madera de coníferas (Malkov y col., 2002). Aquí se encontró además que el perfil de contenido de líquido es prácticamente plano. Está claro que la gran mayoría del

aire presente en la madera original, tanto fresca como seca, se remueve durante el vaporado.

El patrón de impregnación alcalina obtenido para estas maderas, bajo presión y luego de un vaporado, muestra una zona de reacción que avanza hacia el centro de la madera y que separa una zona tratada e hinchada de un corazón intacto. Además se observa una resistencia a la difusión del álcali en la zona comprendida entre la interfase licor-madera y la zona de reacción. Esto se demuestra por el perfil descendente de la concentración del mismo entre la interfase y la zona de reacción.

Si bien existen muchas diferencias entre la madera de albura y de duramen, no se encontró una diferencia importante entre los perfiles de observados en estas maderas. Tampoco se encontraron grandes diferencias entre las maderas secas y las frescas nunca secadas. Una afirmación más concluyente exigiría un mayor número de ensayos. Se observó que la temperatura y la concentración juegan un papel importante en la velocidad de avance del frente de reacción y, por lo tanto, en el perfil de la impregnación obtenido.

Se observó que la concentración de catión sodio es mayor que la del hidróxido de sodio en la zona impregnada. Esto se explica por el hecho de que el catión debe compensar la presencia de los iones negativos: hidroxilo, acetato y grupos ácidos ionizados. Su perfil avanza por “delante” del perfil de hidróxido de sodio. Esto muestra que el sodio no puede tomarse directamente como indicador de la presencia de álcali como ha sido considerado por otros autores anteriormente (Kazi y col. 1997, Mc.Kibbins 1960).

6.6. BIBLIOGRAFÍA

Kazi, K. M. F., Gauvin, H., Jollez, P., Chornet, E. (1997). "A diffusion model for the impregnation of lignocellulosic materials.". Tappi , 80 (11): 209-219.

Gullichsen, J., Kolehmainen, H., Sundqvist, H. (1992) "On the nonuniformity of the kraft cook". Paperi Ja Puu, 74 (6): 486-490.

Gullichsen, J., Hyvärinen, R., Sundquist, H. (1995) "On the nonuniformity of the kraft cook Part 2." Paperi Ja Puu, 77 (5): 331-337.

McKibbins, S. (1960). "Application of diffusion theory to the washing of kraft cooked wood chips". Tappi, 43 (10): 801-805.

Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J. (2001-a) "Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 2. Studies on water penetration into softwood chips". Paperi ja Puu, 83 (6): 468-473.

Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J. (2001-b) "Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 3: Black liquor penetration into pine chips". Paperi ja Puu, 83 (8): 605-609.

Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J. (2002) "Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 4. Effects of front-end modifications in displacement batch kraft pulping". Paperi ja Puu, 84 (8): 526-530.

Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, R., Nuopponen, M., Vuorinen, T. (2003) "Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 5: Improving uniformity of kraft displacement batch pulping". Paperi ja Puu, 85 (4): 215-220.

Solár, R., Kacik, F., Melcer Y.(1987) "Simple Semimicro Method for the Determination of O-acetyl Groups in Wood and Related Materials." Nordic Pulp Paper Research Journal, 2 (4): 139-141.

Stone J.E. (1957) "The Effective capillary cross-sectional area of wood as a function of pH", Tappi Journal, 40 (7): 539-541.

Zanuttini, M., Marzocchi, V.(2003) "Alkaline Chemimechanical Pulp from Poplar Relationship between Chemical State, Swelling and Properties". Holzforschun, 57 (5): 489-495.

Zanuttini, M., Marzocchi, V., Citroni, M., Mocchiutti, P. (2003) *"Alkali impregnation of hardwoods. Part I: Moderate treatment of poplar wood."* Journal of Pulp Paper Science, 29 (9): 3131-317.

Modelado del fenómeno

En el presente capítulo se modela la impregnación de la madera con los reactivos del pulpado químico alcalino.

Se considera el fenómeno de impregnación con hidróxido de sodio en el sentido tangencial de madera. Se analiza el caso en que ésta posee una aceptable permeabilidad y que el proceso se lleva a cabo con un licor a presión después de un adecuado vaporado, condiciones que permiten considerar que la impregnación alcalina ocurre sobre madera saturada con líquido. Para ello se plantea inicialmente un modelo sencillo. Posteriormente se presentan modelos sucesivos que incrementan progresivamente el nivel de detalle del fenómeno en búsqueda de un análisis y entendimiento más profundo del proceso.

7.1. INTRODUCCIÓN

Muchos sistemas de impregnación de polímeros vítreos no pueden ser descritos por la ley de Fick, especialmente cuando la especie que difunde causa hinchamiento del material y produce así un fenómeno de relajación. Alfrey (1966) ha planteado para estos materiales una clasificación de los posibles comportamientos según tres clases. El comportamiento de la madera en la impregnación con hinchamiento puede ser explicado por el denominado Caso II planteado por Alfrey. En él, la velocidad de difusión en la zona hinchada es mayor que la del proceso de relajación (hinchamiento), lo cual lleva a la formación de un frente móvil entre la zona hinchada y la no afectada.

Diversos autores han planteado el modelado del fenómeno de impregnación de madera con licores de pulpado pero pocos han considerado las reacciones químicas y los cambios en las propiedades de la madera inducidos por el impregnante.

Kimpe y col. (1999) propusieron un modelo para la predicción de mecanismos de penetración, difusión y reacción en pulpado quimimecánico y quimitermomecánico. Estos autores plantearon una difusión tridimensional en base a la segunda ley de Fick y consideraron un coeficiente de difusión que depende solamente de la temperatura.

Malkov y col. (2003) modelaron la penetración de agua en astilla de pino usando un coeficiente de permeabilidad directamente proporcional a la presión externa, a la temperatura e inversamente proporcional al cuadrado del grado de penetración. Los autores aclaran que sólo es un modelo aplicable a bajas temperatura y sin vaporado.

Walkush y Gustafson (2002) presentaron un modelo de digestores comerciales de pulpado. Los autores afirman que el modelo ajusta satisfactoriamente el comportamiento de los digestores continuos. Se han desarrollado numerosos modelos de la digestión Kraft completa, siendo el más conocido el modelo de Gustafson. No obstante, estos modelos no consideran perfiles dentro de la astilla sino que analizan el proceso global.

Constanza y col. (2001) derivaron un modelo unidireccional de la difusión en madera considerando un coeficiente de difusión dependiente de la temperatura, y a la deacetilación como la única reacción presente. Constanza y Zanuttini (2004) modelaron la impregnación considerando una expresión simple para el coeficiente de difusión en función de la concentración y la temperatura, y a la deacetilación como única reacción química. Los perfiles que obtienen son relativamente semejantes a los obtenidos experimentalmente para temperaturas inferiores a 90 °C.

Otros autores han desarrollado modelos teniendo en cuenta el hinchamiento pero trabajando con materiales poliméricos diferentes de la madera. Vicente y col. (2000) presentaron un modelo matemático para un polímero que sufre hinchamiento que tiene en

cuenta la variación dimensional producida por el hinchamiento y la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración. Kuipers y col. (1993) modelaron matemáticamente la penetración en un polímero planteando la difusión no-fickiana con reacción química e hinchamiento inducido por el penetrante.

Barbarulo y col. (2000) realizaron un análisis del transporte iónico en cemento teniendo en cuenta la difusión y la reacción química. Samson y col. (2000) modelaron la influencia de las reacciones químicas en el transporte iónico en materiales porosos. Marchand y col. (2005) modelaron el transporte en condiciones isotérmicas en cemento no saturado.

En esta Tesis se modela el fenómeno de impregnación en la madera con mayor rigurosidad y se consideran las condiciones industriales usuales de madera previamente vaporada y temperaturas de impregnación superiores a 100 °C. Para ello se parte de un modelo sencillo que incrementa progresivamente el nivel de detalle de la descripción del fenómeno y, consecuentemente, su complejidad. La comparación de las predicciones con los resultados experimentales permite discutir finalmente la conveniencia de esta creciente complejidad.

7.2. CONSIDERACIONES BÁSICAS

Para la derivación del modelo del fenómeno de impregnación se realizaron las siguientes hipótesis y/o consideraciones:

- 1) **Madera completamente impregnada con agua.** Se considera el caso de madera que ha sido sometida a un vaporado previo e impregnación bajo presión, ya que es una práctica muy común en el pulpado industrial. El vaporado precalienta la madera y desplaza al aire del interior, como se indicó en el **Capítulo 4**. Malkov y col. (2001) mostraron que un tiempo suficiente de vaporado de una madera de aceptable permeabilidad propicia una alta captación de líquido cuando la astilla se sumerge posteriormente bajo presión en un líquido acuoso (6,0 bar). Estos autores asignaron mucha importancia al efecto de eliminación de aire interior de las astillas arrastrado por el vapor producido por el calentamiento. Tiempos de 5 minutos de vaporado son suficientes para alcanzar una saturación de líquido de 90,4 % mientras que con 10 minutos se alcanzaría un 93,7 %. Además, si se realiza previamente vacío es posible lograr una mejora adicional en la impregnación (Malkov y col. 2001).

Los resultados obtenidos en esta Tesis sobre la impregnación de cubos de eucalipto prevaporados e inmersos bajo presión en licor alcalino han mostrado un perfil de agua

en el interior de la madera aproximadamente plano. Además se establece un frente de impregnación y desde éste hacia dentro de la madera no se han encontrado evidencias de reacción química (**Capítulo 6**). Para una astilla, esto significa que el álcali que acompaña al líquido que entra longitudinalmente llenando los vasos en el instante inicial de la impregnación no alcanza la parte central principal de la astilla. Es decir, la alcalinidad es consumida por reacción con los grupos acetilos o grupos ácidos en los extremos de la astilla, como fue esquematizado en la **Figura 6.17**.

Si bien es obvio que el líquido en los huecos significa una contribución importante para la difusión, las especies químicas difunden a través de las paredes de las fibras. Como afirmó Stone (1957), en la impregnación alcalina en la dirección transversal tiene lugar la difusión a través de la propia pared de las fibras. Sin duda, la presencia de líquido en la pared facilita la difusión

El nivel de contenido de líquido que se ha alcanzado en las experiencias realizadas en esta tesis (**Capítulo 6**) para la madera en estudio no es muy diferente para albura o duramen. Se adopta un valor de 1,8 g de agua g de madera⁻¹ para el modelado del fenómeno.

- 2) **Madera como un continuo.** Se considera el conjunto conformado por la madera y el líquido que la satura como un material homogéneo de propiedades uniformes, que son una combinación de las propiedades del sólido y el líquido.

Para el análisis de difusión alcalina, Marchand y col. (2002) consideraron que el transporte de las especies en medios sólidos porosos ocurre en la fracción saturada de líquido del material poroso, donde los iones están libres para moverse. Estos autores consideraron que para la descripción del fenómeno se puede utilizar una técnica de homogenización (REV: Representative Elementary Volumen) que no requiere de un conocimiento detallado de la estructura del material y las nuevas variables que aparecen en las ecuaciones representan cantidades que son medibles en la práctica. Las dimensiones del REV deben ser mayores que la escala de la estructura microscópica del sólido poroso y más pequeña que el fenómeno macroscópico.

En modelos unidireccionales como los considerados en esta Tesis, el concepto de un continuo implica suponer concentraciones y propiedades medias en cada lámina transversal a la dirección de impregnación. Se engloban así las propiedades del líquido en todos los huecos, tanto en los macroscópicos (vasos y lúmenes de fibra) como aquel presente en la pared sólida.

Aquí se considera que el concepto de continuo es aceptable debido a que las distancias de impregnación, es decir la mitad de espesor de una astilla, pueden ser de

1200 a 5000 μm . Esta macro porosidad como la de los lúmenes no es continua ya que no hay conexión entre estos huecos. En este trabajo, debido a la estructura compleja que presenta la madera, se considera que la aplicación adecuada de una técnica de homogenización facilita el planteo del problema sin dejar de representar el fenómeno.

La **Figura 7.1** muestra dos fotografías electrónicas de diferente escala de un corte transversal de la madera en estudio (eucalipto). En ellas se pueden apreciar los vasos y los lúmenes al igual que las paredes de las fibras.

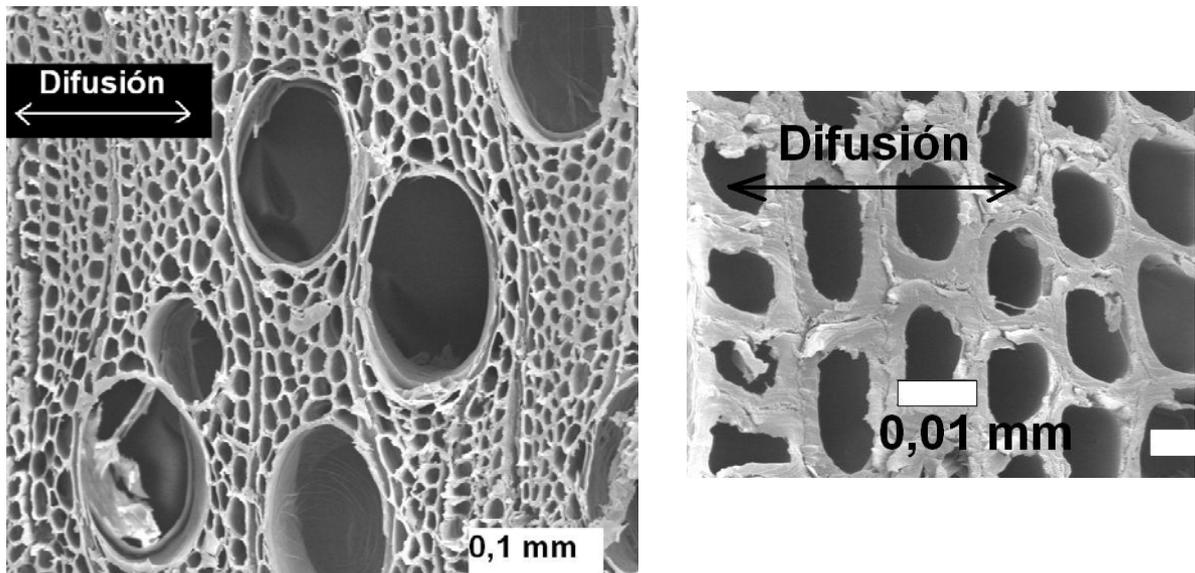


Figura 7.1. Fotografías electrónicas de un plano transversal de madera de eucalipto utilizada en esta Tesis.

- 3) **No existe adsorción de reactivos.** Se considera que la concentración en la pared es igual a la que existe en los poros y las superficies. Esta hipótesis se fundamenta en el hecho de que el NaOH se adsorbe en el material celulósico a bajas temperaturas (menores de 50 °C) pero a temperaturas moderadas o altas estas adsorciones son despreciables.
- 4) **Los fenómenos que ocurren en este sistema son:**
 - ❖ **Difusión** debido a la diferencia de potencial químico de las especies hidróxido de sodio y acetato de sodio. El modelo más sencillo no tiene en cuenta la presencia del acetato.
 - ❖ **Reacción química.** Las reacciones consideradas son: a) deacetilación, b) hidrólisis de ésteres y lactonas para la producción de grupos ácidos ionizados y neutralización

de grupos ácidos libres. Los modelos más sencillos aquí planteados no consideran la presencia de ningún tipo de grupos ácidos.

❖ **Relajación.** Cuando la madera es impregnada con NaOH ocurre un fenómeno de hinchamiento, que influye en las propiedades de difusión de la madera (como fue mostrado en el **Capítulo 5**). Esta influencia es tenida en cuenta en los modelos más complejos como cambio en la capilaridad efectiva.

5) Sistema isotérmico. Esta hipótesis es aceptable debido a que la madera es precalentada en el vaporado previo que se realiza a una temperatura similar a la del licor de impregnación. No obstante se están dejando de lado efectos térmicos como los producidos por reacciones químicas y dilución del hidróxido de sodio.

6) Concentración de hidróxido y acetato de sodio constante en el medio líquido externo e igual a la concentración en la interfase líquido-madera. Se considera una muy rápida transferencia de masa del licor en la interfase.

La implementación y resolución de los sistemas de ecuaciones diferenciales no lineales resultantes de los modelos derivados se realizaron mediante el uso del software específico para modelado, simulación y optimización dinámica de procesos y sistemas *gPROMS-general PROcess Modelling System* (Process Systems Enterprise Ltd., 2004a, 2004b).

En este estudio se propone modelar el ingreso del licor de impregnación en la mitad del espesor de la astilla ya que la impregnación de ambas mitades serán iguales. La **Figura 7.2.** esquematiza una astilla y la dirección de interés en el estudio de impregnación aquí planteado.

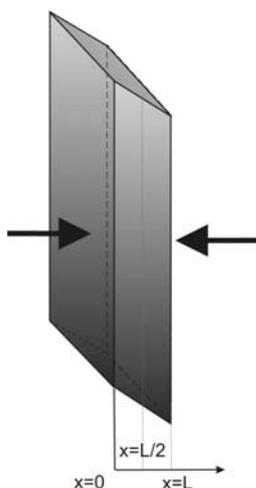


Figura 7.2. Esquema representativo de una astilla, se esquematiza la impregnación tangencial.

7.3. MODELOS MOLECULARES

7.3.1. Modelo “A”: Hidróxido de sodio. Coeficiente de difusión constante

7.3.1.1. Derivación del modelo

El modelo más sencillo que se puede plantear considera:

1. Especie que difunde: NaOH como “molécula”, es decir analizar el movimiento del conjunto $\text{Na}^+ - \text{OH}^-$.
2. Reacción química: deacetilación.
3. Coeficiente de difusión del NaOH no dependiente de las propiedades del medio en el que difunde, ni de las concentraciones. El coeficiente de difusión es sólo función de la temperatura.

Para modelar el fenómeno se plantea el balance de masa en el continuo pseudohomogeneo (madera – solución):

$$\frac{\partial c_i^0}{\partial t} + \nabla N_i = R_i^0 \quad (7.A.1)$$

c_i^0 : Concentración de la especie i en el volumen total pseudohomogeneo (madera- solución) (mol.L^{-1}).

t : Tiempo (min).

N_i : Flujo neto de la especie i ($\text{mol.cm.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

R_i^0 : Velocidad de consumo o generación de la especie i por reacción química en el volumen total (madera-solución) ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

i : Subíndice que indica la especie.

El flujo de la especie i está dado por:

$$N_i = -\nabla(D_i \cdot c_i^0) + c_i^0 \cdot v \quad (7.A.2)$$

D_i : Coeficiente de difusión efectivo de la especie i ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$).

v : Velocidad de entrada de la solución de impregnación (cm.min^{-1}).

Debido a que se considera que la astilla está completamente impregnada de líquido inicialmente, y que las concentraciones son bajas al igual que los gradientes de la misma, se desprecia la convección. Por lo tanto la ecuación (7.A.2) se reduce a:

$$N_i = -\nabla(D_i \cdot c_i^0) \quad (7.A.3)$$

Reemplazando la ecuación (7.A.3) en (7.A.1) y considerando movimiento unidireccional en la dirección x , se obtiene:

$$\frac{\partial c_i^0}{\partial t} = \nabla \left(\frac{\partial (D_i \cdot c_i^0)}{\partial x} \right) + R_i^0 \quad (7.A.4)$$

Definiendo θ_L como la fracción de líquido:

$$\theta_L = \frac{V_L}{V_0} \quad (7.A.5)$$

V_L : Volumen ocupado por el líquido.

V_0 : volumen total

Dividiendo (7.A.4) miembro a miembro por θ_L y considerando θ_L constante tanto en el tiempo como en el espacio:

$$\frac{\partial \left(\frac{c_i^0}{\theta_L} \right)}{\partial t} = \nabla \left(\frac{\partial (D_i \cdot \frac{c_i^0}{\theta_L})}{\partial x} \right) + \frac{R_i^0}{\theta_L} \quad (7.A.6)$$

Definiendo:

$$c_i = \left(\frac{c_i^0}{\theta_L} \right) \quad (7.A.7)$$

c_i : Concentración en el medio líquido dentro de los poros del sólido.

$$R_i = \frac{R_i^0}{\theta_L} \quad (7.A.8)$$

R_i : Velocidad de reacción referida al volumen de líquido presente en los poros del sólido.

Considerando movimiento unidireccional, la ecuación (7.A.6) se puede expresar como:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial^2 (D_i \cdot c_i)}{\partial x^2} + R_i \quad (7.A.9)$$

Considerando que la sustancia que difunde es NaOH con coeficiente de difusión constante, las ecuaciones que resultan son:

Balance de masa para el hidróxido de sodio:

$$\frac{\partial c_{NaOH}}{\partial t} = D_{NaOH} \cdot \left(\frac{\partial^2 c_{NaOH}}{\partial x^2} \right) - R \quad (7.A.10)$$

Balance de masa para los grupos acetilos:

$$\frac{\partial c_{Acetilos}}{\partial t} = -R \quad (7.A.11)$$

$$C_{Na} = C_{OH} = C_{NaOH} \quad (7.A.12)$$

Para la reacción se utiliza la expresión de velocidad de consumo de grupos acetilos obtenida en el **Capítulo 3** de esta Tesis, que considera el efecto de la fuerza iónica. Esta última expresión es afectada por el factor $\left(\frac{1}{e_0 \cdot 4,3}\right)^{1-n}$ (dentro de k) para referirla al volumen de líquido presente en los poros del sólido y considerar todas las concertaciones en mol.L⁻¹. Este factor surge de transformar el % de acetilos en mol.L⁻¹, ya que:

$$\% = \frac{g_{acetilos}}{100g_{madera}} = \frac{g_{acetilos}}{100g_{madera}} \cdot \frac{\left(\frac{1000g_{agua}}{1L}\right)}{e_0 \left(\frac{g_{agua}}{g_{madera}}\right) \cdot 4,3 \left(\frac{g_{acetilos}}{mol_{acetilos}}\right)} = \left(\frac{1}{e_0 \cdot 4,3}\right) \left(\frac{mol}{L}\right)$$

(7.A.13)

e_0 : Contenido de agua de la madera: **1,8 g agua.(g madera)⁻¹**.

$$R = k \cdot (C_{acetilos})^n \cdot (C_{OH})^m \cdot (C_{Na})^p \quad (7.A.14)$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{1}{e_0 \cdot 4,3}\right)^{1-n} \quad (7.A.15)$$

$C_{Acetilos}$: Concentración de acetilos (mol.L⁻¹).

C_{OH} : Concentración de hidroxilos (mol.L⁻¹).

C_{Na} : Concentración de sodio (mol.L⁻¹).

k : Constante específica de velocidad de reacción [(mol.L⁻¹)¹⁻ⁿ.(mol.L⁻¹)^{-m}.min⁻¹].

n : Orden de reacción: **1,735**.

m : Orden de reacción: **1,004**.

p : Orden de reacción: **0,491**.

T : Temperatura (K).

A : Constante de Arrhenius: **9,779.10⁶ [(%)¹⁻ⁿ.(mol.L⁻¹)^{-(m+p)}.min⁻¹]**

E/R : Energía de activación /Constante universal de los gases: **4913 (K)**.

Reemplazando **(7.A.12)** en **(7.A.14)**

$$R = k \cdot (C_{acetilos})^n \cdot (C_{OH})^{m+p} \quad (7.A.16)$$

Condiciones de contorno

- En el centro de la astilla no existe flujo debido a que el ingreso del hidróxido de sodio se realiza por ambos planos externos de la astilla. En el centro, debe verificarse que el gradiente de concentración es cero:

$$\left. \frac{\partial c_{NaOH}}{\partial x} \right|_{x=L/2} = 0; \quad x=L/2, \quad \forall t \quad (7.A.17)$$

- La concentración en la interfase es constante e igual a la del fluido exterior, debido a la hipótesis (6).

$$c_{NaOH}(x=0,t) = c_{NaOH}(licor); \quad x=0, \quad \forall t \quad (7.A.18)$$

Condiciones iniciales

- Se supone que no existe hidróxido de sodio en la madera antes de comenzar la impregnación.

$$c_{NaOH}(x,t=0) = 0; \quad t=0, \quad \forall x \quad (7.A.19)$$

- La concentración de grupos acetilos dentro de la madera es el contenido de la madera original expresada en relación al contenido de líquido.

$$c_{Acetilos}(x,t=0) = c_{acetilos}(original); \quad t=0, \quad \forall x \quad (7.A.20)$$

Coefficiente de Difusión

Para los valores del coeficiente de difusión se usan las expresiones encontradas en la literatura en función de la temperatura, descritas en el **Capítulo 4**.

La **Tabla 7.1** muestra las expresiones halladas por tres autores, el rango de temperatura y/o concentración con el que se determinaron las expresiones, el valor de los parámetros y el método utilizado para las determinaciones (Lavado: lavado de una astilla que ya posee un nivel de tratamiento, Celda de difusión). Autores: (1) Mc Kbbins (1960), (2) Talton y col. (1987), (3) y (4) Robertsen y Lonnberg (1991).

Tabla 7.1. Expresiones para el coeficiente de difusión de NaOH en madera.($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$), $T(\text{K})$

Autor	Rango	Método	Expresión	Valor de los parámetros
1	(302-353) K (29-80)°C	Lavado	$D = A_1 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp^{-E_1/RT}$	$A_1 = 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{min}^{-1} (\text{K})^{1/2}$ $E_1/R = - 2450,68 \text{ K}$
2	(303-343)K (30-70)°C	Lavado	$D = A_2 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp^{-E_2/RT}$	$A_2 = 0,0816 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1} (\text{K})^{1/2}$ $E_2/R = - 2687,2 \text{ K}$
3	(300-400)K (27-127)°C (0,5-2) M	Celda de difusión	$D = F_4 \cdot \exp^{-E_4/RT}$	$F_4 = 5,688 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$ $E_4/R = - 3042,69 \text{ K}$
4	(300-400) K (27-127)°C (0,5-2) M	Celda de difusión	$D = A_5 \cdot \sqrt{T} \cdot \exp^{-E_5/RT}$	$A_5 = 0,1812 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1} (\text{K})^{1/2}$ $E_5/R = - 2850,27 \text{ K}$

7.3.1.2. Resultados

La resolución numérica se realizó para un espesor de astilla de 4,4 mm, discretizado en 40 intervalos. Se consideró 4,4 mm como representativo de un espesor promedio de astillas industriales.

La **Figura 7.3** muestra los perfiles de hidróxido de sodio y grupos acetilos predichos para temperatura de 110 °C y concentración de la solución de impregnación de 0,25 M según los diferentes coeficientes de difusión mencionados anteriormente. En la figura se pueden observar también los datos obtenidos experimentalmente para esas condiciones. Para un espesor de astilla total de 4,4 mm, se observa el perfil marcado de los grupos acetilos que se consumen a medida que el álcali ingresa y reacciona con ellos. Esto permite distinguir claramente la posición de un frente de reacción.

El perfil de grupos acetilos predicho por el modelo es cualitativamente similar al experimental. De las predicciones realizadas para las cuatro expresiones del coeficiente de difusión consideradas, la que más se aproxima cuantitativamente es la correspondiente a la propuesta por Talton y col. (1987). Por su parte, los perfiles de hidróxido de sodio se alejan cuantitativamente del comportamiento mostrado en la experiencia. Las predicciones muestran un perfil monótonamente decreciente mientras que los resultados experimentales indican un punto de inflexión ubicado aproximadamente en el límite de la zona de reacción y la zona impregnada de la astilla.

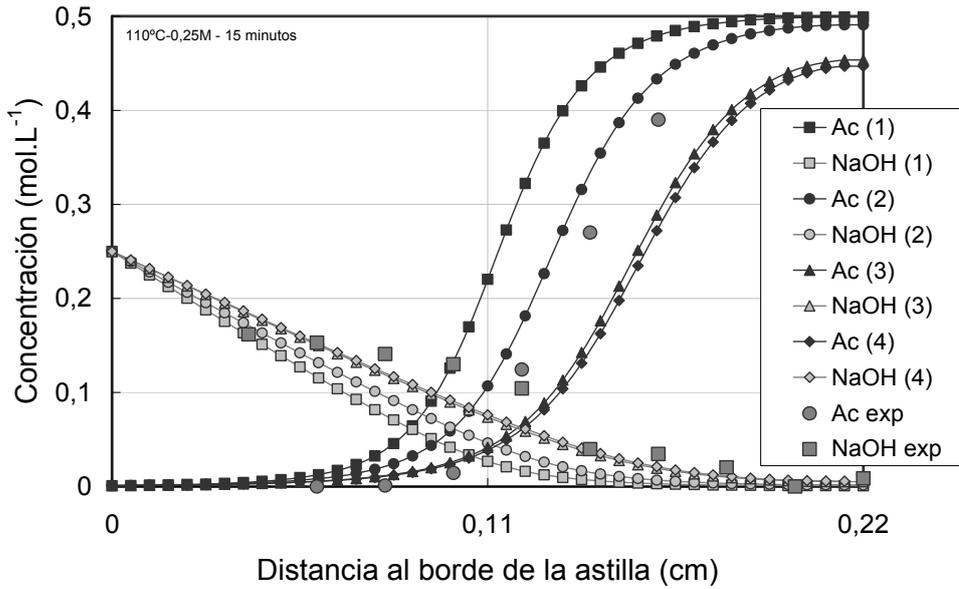


Figura 7.3. Perfiles de hidróxido de sodio (NaOH) y grupos acetilos (Ac) para una impregnación con NaOH 0,25 M a 110°C, 15 min., utilizando el modelo "A" con los coeficientes de difusión propuesto por diferentes autores, **(1)** Mc Kbbins (1960), **(2)** Talton y col (1987), **(3)** y **(4)** Robertsen y Lonngberg (1991).

La **Figura 7.4** muestra la comparación de la posición del frente de reacción experimental (50 % de deacetilación) con la predicha por el modelo según el coeficiente de difusión utilizado. Nuevamente se puede observar que la predicción que más se aproxima a los datos experimentales es la que utiliza el coeficiente de difusión obtenido por Talton y col. (1987).

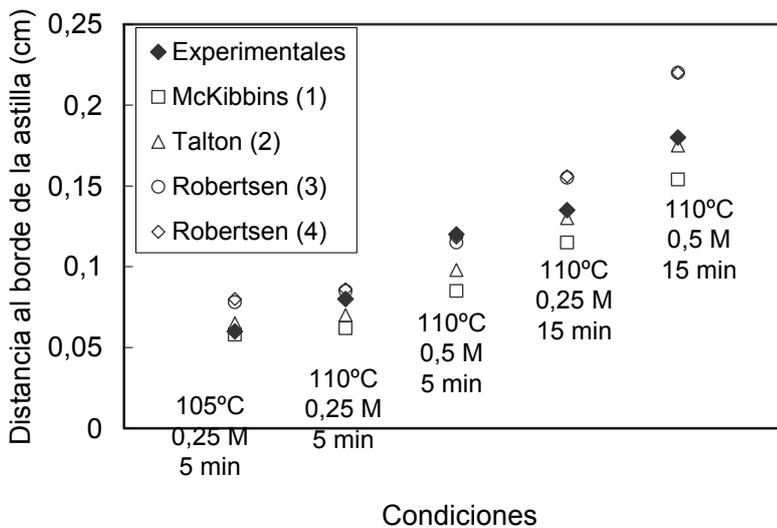


Figura 7.4. Comparación de la posición del frente de reacción experimental y la predicha por los modelos "A" según el coeficiente utilizado. **(1)** Mc Kbbins (1960), **(2)** Talton y col (1987), **(3)** y **(4)** Robertsen y Lonngberg (1991).

7.3.2. Modelo “B”: Hidróxido de sodio. Coeficiente de difusión variable

7.3.2.1. Derivación del modelo

En este caso, al igual que en el anterior, se analiza la difusión del NaOH como “molécula” hacia el interior de la madera y la reacción del mismo con los grupos acetilos, pero aquí se utiliza un coeficiente de difusión del NaOH que depende de las propiedades del medio en el que difunde y de las concentraciones de las especies.

Al igual que en el modelo anterior se considera que inicialmente la astilla está completamente impregnada por líquido y que las concentraciones y gradiente de las mismas son bajos, por lo que se puede despreciar la convección.

Las ecuaciones que resultan para este caso son las siguientes.

$$\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial t} = \nabla(D_{NaOH} \cdot \frac{\partial C_{NaOH}}{\partial X}) - R = D_{NaOH} \cdot \frac{\partial^2 C_{NaOH}}{\partial X^2} + \frac{\partial D_{NaOH}}{\partial X} \cdot \frac{\partial C_{NaOH}}{\partial X} - R \quad (7.B.1)$$

$$\frac{\partial C_{Acetilos}}{\partial t} = -R \quad (7.B.2)$$

$$R = k \cdot (C_{acetilos})^n \cdot (C_{OH})^{m+p} \quad (7.B.3)$$

Se considera que el coeficiente de difusión de la especie en el sistema de estudio es función de la concentración del hidroxilo, de la relajación (hinchamiento) producida y de la temperatura del sistema. Como se explica en el **Capítulo 4**, para ello se considera que el coeficiente de difusión de la especie se puede expresar como el coeficiente de la especie en solución multiplicado por un factor, la capilaridad efectiva. La capilaridad efectiva es una propiedad del medio asociable al hinchamiento del material, el cual es función del tiempo y de las condiciones de temperatura y concentración de álcali. No obstante, en el **Capítulo 5** se encontró una fuerte dependencia de la capilaridad efectiva con el nivel de deacetilación y la temperatura. La dependencia del hinchamiento con el tiempo para diferentes condiciones puede así asociarse con la cinética de deacetilación (expresión hallada en el **Capítulo 5**).

El coeficiente de difusión del hidróxido de sodio resulta:

$$D_{NaOH} = D^0_{NaOH(en.solución)} \cdot Capilaridad\ efectiva \quad (7.B.4)$$

Capilaridad efectiva =

$$a + b \cdot \left(\frac{1}{e_{0.4,3}}\right) \cdot (C_{Acetilos}) + c \cdot \left(\frac{1}{e_{0.4,3}}\right)^3 \cdot (C_{Acetilos})^3 \quad (7.B.5)$$

$$+ d \cdot \left(\frac{1}{e_{0.4,3}}\right) \cdot (C_{Acetilos}) \cdot T + e \cdot \left(\frac{1}{e_{0.4,3}}\right)^2 \cdot (C_{Acetilos})^2 \cdot T + f \cdot T$$

Los parámetros a , b , c , d , e y f son los hallados en el **Capítulo 5**.

Condiciones de contorno

Igual a las del modelo "A", es decir ecuación (7.A.17) y (7.A.18).

Condiciones iniciales

Igual a las del modelo "A", es decir ecuación (7.A.19) y (7.A.20).

Coefficiente de Difusión en el medio líquido

Se utilizan las expresiones encontradas en el **Capítulo 4** para las diferentes especies en función de **I**) temperatura y **II**) temperatura y la concentración.

Modelo B.I: Coeficiente de difusión sólo función de la temperatura

$$D_i^0 = 1,072 \cdot 10^{-7} \cdot T \cdot \left(\frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \right) \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}] \quad (7.B.6)$$

$$\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 3,407 \cdot T - 818,5 \quad [\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (7.B.6.a)$$

$$\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 1,195 \cdot T - 304,1 \quad [\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (7.B.6.b)$$

Modelo B.II: Coeficiente de difusión función de la temperatura y la concentración

$$D_i^0 = \left(\frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \right) \frac{v_+ + v_-}{|z_1| v_+} \frac{R \cdot T}{F^2} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c} \right) \quad (7.B.7)$$

$$c \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{dc} = 2.302 \cdot \left(- \frac{u \cdot \sqrt{c}}{2(1 + \sqrt{2 \cdot c})} + B \cdot c + 2 \cdot C \cdot c^2 \right) \quad (7.B.7.a)$$

$$u = -0,9703 + 0,004049 \cdot T - 0,000008368 \cdot T^2 \quad (7.B.7.b)$$

$$B = -1,638 + 0,01061 \cdot T - 0,00001674 \cdot T^2 \quad (7.B.7.c)$$

$$C = 0,3801 - 0,002374 \cdot T + 0,000003716 \cdot T^2 \quad (7.B.7.d)$$

7.3.2.2. Resultados

Análogamente al caso anterior, la resolución de este sistema se realizó para un espesor de astilla de 4,4 mm, discretizado en 40 intervalos.

La **Figura 7.5** muestra los perfiles obtenidos para 105 °C y 5 minutos de impregnación con NaOH 0,25 M. Se muestran los perfiles obtenidos utilizando un coeficiente de difusión en la solución que solamente depende de la temperatura (modelo "BI") y otros utilizando un coeficiente de difusión que depende de la temperatura y la concentración (modelo "BII") y la comparación de los mismos con los datos experimentales. Al igual que en el caso anterior,

se puede observar el perfil del hidróxido de sodio que va ingresando hacia el centro de la astilla, y el de los grupos acetilos que se consumen frente a la presencia de álcali, distinguiéndose un frente de reacción.

En este caso se puede observar que existe un cambio en la tendencia del perfil de hidróxido de sodio aproximadamente en el límite entre la zona externa impregnada y el frente de reacción. Esto hace que estos perfiles se asemejen más a los encontrados experimentalmente.

La expresión del coeficiente de difusión en función de la concentración y la temperatura es relativamente compleja. Sin embargo el sistema puede ser resuelto en ambos casos. Se observa que ambos ajustan aceptablemente los datos experimentales. Discusiones adicionales del ajuste de datos experimentales se plantean al final de este capítulo.

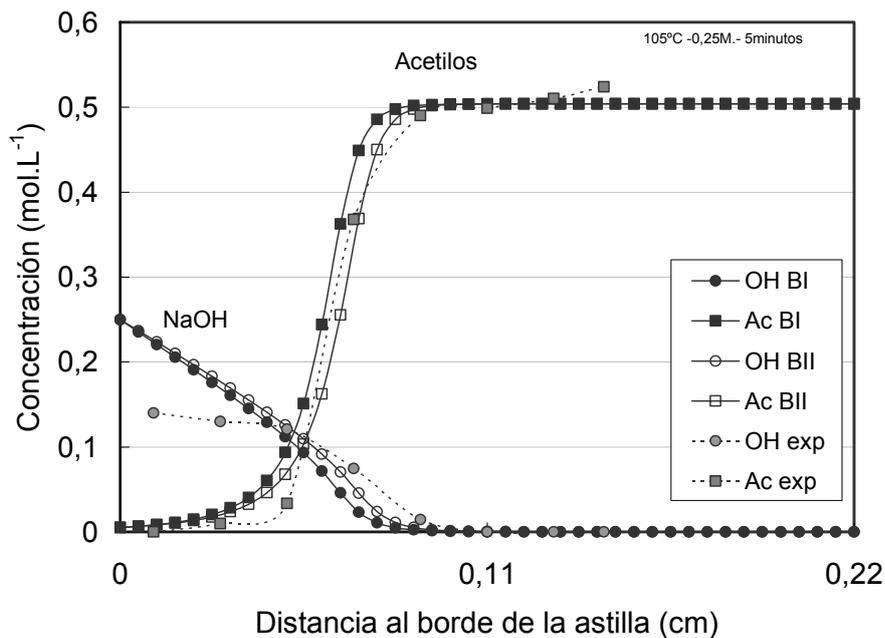


Figura 7.5. Perfiles de hidróxido de sodio (OH) y grupos acetilos (Ac) para 105 °C, 0,25 M y 5 min. Modelo “BI”: coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura. Modelo “BII”: coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura y la concentración. **exp**: datos experimentales

7.3.3. Modelo “C”: Hidróxido de sodio y acetato de sodio. Coeficientes de difusión variables

7.3.3.1. Derivación del modelo

En este caso, al igual que en el anterior, se analiza la difusión del hidróxido de sodio como “molécula” hacia el interior de la astilla y la reacción del mismo con los grupos acetilos. Pero aquí se tiene en cuenta el producto de la reacción principal, es decir el acetato de sodio, como una “molécula” más.

Análogamente al caso anterior se considera que el coeficiente de difusión de toda especie en la madera es igual al coeficiente de la especie en medio líquido multiplicado por la capilaridad efectiva. Esta última es función de la deacetilación y de la temperatura.

Al igual que en los modelos anteriores, se desprecia la convección.

Para este caso se agregan a las ecuaciones (7.B.1), (7.B.2), (7.A.14) (7.B.4) y (7.B.5) las siguientes:

$$\frac{\partial C_{\text{Acetato}}}{\partial t} = \nabla(D_{\text{Acetato}} \cdot \frac{\partial C_{\text{Acetato}}}{\partial x}) + R = D_{\text{Acetato}} \cdot \frac{\partial^2 C_{\text{Acetato}}}{\partial x^2} + \frac{\partial D_{\text{Acetato}}}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_{\text{Acetato}}}{\partial x} + R \quad (7.C.1)$$

$$D_{\text{Acetato}} = D^0_{\text{Acetato(en.agua)}} \cdot \text{Capilaridad efectiva} \quad (7.C.2)$$

Condiciones de contorno

- En el centro de la astilla no existe flujo de ninguna especie que difunde. A la expresión (7.A.17) se le agrega:

$$\left. \frac{\partial C_{\text{Acetato}}}{\partial x} \right|_{x=L/2} = 0 ; \quad x=L/2, \quad \forall t \quad (7.C.3)$$

- La concentración en el borde de la astilla es constante e igual a la del fluido exterior, debido a la hipótesis (6). Además se puede suponer que el acetato que sale de la astilla se diluye inmediatamente en el medio exterior, por lo que la concentración en el borde de la astilla se asume cero. A la ecuación (7.A.18) se le agrega:

$$C_{\text{Acetato}(x=0,t)} = 0 ; \quad x=0, \quad \forall t \quad (7.C.4)$$

Puede observarse aquí que si el licor de impregnación está constituido total o parcialmente por un licor agotado, la concentración de acetato externa puede ser no nula. Un valor determinado, diferente a cero, puede introducirse fácilmente en este modelo.

Condiciones iniciales

- Se supone que no existe NaOH ni NaCH₃CO₂ en la madera antes de comenzar con la impregnación. Por lo tanto la concentración inicial de ambas especies dentro de toda la astilla es cero. La concentración de acetilos dentro de la madera es la del contenido de la madera original. A las expresiones (7.A.19) y (7.A.20) se le agrega:

$$C_{\text{Acetato}(x,t=0)} = 0; \quad t=0, \quad \forall x \quad (7.C.5)$$

Coeficiente de Difusión

Modelo C.I: Coeficiente de difusión sólo función de la temperatura

Tanto para el hidróxido de sodio como para el acetato de sodio se utiliza la ecuación (7.B.6) teniendo en cuenta que:

$$\lambda_0^-(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 0,8312 \cdot T - 206,9 \quad [\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (7.C.6)$$

Modelo C.II: Coeficiente de difusión función de la temperatura y la concentración

Tanto para el hidróxido de sodio como para el acetato de sodio se utiliza la ecuación (7.B.7). Para el cálculo del logaritmo del coeficiente de actividad se utiliza la expresión (4.61)

$$\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c} = \frac{c \cdot z_i^2}{2} \cdot \left(\frac{-z_i^2 \cdot A}{2 \cdot \left(\sqrt[4]{I} + B \cdot a_i \cdot \sqrt[4]{I^3} \right)^2} + C \cdot z_i^2 \cdot A - 2 \cdot D \cdot z_i^2 \cdot A \cdot I \right)$$

Las constantes A, B, C y D se calculan a través de las expresiones (4.57), (4.58), (4.59) y (4.60), respectivamente.

7.3.3.2. Resultados

Nuevamente, la resolución de este sistema se realizó para un espesor de astilla de 4,4 mm, discretizado en 40 intervalos.

La **Figura 7.6** muestra los perfiles obtenidos con este modelo para una impregnación con NaOH 0,25 M a 110 °C y 5 minutos, considerando el coeficiente de difusión en solución sólo función de la temperatura (modelo "CI"). En ella se puede observar, además de los perfiles de hidróxido de sodio y de grupos acetilos, el perfil del acetato de sodio producido. Este último muestra difusión hacia ambos lados del frente de reacción debido a la existencia de gradientes de concentración.

La figura muestra el perfil de sodio calculado como suma de la concentración de acetato e hidróxido. La forma del planteo del problema permite explicar la diferencia entre la concentración de OH⁻ y la de Na⁺. La concentración de sodio es mayor en la zona impregnada y su perfil avanza por delante del perfil de hidróxido de sodio. Esto es coincidente con lo encontrado experimentalmente (**Capítulo 6**) y muestra que el sodio no puede tomarse directamente como indicador de la presencia de hidróxido de sodio como consideraron otros autores anteriormente (Kazi y col., 1997; Mc.Kibbins, 1960).

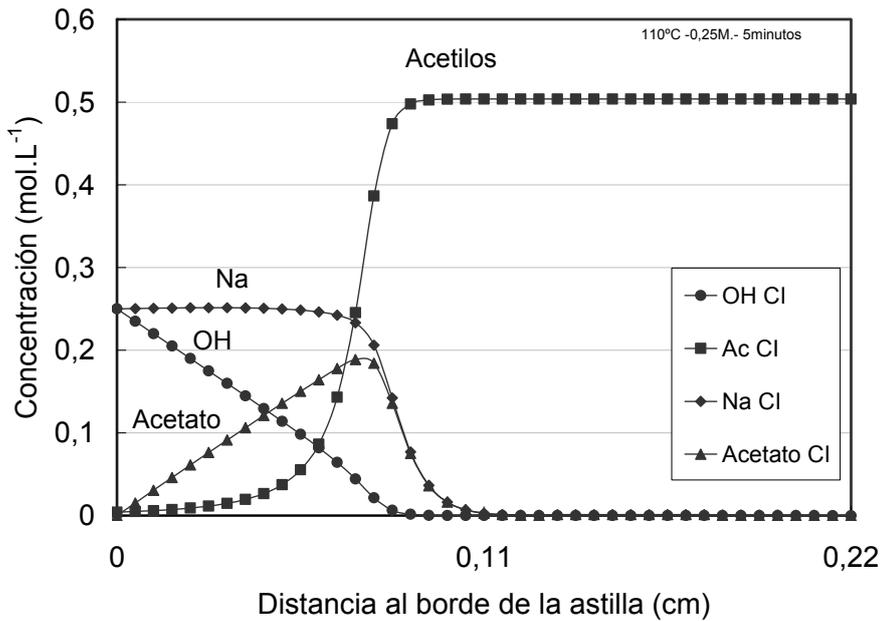


Figura 7.6. Perfiles de hidróxido de sodio (OH), grupos acetilos (Ac), acetato de sodio (Acetato) y sodio (Na), obtenidos para 110°C, 0,25 M y 5 min., utilizando el modelo “CI” con coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura.

La **Figura 7.7** muestra la comparación entre los perfiles de hidróxido de sodio (OH), grupos acetilos (Ac) y sodio (Na), obtenidos con un coeficiente de difusión dependiente de la temperatura “CI” y otro dependiente de la temperatura y la concentración “CII” y los datos experimentales para una impregnación con NaOH 0,25 M a 105 °C durante 5 minutos. Se observa que ambos ajustan aceptablemente los datos experimentales y que no se percibe diferencia entre los perfiles predichos según el coeficiente utilizado D(T) o D(T,c).

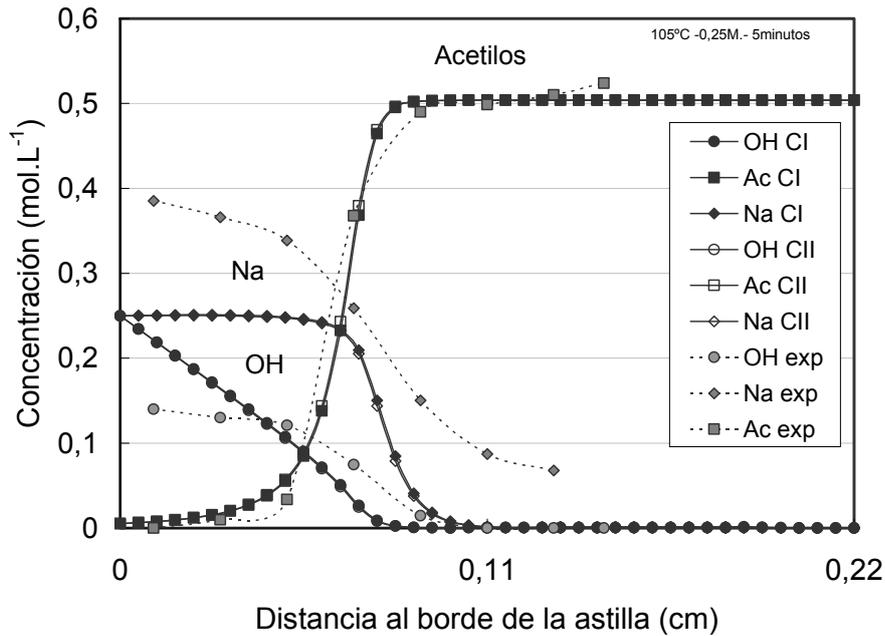


Figura 7.7. Perfiles de hidróxido de sodio (OH), grupos acetilos (Ac.), y sodio (Na), obtenidos para 105 °C, 0,25 M y 5 min. **CI**: Coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura (modelo “CI”) y **CII**: dependiente de la concentración y temperatura (modelo “CII”), **exp**: perfiles experimentales .

7.3.4. Modelo “D”: Hidróxido de sodio, acetato de sodio y grupos ácidos. Coeficientes de difusión variables.

7.3.4.1. Derivación del modelo

Este modelo es similar al anterior pero se incluye aquí la existencia y generación de grupos ácidos. El hidróxido de sodio se consume provocando la hidrólisis de los grupos ácidos en forma de lactonas y ésteres, la ionización de grupos ácidos inaccesibles y la neutralización de los grupos en su forma ácida. En todos estos casos los grupos permanecen “anclados” a la estructura de la madera, es decir, no difunden.

No se tiene conocimiento de estudios sobre la cinética de generación de grupos ácidos. De estas reacciones, producidas sobre las hemicelulosas, se puede decir que:

- a) La reacción de hidrólisis de ésteres y lactonas es una reacción de hidrólisis similar a la de los ésteres acetilos.
- b) La neutralización de los grupos ácidos libres seguramente es muy rápida pero depende de la accesibilidad de éstos. La accesibilidad puede asociarse al concepto de capilaridad efectiva que, según se encontró, depende fuertemente de la deacetilación.

En base a esto, se supone que esta reacción está acoplada a la de deacetilación y consecuentemente queda descrita por la misma expresión cinética. Por lo tanto la cinética considerada es una sola, y el hidróxido de sodio se consume para dar acetato y grupos ácidos.

Por lo tanto, en este caso se tiene:

GA: grupos ácidos ionizados.

GASR: grupos ácidos sin reaccionar (en forma de ésteres, lactonas o en su forma ácida).

En el **Capítulo 3**, se determinó, en base a la capacidad de intercambio, el contenido de grupos ácidos de la madera original y el contenido total después de un tratamiento con hidróxido en medio alcohólico. Los grupos ácidos sin reaccionar pueden calcularse por diferencia. Estos valores resultan:

$$GA_{(\text{originales})} = 82,5 \text{ meq.Kg}^{-1}.$$

$$GASR_{(\text{originales})} = 198,1 \text{ meq.Kg}^{-1}.$$

Los grupos ácidos sin reaccionar representan la siguiente proporción en relación a los acetilos:

$$\frac{GASR}{Acetilo} = \frac{0,198 \text{ eq / Kg}}{0,907 \text{ eq / Kg}} \quad (7.D.1)$$

Si se supone entonces que su velocidad de reacción está acoplada a la de deacetilación:

$$R_{GA} = -R_{GASR} = 0,21.R_{Acetilo} \quad (7.D.2)$$

$$R_{NaOH} = 1,21.R_{Acetilo} \quad (7.D.3)$$

Por lo tanto las ecuaciones que resultan son:

$$R = R_{Acetilos} = k \cdot (C_{acetilos})^n \cdot (C_{OH})^m \cdot (C_{Na})^p \quad (7.D.4)$$

$$\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial t} = \nabla(D_{NaOH} \cdot \frac{\partial C_{NaOH}}{\partial x}) - R_{NaOH} = D_{NaOH} \cdot \frac{\partial^2 C_{NaOH}}{\partial x^2} + \frac{\partial D_{NaOH}}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_{NaOH}}{\partial x} - 1,21R \quad (7.D.5)$$

$$\frac{\partial C_{Acetilos}}{\partial t} = -R \quad (7.D.6)$$

$$\frac{\partial C_{GASR}}{\partial t} = -0,21.R \quad (7.D.7)$$

$$\frac{\partial C_{GA}}{\partial t} = 0,21.R \quad (7.D.8)$$

Condiciones de contorno

Al igual que en los modelos anteriores “CI” y “CII”, se considera que la concentración de hidróxido de sodio y de acetato en la interfase es igual a la del medio líquido externo, y que el gradiente es nulo en el centro de la astilla. Por lo tanto, aplican las expresiones (7.A.17), (7.C.3), (7.A.18) y (7.C.4).

Condiciones iniciales

Al igual que en los modelos anteriores “CI” y “CII”, se supone que no existe NaOH ni NaCH₃CO₂ en la madera antes de comenzar la impregnación. La concentración inicial de grupos acetilos, grupos ácidos ionizados y en forma de ésteres o lactonas dentro de la madera es el contenido de la madera original. A las expresiones (7.A.19), (7.A.20) y (7.C.5) se les suman:

$$C_{GA(x,0)} = C_{GA(original)} ; t=0, \forall x \quad (7.D.9)$$

$$C_{GASR(x,0)} = C_{GASR(original)} ; t=0, \forall x \quad (7.D.10)$$

Coefficiente de Difusión

Al igual que en los modelos anteriores “CI” y “CII”, la expresión utilizada para coeficiente de difusión en la madera para el hidróxido de sodio es la expresión (7.B.4), y para el acetato de sodio es (7.C.2). Para la capilaridad efectiva se utiliza la expresión (7.B.5).

Para los coeficientes de difusión en solución se utiliza:

Modelo D.I: Coeficiente de difusión sólo función de la temperatura

Tanto para el hidróxido de sodio como para el acetato de sodio se utiliza la expresión (7.B.6), conjuntamente con (7.B.6.a), (7.B.6.b) y (7.C.6).

Modelo D.II: Coeficiente de difusión función de la temperatura y la concentración

Tanto para el hidróxido de sodio como para el acetato de sodio se aplican las expresiones (7.B.7), (4.61), (4.57), (4.58), (4.59) y (4.60).

Modelo D.III: Coeficiente de difusión función de la temperatura y del estado de la madera

Este modelo implica trabajar con los coeficientes de difusión obtenidos por los diferentes autores mencionados en el modelo “A”, los que son función de la temperatura y de la madera a utilizar y que corresponden a madera tratada (Tabla 7.1). En este caso se lo

afecta por un factor igual a la capilaridad efectiva encontrada para la madera utilizada en esta Tesis dividida por la capilaridad efectiva máxima. De esta forma se tiene:

$$D_{NaOH} = \frac{D_{NaOH(madera)} \cdot \text{Capilaridad efectiva}}{\text{Capilaridad efectiva máxima}} \quad (7.D.11)$$

7.3.4.2. Resultados

Análogamente, la resolución de este sistema se realizó para un espesor de astilla de 4,4 mm dividido en 40 intervalos.

La **Figura 7.8** muestra los perfiles de las diferentes especies para una impregnación a 110 °C, 0,5 M y 5 minutos. (Coeficiente de difusión en la solución depende de la temperatura).

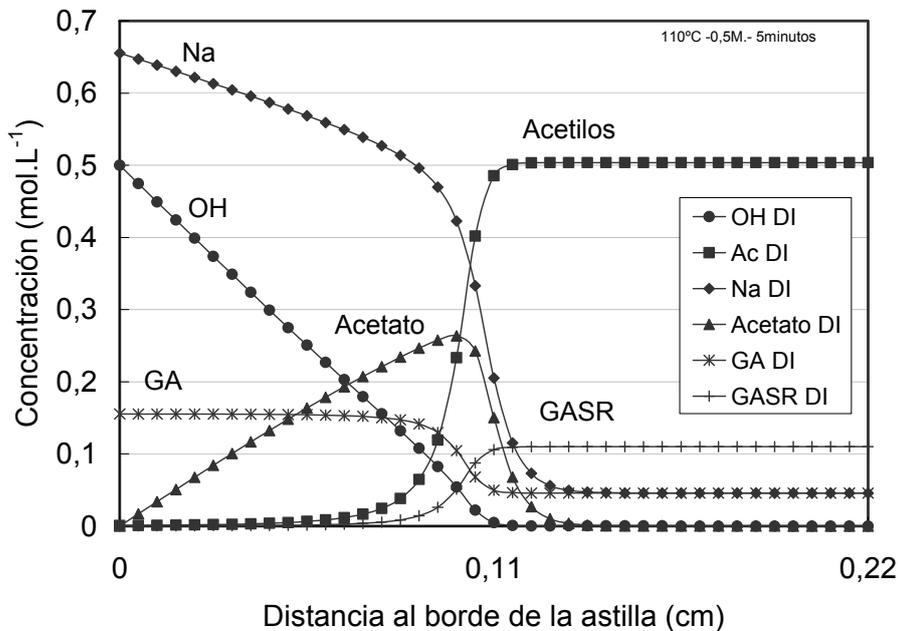


Figura 7.8. Perfiles de hidróxido de sodio (OH), grupos acetilos (Ac), acetato de sodio (Acetato), sodio (Na), grupos ácidos ionizados (GA) y grupos ácidos en forma de ésteres y lactosas (GASR) para 110 °C, 0,5 M y 5 min. Coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura (modelo “DI”).

En la **Figura 7.8** se puede apreciar, además de los perfiles de hidróxido de sodio, acetato de sodio y grupos acetilos, que el perfil de grupos ácidos libres (GA) en el interior de la madera que permanecen “anclados” a la estructura aumenta por transformación de los grupos ácidos originalmente esterificados (GASR). La figura muestra el perfil de sodio calculado como suma de la concentración de acetato, grupos ácidos e hidróxido. Al igual que en el caso anterior, la forma del planteo del problema permite explicar la mayor

concentración de sodio frente a la de hidróxido de sodio, coincidente con lo encontrado experimentalmente en el **Capítulo 6**.

La **Figura 7.9** muestra la comparación entre los perfiles de hidróxido de sodio, grupos acetilos y sodio obtenidos con un coeficiente de difusión dependiente de la temperatura (modelo “**DI**”), dependiente de la temperatura y la concentración (modelo “**DII**”), usando el coeficiente de difusión de Talton y col. (1987) (modelo “**DIII**”) y los datos experimentales para una impregnación con NaOH 0,25 M a 105 °C durante 5 minutos. Al igual que en los dos modelos anteriores, se observa que tanto el modelo “**DI**” como el “**DII**” ajustan aceptablemente los datos experimentales y que no existe diferencia entre los perfiles predichos según el coeficiente utilizado. Sin embargo, la diferencia encontrada entre el perfil obtenido con el modelo “**DIII**” y los datos experimentales es substancial.

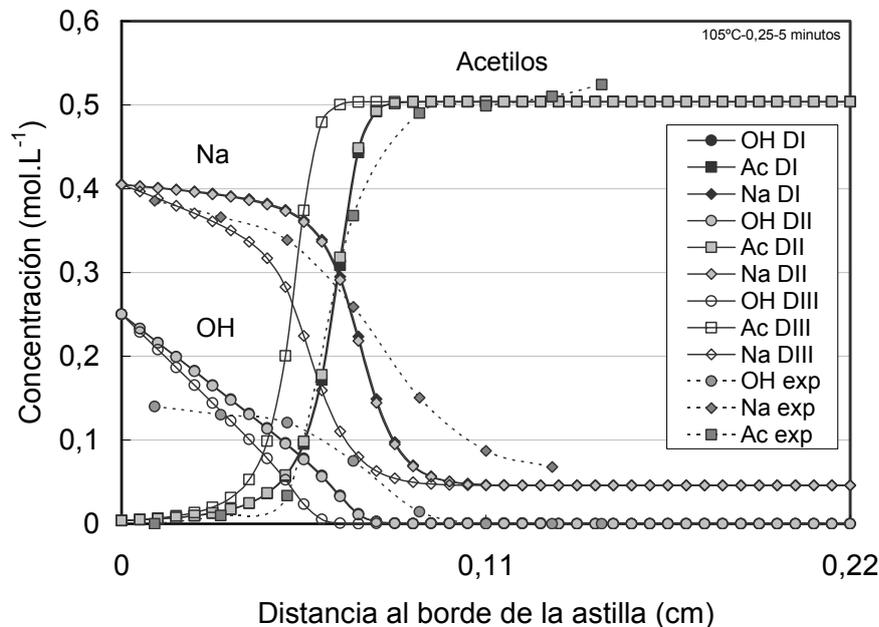


Figura 7.9. Perfiles de hidróxido de sodio (OH), grupos acetilos (Ac) y sodio (Na) para 105 °C, 0,25 M y 5 min. **DI**: Coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura (modelo “**DI**”), **DII**: Coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura y la concentración (modelo “**DII**”), **DIII**: Coeficiente de difusión en la madera según Talton y col. (1987) corregido por la capilaridad efectiva (modelo “**DIII**”), **exp**: datos experimentales.

La **Figura 7.10** muestra la comparación entre el coeficiente de difusión del hidróxido de sodio calculado por el modelo que tiene en cuenta la corrección por concentración (**D_{corr}**) y aquél que no considera dicha corrección (**D**).

$$D_{corr} = D \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln c} \right)$$

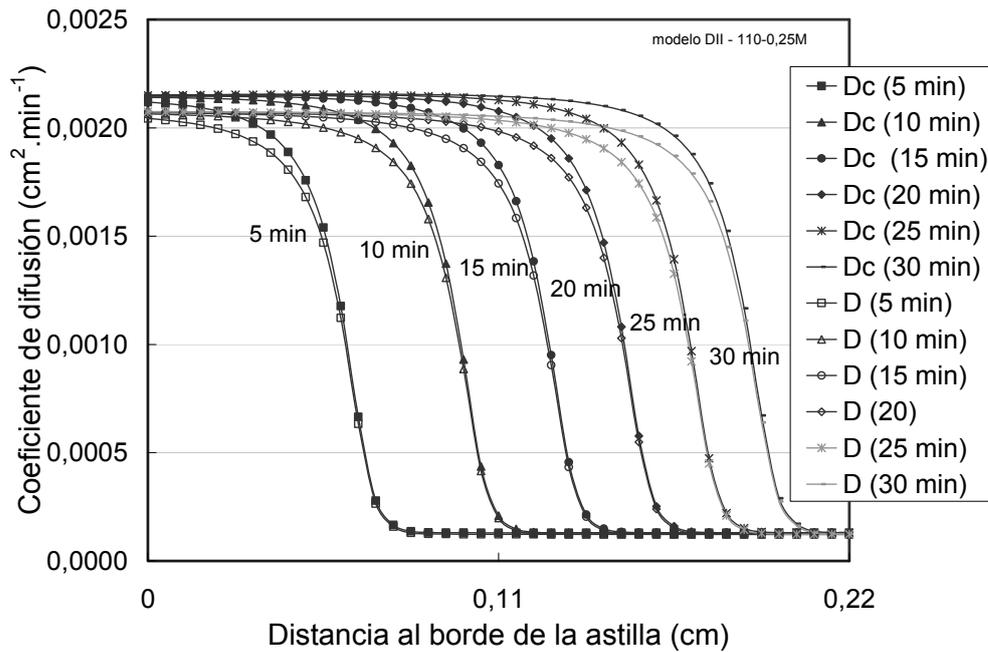


Figura 7.10. Coeficientes de difusión del hidróxido de sodio en función de la posición para diferentes tiempos (en minutos) de impregnación a 110 °C y NaOH 0,25 M. **Dc**: corregidos por concentración (solución no ideal) **D**: sin esta corrección (solución ideal).

La **Figura 7.11** muestra la comparación entre las concentraciones en el centro de la astilla para diferentes tiempos obtenidas con los modelos “DI” y “DII”, para una impregnación a 110 °C con NaOH 0,25 M.

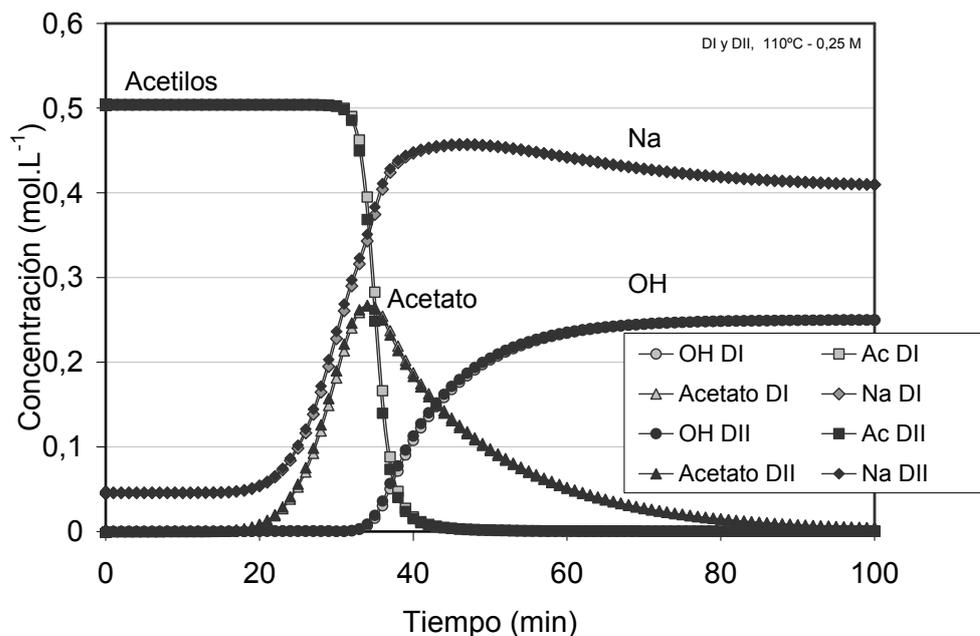


Figura 7.11. Concentración en el centro de una astilla de 4,4 mm de espesor cuando es impregnada con NaOH 0,25 M a 110 °C. Comparación entre el modelo “DI” y “DII”.

Si bien en la **Figura 7.10** se observa una diferencia en el valor del coeficiente de difusión (cuando la concentración de hidróxido de sodio es alta) según la forma de calcularlo, las **Figuras 7.9** y **7.11** muestran que éste no tiene influencia sobre la forma ni la posición del perfil de impregnación. Tampoco influye en los tiempos requeridos por los diferentes compuestos para alcanzar el centro de la astilla.

La **Figura 7.12** muestra los perfiles de hidroxilo, grupos acetilos y la velocidad de consumo de grupos acetilos ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) para una impregnación a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,5\text{ M}$ y diferentes tiempos, utilizando un coeficiente de difusión solamente dependiente de la temperatura (modelo “DI”). En ella se puede observar que el frente de reacción (la velocidad de reacción es máxima) se encuentra en la zona donde la concentración de grupos acetilos disminuye a la mitad del valor de la madera original. Los valores de estos máximos de la velocidad de reacción se reducen a medida que el frente de impregnación se aleja de la interfase.

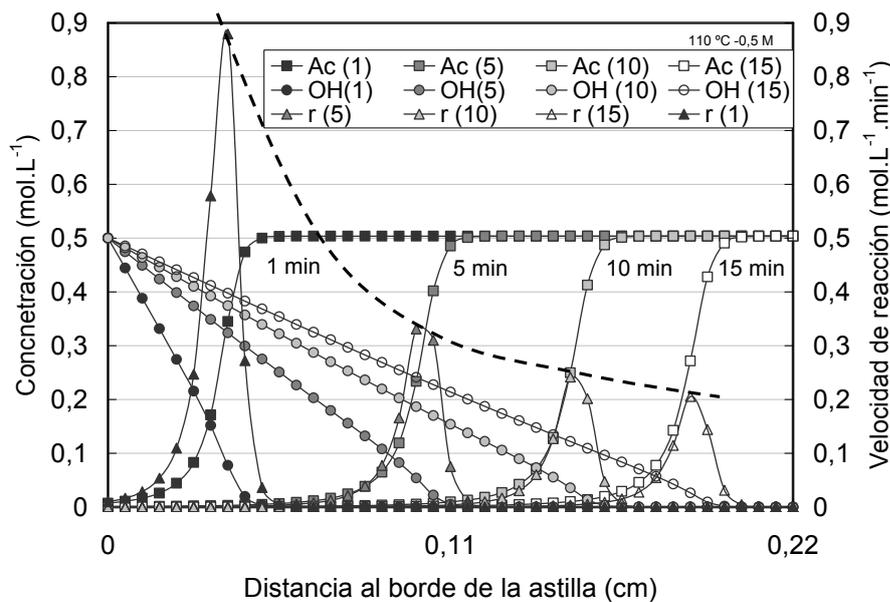


Figura 7.12. Perfiles de hidróxido de sodio (OH), grupos acetilos (Ac) y velocidad de reacción (r) en (mol. (L.min)^{-1}) para $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,5\text{ M}$. Coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura (modelo “DI”).

La **Figura 7.13** muestra los perfiles de capilaridad efectiva y velocidad de consumo de grupos acetilos ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) para una impregnación a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $0,25\text{ M}$, utilizando el modelo “DI” (coeficiente de difusión sólo función de la temperatura) y diferentes tiempos. En ella se puede observar el aumento que sufre la capilaridad efectiva una vez que se produjo la reacción de deacetilación. Desde el frente de reacción hacia dentro de la astilla la velocidad de difusión será menor ya que ésta depende proporcionalmente de la capilaridad efectiva.

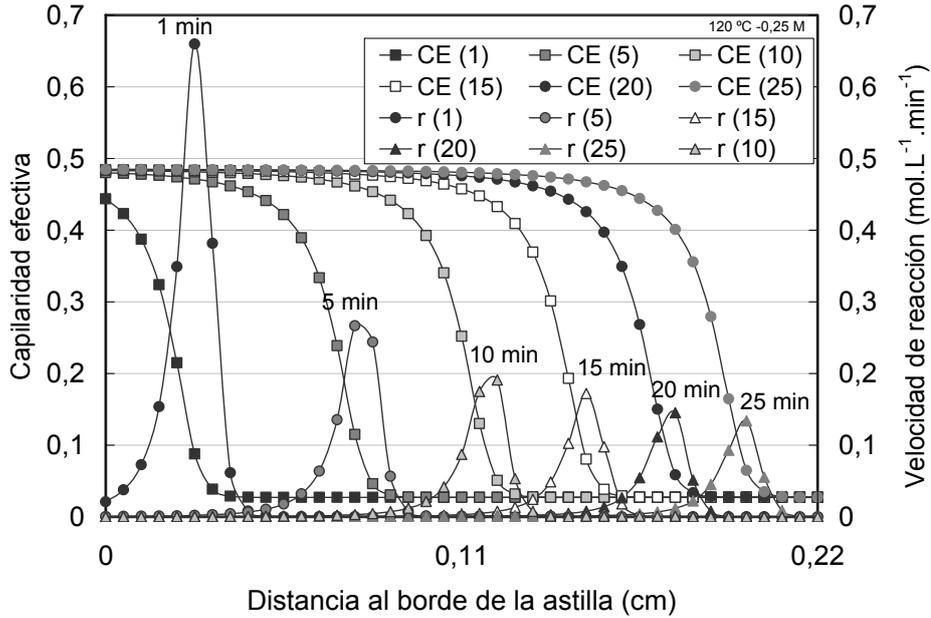


Figura 7.13. Perfiles de capilaridad efectiva (CE) y velocidad de reacción (r) en ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) obtenidos para $120\text{ }^\circ\text{C}$, $0,25\text{ M}$ y diferentes tiempos. Coeficiente de difusión en la solución dependiente de la temperatura (modelo "DI").

La **Figura 7.14** muestra la posición del frente de reacción (contenido de grupos acetilos igual a 50 % del original) predicha por el modelo "DI" según las condiciones de operación utilizadas para una astilla de hasta 10 mm de espesor.

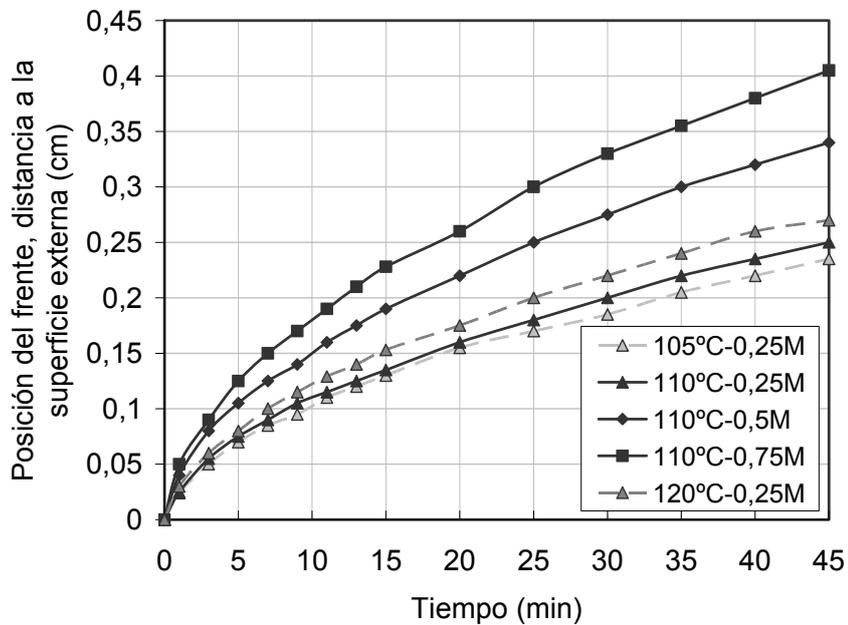


Figura 7.14. Posición del frente de reacción (contenido de acetilos igual a 50 % del original) predicha por el modelo "DI" que considera el coeficiente de difusión sólo función de la temperatura, para una astilla de hasta 10 mm de espesor, según las diferentes condiciones de tratamiento.

La **Figura 7.14** resulta sumamente útil para determinar los tiempos necesarios para la llegada del frente de reacción al centro de la astilla según el espesor de la misma y las diferentes condiciones. En ella se puede observar que, en el rango de variación de interés práctico, un aumento en la concentración de la solución de impregnación tiene un efecto más notorio sobre la velocidad de avance del frente de reacción que un aumento en la temperatura.

7.3.5. Comparación entre los modelos moleculares

Tabla.7.2. Comparación entre los modelos moleculares.

Modelo	Coefficiente de difusión	Capilaridad efectiva	Grupos acetatos	Grupos ácidos
“A”	D(T, madera)	no	no	no
“B.I” “B.II”	D(T) D(T,C)	CE (Ac., NaOH)	no	no
“C.I” “C.II”	D(T) D(T,C)	CE (Ac., NaOH)	si	no
“D.I” “D.II” “D.III”	D(T) D(T,C) D(T, madera)	CE (Ac., NaOH)	si	si

Si bien el modelo “A” es el más sencillo de todos, posee la complicación de seleccionar la expresión del coeficiente de difusión a utilizar. Para las condiciones comparadas, los resultados predichos más cercanos a los experimentales se obtuvieron utilizando la expresión de Talton y col. (1987) que ha sido obtenida para madera de pino. Sin embargo, no se tiene certeza de que para otras condiciones la expresión de Talton y col. (1987) sea la más adecuada.

Los modelos “B.I”, “B.II”, “C.I”, “C.II”, “DI” y “DII” poseen la ventaja de utilizar el coeficiente de difusión de las especies en medio líquido que se pueden determinar más fácilmente y para los cuales existen datos bibliográficos. De esta forma sólo es necesario conocer la capilaridad efectiva de la madera a utilizar, que es válida para todas las especies químicas. La determinación de la capilaridad efectiva para determinadas condiciones es mucho más sencilla y más rápida que la determinación del coeficiente de difusión.

Las predicciones de los modelos “B”, “C” y “D” aproximan mejor los perfiles experimentales si se comparan con “A”, ya que éste predice un perfil de OH^- monótonamente decreciente.

Al incorporar los grupos acetilos, el modelo “C” tiene la capacidad de predecir un perfil de sodio siempre mayor al de hidróxido de sodio. Esto también coincide con lo encontrado experimentalmente. No se encontró diferencia entre los perfiles predichos por los modelos “CI” y “CII”.

Al incorporar los grupos ácidos, el modelo “D” predice un mayor consumo de OH^- debido a la reacción química de éstos.

La corrección del coeficiente de difusión por concentración no mostró una diferencia importante en la predicción de los perfiles. Posee una influencia relativamente baja en la posición del perfil predicho por los modelos “BI” y “BII”, y muy baja para los modelos “CI” y “CII”, y “DI” y “DII”. Además, no posee influencia en la forma de los perfiles en ninguno de los casos.

La **Figura 7.15** compara los perfiles de grupos acetilos (Ac), hidróxido de sodio (OH) y sodio (Na) predichos por los modelos “CI” y “DI” para 105 °C, 0,25 M y 5 minutos de impregnación. Se muestran además los perfiles experimentales para estas condiciones. Se puede observar que el modelo “DI” es el que mejor ajusta los perfiles experimentales de grupos acetilos y de sodio.

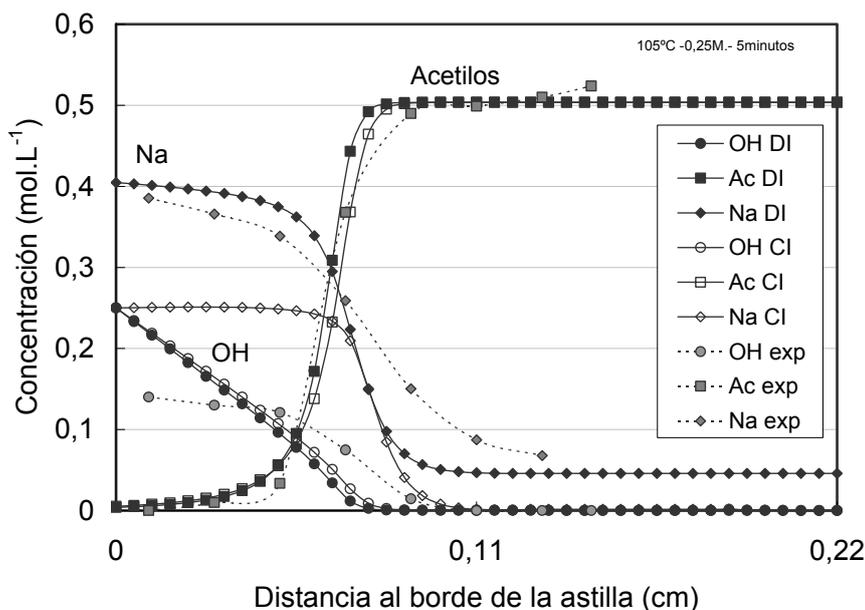


Figura 7.15. Perfiles de hidróxido de sodio (OH), grupos acetilos (Ac), y sodio (Na) obtenidos con el modelo “CI” y “DI” para una impregnación con NaOH 0,25 M, 105 °C y 5 min. Comparación con los datos experimentales.

7.4. MODELOS IÓNICOS

7.4.1. Modelo “E”. Especies iónicas: hidroxilo, acetato, sodio, grupos ácidos. Coeficientes de difusión variables. Solución ideal

7.4.1.1. Derivación del modelo

Este modelo sigue un planteo diferente a todos los anteriores ya que las especies consideradas son los iones individuales hidroxilo, acetato y sodio. Se considera solución ideal.

Se considera además, como en los modelos “D”, la reacción química de deacetilación y, acoplada a ésta, la reacción de los grupos ácidos.

Las expresiones matemáticas para este caso son:

$$\frac{\partial c_i^0}{\partial t} + \nabla N_i = R_i^0 \quad (7.E.1)$$

c_i^0 : Concentración del ión i en el volumen total pseudohomogeneo (madera-solución) (mol.L⁻¹)

t : Tiempo (min)

N_i : Flujo neto del ión i (mol.cm.L⁻¹.min⁻¹)

R_i^0 : Velocidad de consumo o generación del ión i por reacción química en el volumen total (mol.L⁻¹.min⁻¹)

$$N_i = -u_i \cdot c_i \cdot \nabla \mu_i + c_i \cdot v \quad (7.E.2)$$

u_i : Movilidad del ión i (mol.cm².J⁻¹.s⁻¹)

μ_i : Potencial electroquímico del ión i (J.mol⁻¹)

v : Velocidad de la solución (cm.min⁻¹)

Al igual que en los casos anteriores, se considera que no existe movimiento del liquido hacia el interior de la astilla, y que las concentraciones y sus gradientes son muy bajos como para despreciar la convección.

Se usa la ecuación de Nernst-Einstein (Newman, 1978):

$$u_i = \frac{D_i}{R \cdot T} \quad (7.E.3)$$

D_i : Coeficiente de difusión efectivo del ión i (cm².min⁻¹)

T : Temperatura absoluta (K)

R : Constante universal de los gases ($8.3143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

El potencial electroquímico de cada especie se puede expresar mediante la siguiente ecuación (Samson, 1999):

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot c_i^0) + z_i \cdot F \cdot \phi \quad (7.E.4)$$

μ_i^0 : Potencial estándar ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

γ_i : Coeficiente de actividad química.

z_i : Número de carga.

F : Constante de Faraday ($96487 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$).

ϕ : Potencial eléctrico (volt).

El gradiente de dicho potencial se puede expresar entonces de la siguiente manera (Newman, 1978):

$$\nabla \mu_i = R \cdot T \cdot \nabla \ln c_i^0 + z_i \cdot F \cdot \nabla \Phi + R \cdot T \cdot \nabla (\ln \gamma_i) \quad (7.E.5)$$

En este caso se considera solución diluida ideal. Por lo que el logaritmo de los coeficientes de actividad es siempre igual a 1 y su gradiente igual a cero, quedando la siguiente expresión:

$$\nabla \mu_i = R \cdot T \cdot \nabla \ln c_i^0 + z_i \cdot F \cdot \nabla \Phi \quad (7.E.6)$$

De esta manera, el flujo de la especie está dado por

$$\begin{aligned} N_i &= -\frac{D_i}{R \cdot T} \cdot c_i^0 \cdot \nabla \mu_i = -D_i \cdot c_i^0 \cdot \nabla \ln c_i^0 - \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i^0}{R \cdot T} \cdot \nabla \Phi = \\ &= -D_i \cdot \nabla c_i^0 - \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i^0}{R \cdot T} \cdot \nabla \Phi \end{aligned} \quad (7.E.7)$$

El primer término de la expresión (7.E.7) representa al flujo difusional ocasionado por el gradiente de concentración y el segundo término corresponde al movimiento de migración provocado por el gradiente de potencial. Este segundo término se origina debido a que los diferentes iones poseen coeficientes de difusión distintos. La diferencia en velocidad de difusión provoca un desequilibrio en las cargas tendiendo a acelerar el ión más lento y retrasar el más rápido.

Por lo tanto la ecuación de continuidad (7.E.1) queda expresada de la siguiente manera:

$$\frac{\partial c_i^0}{\partial t} = -\nabla \left(-D_i \cdot \nabla c_i^0 - \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i^0}{R \cdot T} \cdot \nabla \Phi \right) + R_i^0 \quad (7.E.8)$$

Dividiendo **(7.E.8)** miembro a miembro por θ_L y considerando θ_L constante tanto en el tiempo como en el espacio:

$$\frac{\partial \left(\frac{c_i^0}{\theta_L} \right)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-\frac{D_i \cdot \nabla c_i^0}{\theta_L} - \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i^0}{R \cdot T \cdot \theta_L} \cdot \nabla \Phi \right) + \frac{R_i^0}{\theta_L} \quad (7.E.9)$$

Y teniendo en cuenta la definición **(7.A.7)**: $c_i = \left(\frac{c_i^0}{\theta_L} \right)$; y **(7.A.8)**: $R_i = \left(\frac{R_i^0}{\theta_L} \right)$

c_i : Concentración en el medio líquido dentro de los poros del sólido.

R_i : Velocidad de reacción referida al volumen de líquido presente en los poros del sólido.

Considerando que se trata de difusión unidireccional, la ecuación **(7.E.9)** para la concentración de la especie i se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + R_i = \\ & \frac{\partial D_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \left(z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i \cdot c_i \cdot \frac{\partial D_i}{\partial x} \right) \cdot \left(\frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + \\ & z_i \cdot D_i \cdot c_i \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + R_i \end{aligned} \quad (7.E.10)$$

Seguidamente se analiza el gradiente del potencial eléctrico $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$. Para poder calcularlo, se considera que la corriente eléctrica se puede expresar como:

$$i = F \cdot \sum z_i \cdot N_i \quad (7.E.11)$$

Dado que no circula corriente eléctrica, la sumatoria de todos los flujos por su carga será cero.

$$\frac{1}{\theta_L} \sum z_i \cdot N_i = 0 \quad (7.E.12)$$

Reemplazando en esta ecuación la ecuación del flujo

$$-\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} - \sum_i \frac{z_i^2 \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0 \quad (7.E.13)$$

se obtiene la expresión siguiente para el gradiente del potencial eléctrico:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{-\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i \frac{z_i^2 \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T}} \quad (7.E.14)$$

$$\frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{-\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot c_i} \quad (7.E.15)$$

Teniendo en cuenta esta última en la expresión general (7.E.10) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{\partial D_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \left(z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i \cdot c_i \cdot \frac{\partial D_i}{\partial x} \right) \cdot \left(\frac{-\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot c_i} \right) + \\ & z_i \cdot D_i \cdot c_i \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot c_i} \right) + R_i \end{aligned} \quad (7.E.16)$$

$$D_i = D_{i(\text{en solución})} \cdot \text{Capilaridad efectiva} \quad (7.E.17)$$

Para la capilaridad efectiva se utiliza su expresión (7.B.5) en función de la concentración de acetilos y la temperatura.

Condiciones de contorno

- En el centro de la astilla no existe flujo. Matemáticamente será:

$$N_{i(x=L/2,t)} = 0 ; x=L/2, \forall t \quad (7.E.18)$$

Por lo tanto, de la expresión (7.E.7):

$$D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=L/2} = -\frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{x=L/2} ; x=L/2, \forall t \quad (7.E.19)$$

- La concentración de hidroxilo y acetato en el borde de la astilla es constante e igual a la del fluido exterior (hipótesis 6). La concentración de sodio es mayor en la madera y variable según la reacción de los grupos ácidos.

$$c_{OH-(x=0,t)} = c_{OH-(licor)} ; x=0, \forall t \quad (7.E.20)$$

$$c_{Na+(x=0,t)} = c_{Na+(licor)} + c_{GA(x=0,t)} ; x=0, \forall t \quad (7.E.21)$$

$$c_{Acetato-(x=0,t)} = 0 ; x=0, \forall t \quad (7.E.22)$$

Condiciones iniciales

- Se supone que no existe hidroxilo ni acetato en la madera antes de comenzar la impregnación.

$$C_{OH^-(x,t=0)} = 0 ; t=0, \forall x \quad (7.E.23)$$

$$C_{Acetato(x,t=0)} = 0 ; t=0, \forall x \quad (7.E.24)$$

- Las concentraciones de acetilo, grupos ácidos ionizados y grupos ácidos sin reaccionar dentro de la madera son la de la madera original. Se considera, además, que el contenido de sodio inicial es el que acompaña a los grupos ácidos que se encuentran ionizados.

$$C_{Acetilos(x,t=0)} = C_{acetilos(original)} ; t=0, \forall x \quad (7.E.25)$$

$$C_{GA(x,t=0)} = C_{GA(original)} ; t=0, \forall x \quad (7.E.26)$$

$$C_{GASR(x,t=0)} = C_{GASR(original)} ; t=0, \forall x \quad (7.E.27)$$

$$C_{Na^+(x,t=0)} = C_{GA(original)} ; t=0, \forall x \quad (7.E.28)$$

Coeficiente de Difusión

La expresión del coeficiente de difusión para los iones es:

$$D_0 = 5,352 \cdot 10^{-8} \cdot T \cdot \lambda_i^0 \quad [cm^2 \cdot min^{-1}] \quad (7.E.29)$$

que se combina con **(7.B.6.a)** para el hidróxido, con **(7.B.6.b)** para el sodio y con **(7.C.6)** para el acetato de sodio.

7.4.1.2. Resultados

La **Figura 7.16** muestra los diferentes perfiles obtenidos para una impregnación a 105 °C, con NaOH 0,75 M durante 5 minutos. Los perfiles predichos resultan similares a los correspondientes al modelo molecular “D”.

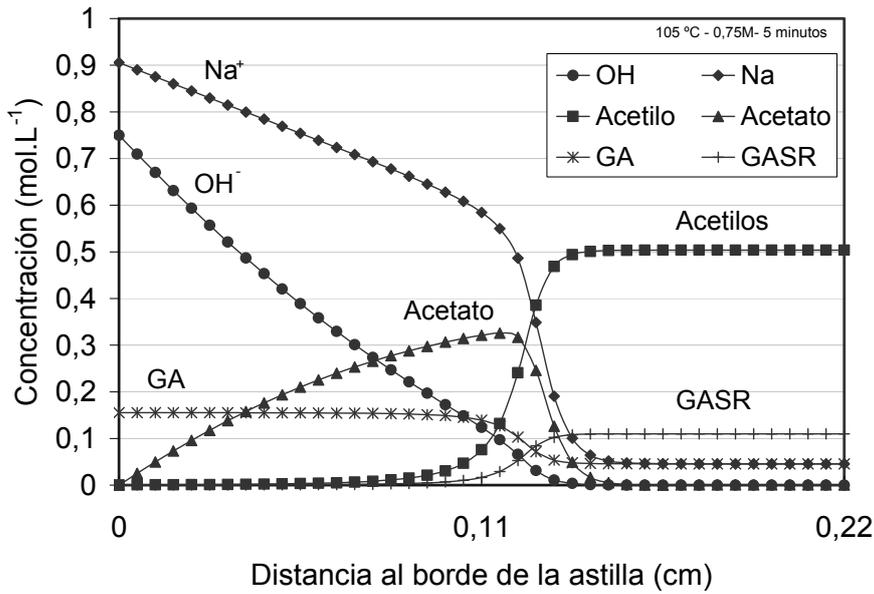


Figura 7.16. Perfiles de hidroxilo (OH), grupos acetilos (Ac), acetato (Acetato), sodio (Na), grupos ácidos ionizados (GA) y grupos ácidos en forma de ésteres y lactosas (GASR) para una impregnación a 105 °C, 0,75 M y 5 min.

7.4.2. Modelo “F”. Especies iónicas: hidroxilo, acetato, sodio, grupos ácidos. Coeficientes de difusión variables. Solución no ideal

7.4.2.1. Derivación del modelo

Este modelo es similar al anterior salvo que no se recurre a la hipótesis de solución ideal. Por lo tanto la expresión que representa el flujo es la ecuación de Nerst-Plank (Samson, 1999).

$$N_i = -D_i \cdot \nabla c_i - \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \nabla \Phi - D_i \cdot c_i \cdot \nabla (\ln \gamma_i) \tag{7.F.1}$$

En este caso se deben estimar los coeficientes de actividad. Para ello se utiliza la expresión de Davis modificada (4.55) presentada en el **Capítulo 4**.

$$\ln \gamma_i = \frac{-z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} + C \cdot z_i^2 \cdot A \cdot I - D \cdot z_i^2 \cdot A \cdot I^2 \tag{7.F.2}$$

$$z_i^2 \cdot A = 2 \cdot (5,13 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,14 \cdot 10^{-3} \cdot T + 6,96 \cdot 10^{-1}) \left[\sqrt{\frac{L}{mol}} \right] \tag{7.F.3}$$

$$B \cdot a_i = (2,64 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 9,89 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,047) \left[\sqrt{\frac{L}{mol}} \right] \tag{7.F.4}$$

$$C \cdot z_i^2 \cdot A = 0,2 \cdot z_i^2 \cdot A \left[\frac{L}{mol} \right] \tag{7.F.5}$$

$$D \cdot z_i^2 \cdot A = 0,047 \cdot z_i^2 \cdot A \left[\left(\frac{L}{mol} \right)^2 \right] \quad (7.F.6)$$

De esta forma las ecuaciones que modelan el fenómeno son:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \left(-D_i \cdot \nabla c_i - \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \nabla \Phi - D_i \cdot c_i \cdot \nabla (\ln \gamma_i) \right) + R_i \quad (7.F.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} = & \frac{\partial D_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \left(z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i \cdot c_i \cdot \frac{\partial D_i}{\partial x} \right) \cdot \left(\frac{\sum_i z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 D_i c_i} \right) - \\ & \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial D_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \cdot c_i + D_i \cdot \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_i \cdot c_i \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x^2} + R_i \end{aligned} \quad (7.F.8)$$

$$D_i = D_{i(en.solución)} \cdot \text{Capilaridad efectiva} \quad (7.F.9)$$

Para la capilaridad efectiva se utiliza la ecuación (7.B.5).

Condiciones de contorno

- Al igual que en el caso anterior no existe flujo en el centro de la astilla.

Por lo tanto:

$$D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=L/2} = - \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{x=L/2} - D_i \cdot c_i \cdot \frac{\partial (\ln \gamma_i)}{\partial x} \Big|_{x=L/2} ; x=L/2, \forall t \quad (7.F.10)$$

- La concentración en el borde de la astilla es:

$$c_{OH-(x=0,t)} = c_{OH-(licor)} ; x=0, \forall t \quad (7.F.11)$$

$$c_{Na+(x=0,t)} = c_{Na+(licor)} + c_{GA(0,t)} ; x=0, \forall t \quad (7.F.12)$$

$$c_{Acetato-(x=0,t)} = 0 ; x=0, \forall t \quad (7.F.13)$$

Condiciones iniciales

- Se supone que no existe hidroxilo ni acetato en la madera antes de comenzar la impregnación. Por lo tanto se tienen las ecuaciones (7.E.23) y (7.E.24).
- La concentración de grupos acetilos, de grupos ácidos ionizados y grupos ácidos sin reaccionar dentro de la madera es la de la madera original. Además, los grupos

ácidos ionizados se encuentran acompañados de un ión sodio, por lo que se tienen las ecuaciones (7.E.25), (7.E.26), (7.E.27) y (7.E.28).

Coeficiente de Difusión

Al igual que en el caso anterior, la expresión del coeficiente de difusión para los iones es la (7.E.29) combinada con (7.B.6.a) para el hidróxido, (7.B.6.b) para el sodio y (7.C.6) para el acetato.

7.4.2.2. Resultados

La **Figura 7.17** muestra los diferentes perfiles obtenidos para una impregnación a 120 °C y 0,5 M durante 5 minutos.

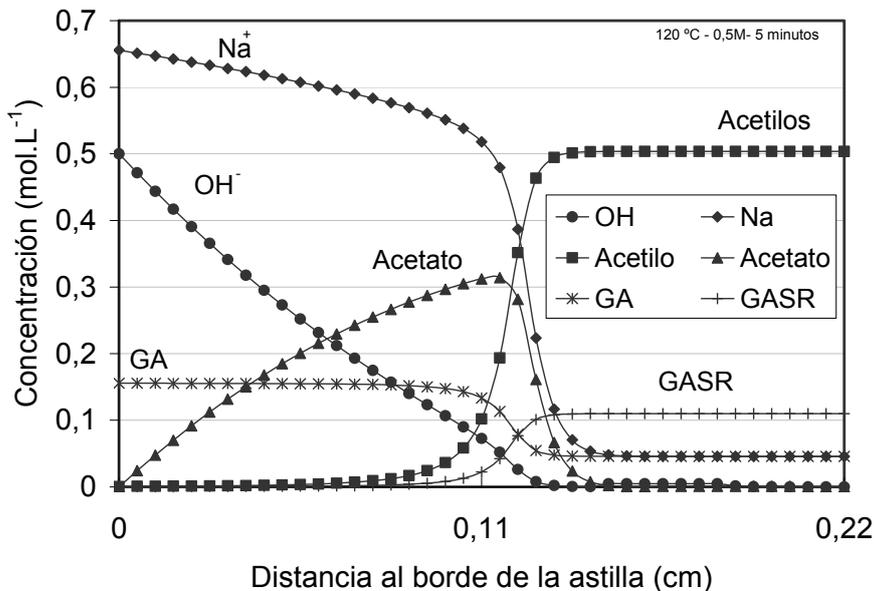


Figura 7.17. Perfiles de hidroxilo (OH), grupos acetilos (Ac), acetato (Acetato), sodio (Na), grupos ácidos ionizados (GA) y grupos ácidos en forma de ésteres y lactosas (GASR) para una impregnación a 120 °C, 0,5 M y 5 min.

La **Figura 7.18** muestra las contribuciones a la derivada temporal de la concentración de hidroxilo (dc_{OH}/dt) en función de la distancia al borde de la astilla para ciertos tiempos cuando se impregna una astilla de 4,4 mm de espesor con NaOH 0,5 M a 110 °C,. Puede observarse la mayor importancia relativa de los términos difusionales. La reacción química tiene también una gran importancia relativa. Se observa que tanto el termino migracional como el que tiene en cuenta la no idealidad contribuyen negativamente a esta derivada. Sin embargo, el término debido a la no idealidad es prácticamente despreciable.

$$\frac{\partial c_{OH}}{\partial t} = \frac{\partial D_{OH}}{\partial x} \cdot \frac{\partial c_{OH}}{\partial x} + D_{OH} \cdot \frac{\partial^2 c_{OH}}{\partial x^2} \quad \text{(por difusión)}$$

$$\left(z_{OH} \cdot D_{OH} \cdot \frac{\partial c_{OH}}{\partial x} + z_{OH} \cdot c_{OH} \cdot \frac{\partial D_{OH}}{\partial x} \right) \cdot \left(\frac{\sum_i z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 D_i c_i} \right) - \frac{z_{OH} \cdot F \cdot D_{OH} \cdot c_{OH}}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \quad \text{(por migración)}$$

$$\frac{\partial D_{OH}}{\partial x} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_{OH}}{\partial x} \cdot c_{OH} + D_{OH} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_{OH}}{\partial x} \cdot \frac{\partial c_{OH}}{\partial x} + D_{OH} \cdot c_{OH} \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_{OH}}{\partial x^2} + \quad \text{(por no idealidad)}$$

$$R_{OH} \quad \text{(por reacción química)}$$

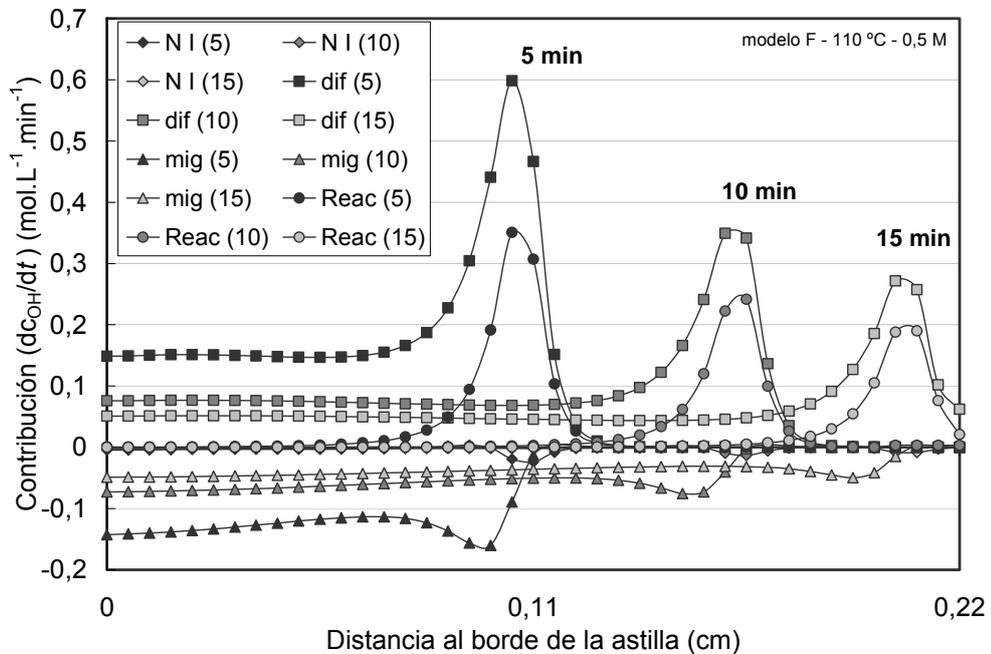


Figura 7.18: Contribución relativa a la derivada dc_{OH}/dt en función de la posición para diferentes tiempos para una impregnación a 110 °C con NaOH 0.5 M. Términos por difusión (dif), por migración (mig), por reacción química (Reac) y debido a la no idealidad (N I).

La **Figura 7.19** muestra los perfiles de grupos acetilo, hidroxilo y sodio obtenidos con los modelos iónicos considerando solución ideal -curvas indicadas como OH, Ac, Na- y solución no ideal (con coeficiente de actividad) -indicadas como OH N I, Ac N I, Na N I- para una impregnación con NaOH 0,25 M a 105 °C durante 5 minutos. En la figura pueden compararse las predicciones con los datos experimentales -indicados como OH exp, Ac exp, Na exp-.

En esta figura se observa que prácticamente no existe diferencia entre los perfiles predichos por los modelos iónicos ideal y no ideal. Este comportamiento es esperado debido a lo observado en la **Figura 7.18**. Si se considera esto último, no resulta necesario considerar la hipótesis de solución no ideal, ya que agrega complejidad al modelo, y no representa una contribución considerable a las dc_{OH}/dt ni un aporte importante a la posición y forma de los perfiles.

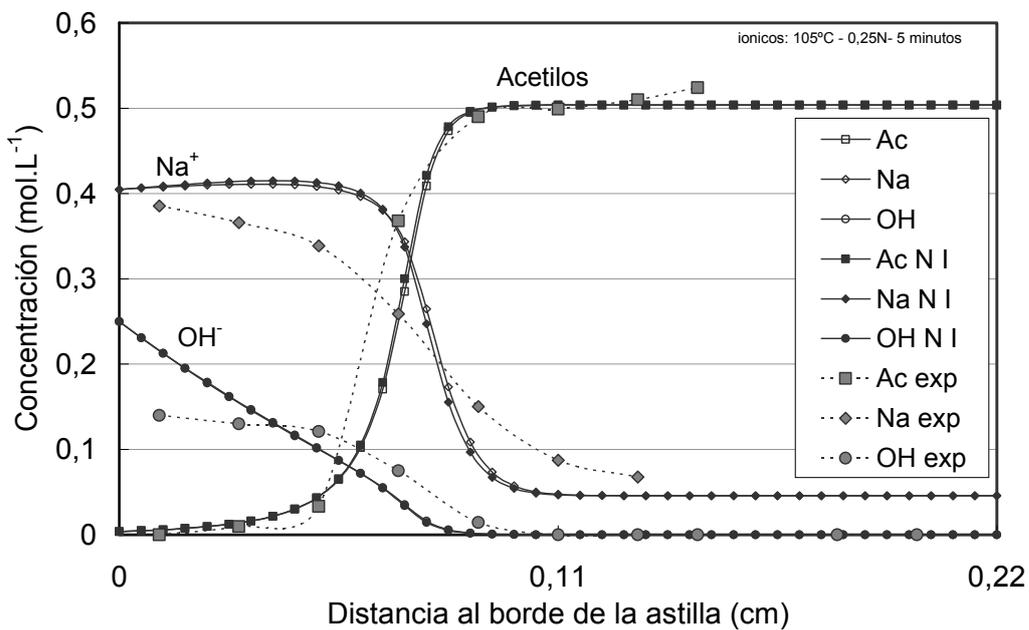


Figura 7.19. Perfiles de hidroxilo (OH), grupos acetilos (Ac), sodio (Na) para una impregnación con NaOH 0,25 M a 105 °C durante 5 min. Comparación entre los modelos con solución ideal (Ac , OH, Na), con solución no ideal (Ac N I, OH N I, Na N I) y datos experimentales (Ac exp, OH exp, Na exp).

7.5. COMPARACIÓN ENTRE LOS MODELOS IÓNICOS, MOLECULARES Y DATOS EXPERIMENTALES.

Debido a que no se encontró importantes diferencias entre los modelos que corrigen por no idealidad de la solución, se realiza una comparación entre las predicciones de los modelos indicados en la **Tabla 7.3**.

Tabla.7.3. Comparación entre modelos.

Modelo	Solución	Coefficiente de difusión (medio líquido)	Capilaridad efectiva	Acetato	Grupos ácidos
“D.I” “molecular”	ideal	$D = 2 \cdot A \cdot T \cdot \left(\frac{\lambda_+^0 \cdot \lambda_-^0}{\Delta^0} \right)$	CE = f(Acetilos,T)	acetato de sodio	sí
“E” iónica	ideal	$D_i = 2 \cdot A \cdot T \cdot \lambda_i^0$	CE = f(Acetilos,T)	ión acetato, ión sodio	sí

La Figura 7.20 muestra los perfiles de grupos acetilos, hidroxilo y sodio obtenidos con los modelos “D.I” y “E” para una impregnación con NaOH 0,25 M a 105 °C durante 5 minutos. Se muestra además la comparación de los mismos con los datos experimentales. En ella se observa una pequeña diferencia entre la posición de los perfiles. Sin embargo ambos ajustan aceptablemente los datos experimentales.

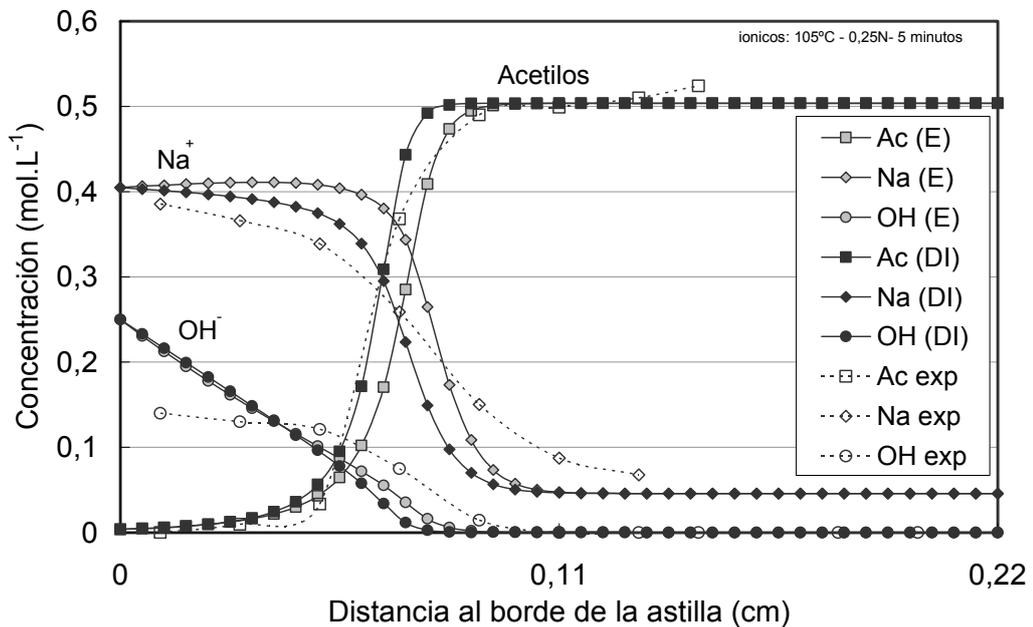


Figura 7.20. Perfiles de hidroxilo (OH), grupos acetilos (Ac) y sodio (Na) para una impregnación con NaOH 0,25 M, 105 °C y 5min utilizando los modelos “DI” y “E”. Comparación con datos experimentales.

La Figura 7.21 muestra la posición del frente de reacción (contenido de acetilos igual a 50 % del original) predicha por los modelos “DI” (molecular) y “E” (iónico) y los datos experimentales, según las condiciones utilizadas en la impregnación.

Puede observarse que el modelo iónico siempre predice un avance del frente más rápido. La velocidad de avance predicha por ambos modelos es más gradual que la experimental.

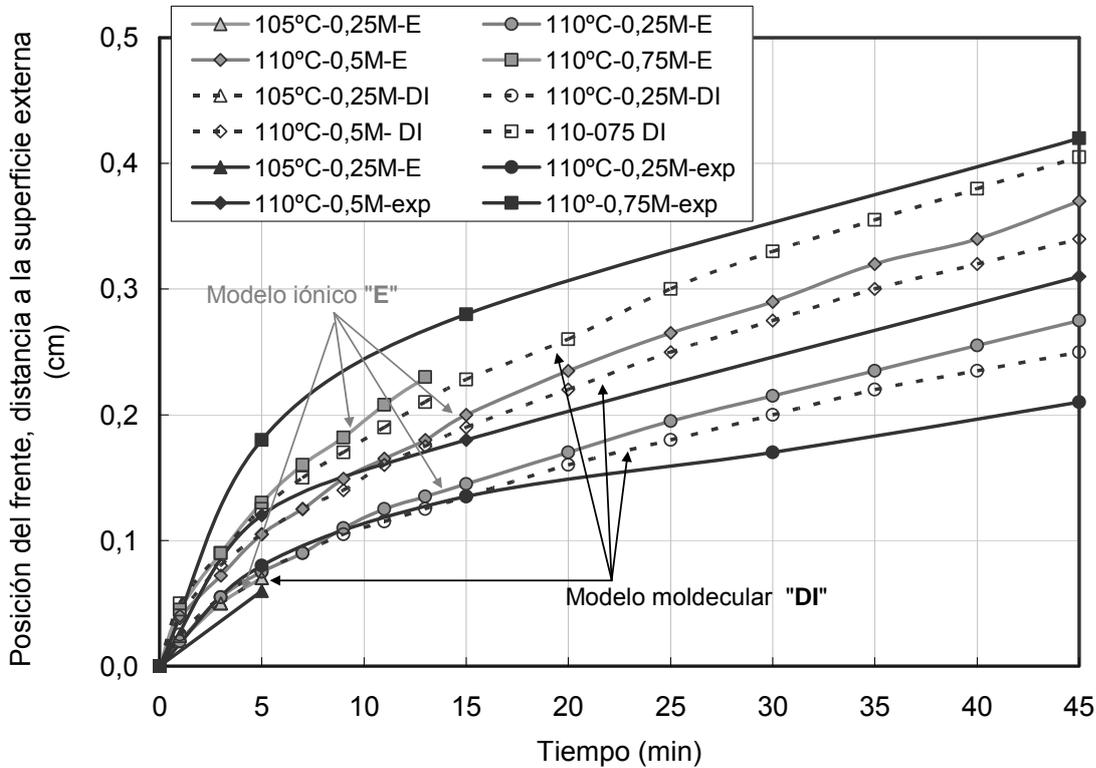


Figura 7.21. Posición del frente de reacción dentro de la astilla (contenido de acetilos igual a 50 % del original). Comparación entre los modelos “DI” y “E” y los datos experimentales.

7.6. ANÁLISIS DEL FENÓMENO DE IMPREGNACIÓN MEDIANTE LOS MODELOS

La **Figura 7.22** muestra los perfiles de grupos acetilos predichos por el modelo “E” para una impregnación con NaOH 0,5 M a 110 °C para diferentes tiempos (en minutos). Puede observarse que el contenido de grupos acetilos se asemeja a una “sigmoide en movimiento” hacia el centro de la astilla. A los 20 minutos el contenido de grupos acetilos en el centro de la astilla es prácticamente nulo, ya que se ha consumido por reacción química.

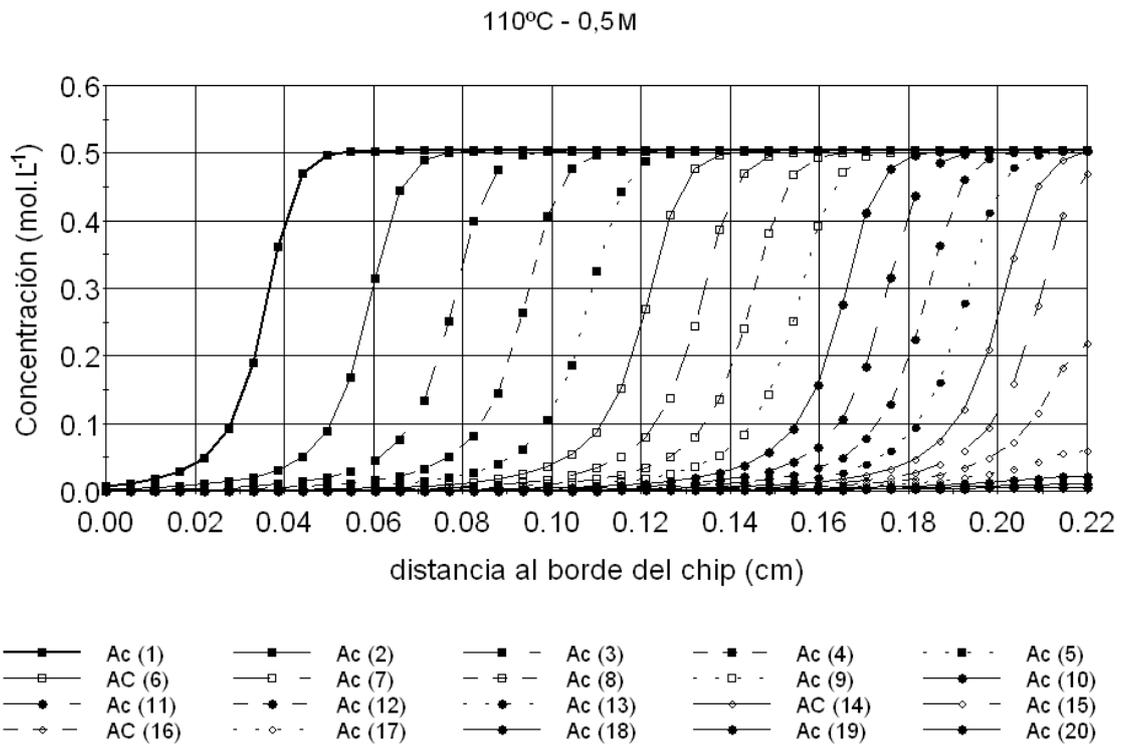


Figura 7.22. Perfiles de grupos acetilos (Ac) para una impregnación con NaOH 0,5 M a 110 °C y diferentes tiempos (en minutos) (entre 1 y 20 min.) predichos con el modelo “E”.

La **Figura 7.23** muestra los perfiles de hidróxido para una impregnación con NaOH 0,5 M a 110 °C para diferentes tiempos (en minutos), predichos por el modelo “E”. Se observa que a los 15 minutos el NaOH llega al centro. A partir de ese momento comienza a incrementar su concentración rápidamente ya que no se consume más por reacción química y, además, llega desde ambas caras de la astilla.

La **Figura 7.24** muestra la concentración de los diferentes iones en función del tiempo en el centro de una astilla de 4,4 mm de espesor impregnada con NaOH 0,5 M a 110 °C, predichas por el modelo “E”. Se observa que el contenido de sodio es siempre mayor que el de hidróxido de sodio debido a que el catión se encuentra acompañando al acetato y a los grupos ácidos ionizados.

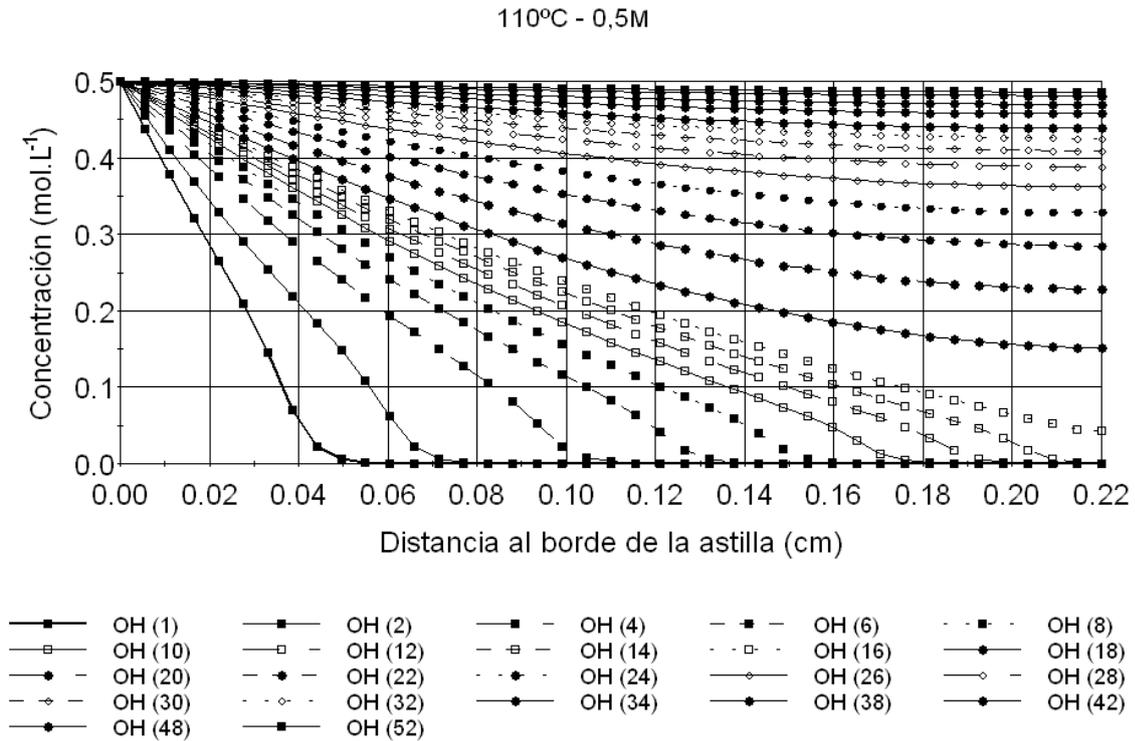


Figura 7.23. Perfiles de hidróxido de sodio (OH.) para una impregnación con NaOH 0,5 M a 110 °C y diferentes tiempos (en minutos), predichos con el modelo “E”.

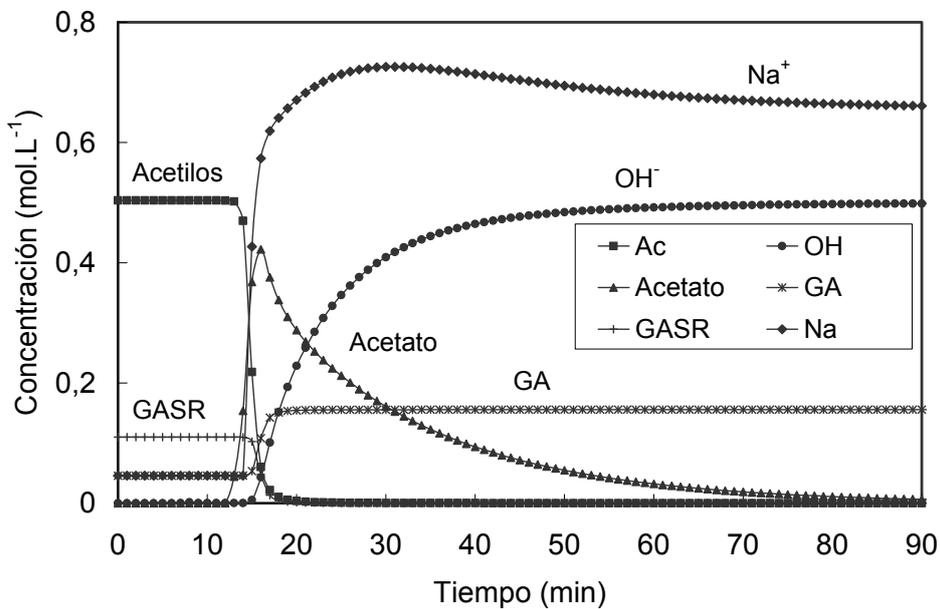


Figura 7.24. Variación temporal de la concentración de grupos acetilos (Ac), hidroxilo (OH), acetato, grupos ácidos ionizados (GA), grupos ácidos en forma de ésteres y lactosas (GASR) y sodio (Na) en el centro de una astilla de 4,4 mm de espesor impregnada con NaOH 0,5 M a 110 °C, utilizando el modelo “E”.

Como un ejemplo de la utilidad del modelado del proceso, de las **Figuras 7.22, 7.23 y 7.24** se puede obtener la información mostrada en la **Tabla 7.4**.

Los tiempos mostrados en la **Tabla 7.4** indican diferentes niveles de impregnación. Según el análisis realizado y las variables de interés de cada caso, puede seleccionarse alguno de estos tiempos como representativo del tiempo de impregnación.

Tabla 7.4. Tiempos característicos para el centro de una astilla de 4,4 mm de espesor impregnada con NaOH 0,5 M a 110°C.

Evento	Tiempo (min)
Inicio de consumo de acetilos por reacción	15
Presencia de NaOH (concentración > 0)	15
Reducción de acetilos a una concentración despreciable	20
Concentración de NaOH igual a la del medio líquido exterior	50

El consumo de hidróxido de sodio por reacción química es muy importante ya que representa el equivalente a una concentración de 0,65 M de NaOH. Esto significa que en muchos casos el hidróxido de sodio consumido por reacción química es mayor al requerido para la impregnación propiamente dicha.

En general el concepto de núcleo no reaccionado (*shrinking core model*) usado en el análisis de reacciones heterogéneas representa aceptablemente el fenómeno. Aunque aquí no se tiene un plano sino una zona de reacción, puede decirse que, para el rango de temperaturas de 105 a 120 °C, la resistencia a la difusión es la principal determinante de la velocidad de impregnación. Esta situación es diferente a la indicada anteriormente para temperaturas de hasta 90 °C, donde un perfil escalón del álcali indicaba que la impregnación estaba controlada principalmente por la velocidad de la reacción química.

La **Figura 7.25** muestra una gráfica tridimensional de la capilaridad efectiva para diferentes tiempos y posiciones dentro de una astilla de 4,4 mm de espesor impregnada con NaOH 0,5 M a 110 °C. En ella se observa que la capilaridad efectiva evoluciona desde un valor próximo a 0,05 hasta su máximo valor cercano a 0,45.

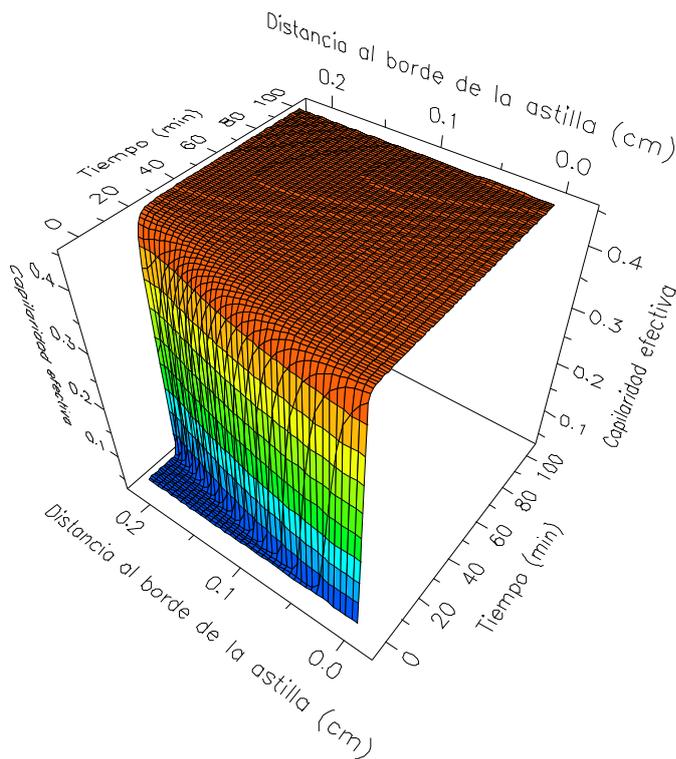


Figura 7.25. Capilaridad efectiva de una astilla de 4,4mm de espesor impregnada con 0,5 M de NaOH a 110 °C.

La **Figura 7.26** muestra la posición del frente de reacción (contenido de acetilos igual a 50 % del original) en función del tiempo dentro de una astilla de 4,4 mm de espesor según las condiciones utilizadas para su impregnación utilizando el modelo "F". Se consideró en este caso la distancia al borde de la astilla en la que el contenido de grupos acetilos disminuye a la mitad del valor original.

Al igual que lo observado con los modelos molares (**Figura 7.14**), un aumento en la concentración de la solución de impregnación tiene un efecto más notorio sobre la velocidad de avance del frente de reacción que un aumento en la temperatura (dentro del rango de las variables utilizadas en el proceso industrial de impregnación).

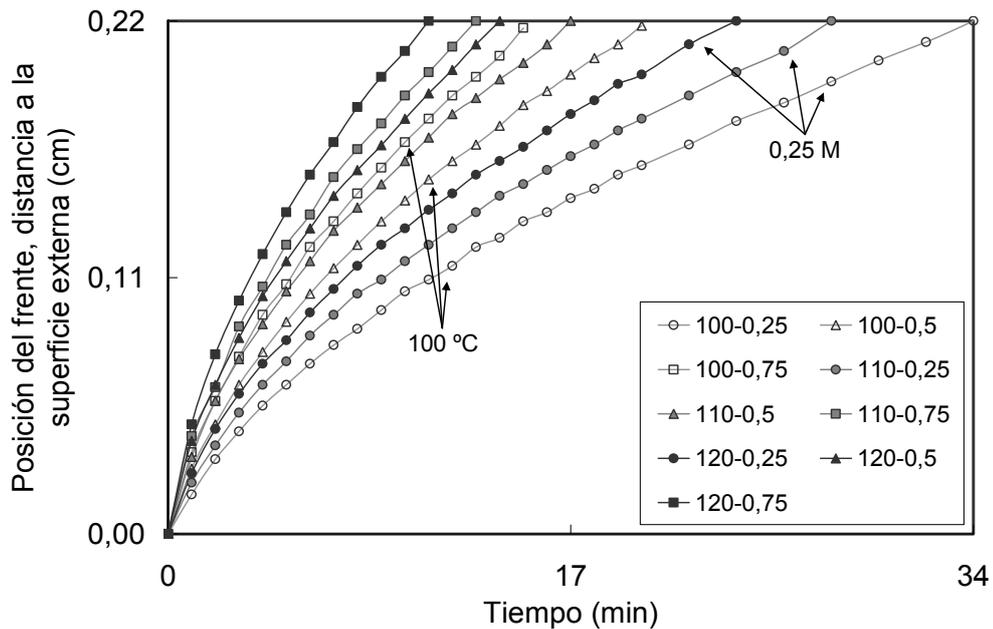


Figura 7.26. Posición del frente de reacción (contenido de acetilos igual a 50 % del original) dentro de una astilla de 4,4 mm de espesor para diferentes condiciones de impregnación utilizando el modelo “F”.

7.6.1. Tiempos requeridos por el NaOH predichos por el modelo “DI”

La **Figura 7.27** muestra el tiempo que tarda el hidróxido de sodio en llegar al centro de la astilla en función del espesor de la misma y de las condiciones de impregnación. Se consideró en este caso el tiempo en el que la concentración de hidróxido de sodio en el centro de la astilla es superior a 10^{-5} M (curvas C). La **Figura 7.27** muestra además el tiempo necesario para que la concentración de hidróxido de sodio en el centro de la astilla sea igual a la concentración de hidróxido de sodio del medio líquido exterior (curvas E).

En esta figura se puede observar que si bien los tiempos que tarda el hidróxido de sodio en llegar al centro de la astilla son relativamente cortos y muy dependientes de las condiciones utilizadas en la impregnación, los tiempos requeridos para que la astilla esté completamente impregnada con una concentración igual a la del medio líquido exterior son muy largos. Además, la influencia de las condiciones de impregnación sobre estos tiempos es baja comparada con las de los tiempos de llegada al centro de la astilla.

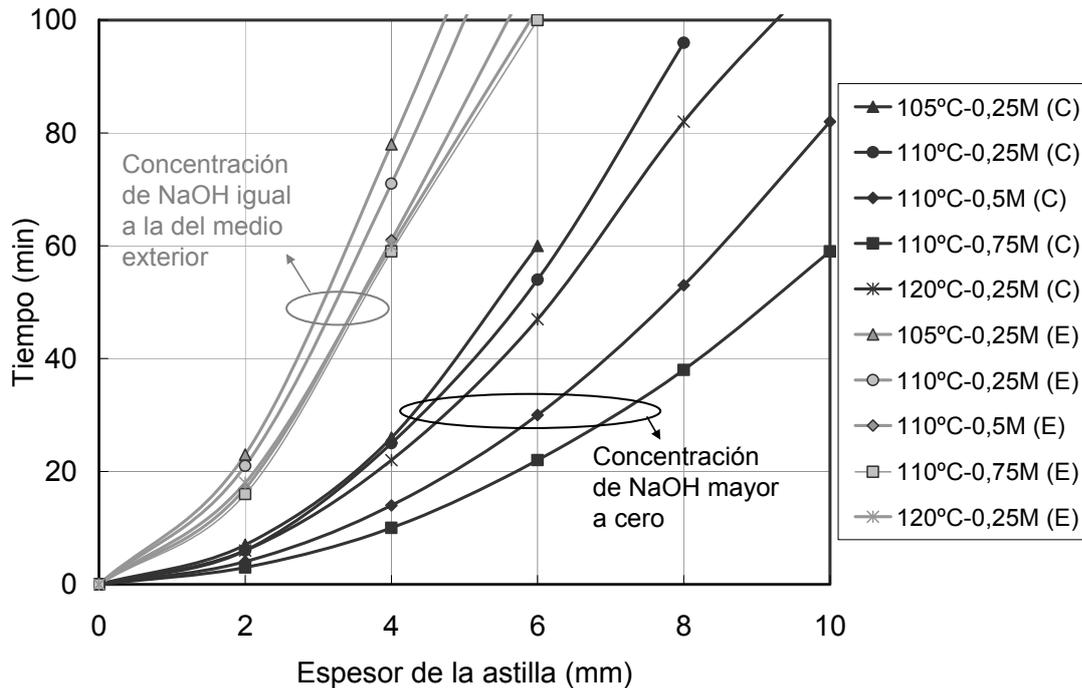


Figura 7.27. Tiempo que requeridos por el NaOH para llegar al centro de una astilla (C) y para igualar la concentración del medio líquido externo en el centro de la astilla (E) según el espesor de la misma y las condiciones de impregnación.

7.7. CONCLUSIONES

El modelado del proceso muestra que el perfil de deacetilación tiene siempre la forma de una curva sigmoide que se mueve hacia el centro de la astilla. Esto concuerda con los perfiles experimentales encontrados en el **Capítulo 6**, mientras que la concentración de hidróxido de sodio resulta gradualmente decreciente. El catión sodio se diferencia notoriamente del hidróxido de sodio resultando en un frente marcado que avanza por delante del hidróxido de sodio.

El consumo de hidróxido de sodio por reacción química es muy importante. En muchos casos el hidróxido de sodio consumido por reacción química es mayor al requerido para la impregnación propiamente dicha.

Desde el punto de vista del concepto de “núcleo no reaccionado” puede decirse que, para el rango de temperaturas de 105 a 120 °C, la resistencia a la difusión es la principal determinante de la velocidad de impregnación.

El tiempo necesario para una total impregnación del centro de la astilla puede ser mucho mayor que el tiempo necesario para la llegada del hidróxido de sodio y la deacetilación del centro. La influencia de las condiciones de impregnación sobre el tiempo

de deacetilación del centro de la astilla es mayor que la que posee sobre el tiempo requerido para alcanzar, en el centro de la astilla, una concentración igual a la del medio líquido exterior.

Los modelos derivados permiten analizar el efecto de las principales variables, es decir concentración del hidróxido de sodio, temperatura, tiempo y espesor de la astilla. Distribuciones de espesores de astilla pueden ser también consideradas. El modelo puede ser extendido y refinado, considerando, por ejemplo, otras especies químicas que pueden estar presentes en la impregnación en un pulpado Kraft como es el sulfuro de sodio, antraquinonas, carbonato. Este último es de importancia si se considera la impregnación con licor verde.

7.8. BIBLIOGRAFÍA.

Alfrey, T., Gurnee, E. F, Lloyd, W. G. (1966). *"Diffusion in Glassy Polymers"* J. Polymers Sci. C- 12: 249

Barbarulo, R., Marchand, J., Snyder, K. A., Prené, S. (2000). *"Dimensional analysis of ionic transport problems in hydrated cement systems. Part.1: Theoretical considerations."* Cement and Concrete Reserch. 30:1955-1960.

Constanza, V., Rossi, F., Constanza, P., Zanuttini, M. (2001). *"Diffusion and reaction in isothermal pulping digesters."* Ind.Chem.Res. 40 (18): 3965-3972.

Constanza, V., Zanuttini, M. (2004). *"Optimal Operating Points in alkaline pulping"* Latin American Applied Research. 37: 155-164.

Kazi, K.M.F., Gauvin, H., Jollez, P., Chornet, E. (1997). *"A diffusion model for the impregnation of lignicellulosic materials."* Tappi , 80 (11): 209-219.

Kimpe, E., Morin, F., and Kubes, G. J. (1999). *"3-dimensional computer simulation model for liquor penetration in CMP and CTMP processes"*. Journal of Pulp and Paper Science. 25 (1): 15-20.

Kuipers, N. J. M., Beenackers, A. A. C. M. (1993). *"Non Fickian Diffusion with Chemical Reaction in Glassy Polymers with Swelling Induced by the Penetrant: a Mathematical Model"* Chemical Engineering Science. 48 (16): 2957-2971.

Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J. (2001). *"Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 2. Studies on water penetration into softwood chips"*. Paperi ja Puu. 83 (6): 468-473.

Malkov, S., Kusmin, V., Baltakhinov, V.; Tikka, P. (2003). *"Modeling the process of liquid penetration into softwood chips"*. Journal of Pulp and Paper Science. 29 (4): 137-143.

Marchand, J., Samson, E., Beaudoin, J. (2002). *"Modeling ion transport mechanisms in unsaturated porous media"*. In: Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Ed. Hubbanrd, A., Marcel Dekker. p. 3466-3471.

Marchand, J., Snyder, K., Beaudoin, J J. (2005). *"Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothermal conditions."* Cement and Concrete Research. 35 (1): 141-153.

McKibbins, S. (1960). *"Application of diffusion theory to the washing of kraft cooked wood chips"*. Tappi. 43.(10): 801-805.

Newman, J. (1973). *"Electrochemical Systems."* Prentice Hall.

Robertsen y Lonngberg (1991). *"Diffusion in wood." Part 2: The effects of concentration and temperature.* Paperi ja Puu. 73 (7): 635-639.

Samson, E., Marchand, J., Beaudoin, J. (1999). *"Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique."* Cement and Concrete Research. 29 (8): 1341-1345.

Samson, E., Marchand, J., Beaudoin, J. J. (2000). *"Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials."* Cement and Concrete Research. 30 (12): 1895-1902.

Stone, J. E. (1957). *"The Effective Capillary Cross-Sectional area of Wood as a Function of pH."* Tappi. 40 (7): 539-543.

Svedman, M., Tikka, P. (1998). *"The use of green liquor and its derivatives in improving kraft pulping"*. TAPPI JOURNAL. 81 (10): 151-158.

Talton, J. H. Jr., Cornell, R. H. (1987). *"Diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and the extent of pulping"*. Tappi Journal. 3: 115-118.

Vicente, M. S., Gottifredy, J. C. (2000). *"Effect of Volume Change due to Absorption in Polymer Membranes"* Journal of Membrane Science. 169: 249-254.

Walkush, K., Gustafson, R. (2002). *"Application of pulping models to investigate the performance of commercial continuous digesters"*. Solutions! Tappi Journal. 1 (5): 13-19.

Conclusiones finales

En este capítulo se exponen las conclusiones más importantes a las que se ha arribado a través de este trabajo de Tesis.

Se mencionan además las publicaciones y los premios a las que la misma dio lugar.

8.1. CONCLUSIONES FINALES

El estudio detallado del mecanismo de impregnación alcalina de madera en su dirección transversal exigió analizar la importancia relativa de cada una de las variables involucradas en el proceso para madera de uso industrial de álamo y eucaliptos.

El planteo de un balance diferencial del fenómeno para el modelado exigió establecer la cinética de las reacciones principales, considerar la presencia de los grupos ácidos fijos en la madera y conocer tanto las propiedades de transporte de la madera como los coeficientes de difusión en el medio líquido para cada sal y/o ión.

Los datos cinéticos obtenidos para la deacetilación de madera de eucalipto ajustaron una ley de potencia similar a la expresión encontrada por otros autores para madera de álamo. La fuerza iónica tiene un efecto significativo sobre esta cinética y por lo tanto fue considerada en la expresión. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción demostró ser muy importante, incluso más que el de la concentración dentro del rango de trabajo de las experiencias propuestas. La expresión cinética determinada para temperaturas de hasta 90 °C fue extrapolada para mayores temperaturas.

Para el estudio de la difusión en la madera se utilizaron dos métodos diferentes. El método de la celda de difusión (dos cámaras) empleado para la determinación directa del coeficiente efectivo de difusión no resultó ser adecuado para los fines perseguidos en esta Tesis. Se adoptó, entonces, el método de análisis mediante la combinación del coeficiente de difusión de cada sal y/o ión en medio líquido y la capilaridad efectiva de la madera.

Para el análisis de la capilaridad efectiva se diseñaron y ensayaron dos métodos. El método de determinación dinámica de la capilaridad efectiva desarrollado permitió el uso de soluciones que reaccionan o producen hinchamiento de las paredes de las fibras como el hidróxido de sodio.

Se observó así, que la capilaridad efectiva en el sentido tangencial es menor que en el sentido radial que coincide con los resultados encontrados por Stone en 1957. Se observó un fuerte efecto del pH sobre la capilaridad efectiva con una elevación brusca cuando el pH se incrementa de 12,0 a 13,0, aspecto que también está de acuerdo con los resultados de Stone obtenidos a temperatura ambiente. Se estableció que este escalón en el aumento de la capilaridad efectiva se desplaza hacia valores de pH menores cuando se eleva la temperatura.

El aumento observado en esta variable se debe tanto al hinchamiento alcalino como a las reacciones químicas de deacetilación. Es muy difícil determinar la importancia relativa de estas variables en este aumento. Su evolución resultó ser más rápida a mayores temperaturas y a mayores pH.

El coeficiente de difusión efectivo en la madera se definió como el producto de: a) una expresión de la capilaridad efectiva determinada para temperaturas de hasta 90 °C y extrapolada para mayores temperaturas y b) el coeficiente de difusión en medio líquido calculado en base a las movilidades iónicas. Para éstas movilidades existe información bibliográfica de relaciones lineales con la temperatura hasta 100 °C para el ión hidroxilo y sodio, pero solamente hasta 25 °C para el ión acetato. Información de estas movilidades a mayor temperatura darían mayor rigurosidad al modelo.

Las concentraciones de impregnación se alejan mucho de las condiciones de alta dilución en las que las soluciones iónicas pueden considerarse ideales. La predicción del modelo molecular muestra diferencias en los coeficientes de difusión y, por su parte, el cambio en el coeficiente de actividad por la concentración en el modelo iónico es significativo. Sin embargo la consideración de no idealidad no afecta la velocidad de impregnación ni la forma general de los perfiles predichos.

En base a los resultados no es fácil saber si el modelo iónico, de mayor complejidad, ajustaría mejor los datos experimentales. Mayor número de éstos podrían ayudar a esa definición.

Los datos experimentales y los resultados de las simulaciones mostraron un patrón de impregnación alcalina basado en una zona de reacción que avanza hacia el interior de la madera y que separa una zona tratada e hinchada de una zona interior intacta. El consumo de álcali por reacción química es muy importante ya que representa el equivalente a una concentración de la solución presente en los poros de 0,65 M de hidróxido de sodio, es decir 0,5 M para la deacetilación y 0,15 M para la neutralización de grupos ácidos. Esto significa que en muchos casos el consumo puede ser mayor al requerido para la impregnación propiamente dicha.

En general el concepto de núcleo no reaccionado (shrinking core model) usado en el análisis de reacciones heterogéneas representa bien el fenómeno. Aunque aquí no se tiene un plano sino una zona de reacción, puede decirse que, para el rango de temperaturas de 100 a 120 °C, la resistencia a la difusión en la zona ya impregnada es en gran parte la determinante de la velocidad de impregnación. Esta situación es diferente a la indicada anteriormente para temperaturas de hasta 90 °C, donde un perfil escalón del álcali indicaba que la impregnación estaba controlada principalmente por la velocidad de la reacción química.

Con diferencias menores en su velocidad de avance, los perfiles hallados fueron muy similares tanto para madera de albura como de duramen, madera seca o nunca secada (fresca). Los resultados experimentales y las simulaciones muestran cuantitativamente el

efecto favorable de la temperatura y la concentración sobre la velocidad de avance del frente de reacción.

Los modelos planteados permiten analizar el efecto de las principales variables: concentración del hidróxido de sodio, temperatura, tiempo y espesor de la astilla. Éstos muestran que la variación en concentración de hidróxido de sodio desde 0,25 M a 0,75 M acelera más la impregnación que la elevación de la temperatura desde 105 °C a 120 °C. Los tiempos necesarios para una total impregnación del centro de la astilla pueden ser mucho mayores que los tiempos necesarios para la llegada del álcali y la deacetilación del centro.

Los modelos pueden ser mejorados y refinados considerando, por ejemplo, otras especies químicas que pueden estar presentes en la impregnación en un pulpado Kraft y una concentración de hidroxilo y acetato en el medio líquido externo variables en el tiempo.

Para su aplicación a las astillas industriales deberá avanzarse en otros aspectos como: a) adoptar una función de capilaridad efectiva transversal que represente a las capilaridades radial y tangencial, b) plantear un modelo tridimensional, c) considerar la distribución de espesores de astilla. No obstante, el análisis hasta aquí desarrollado permite analizar variables generales como temperatura y concentración alcalina para un determinado espesor de astilla y determinar los tiempos necesarios para lograr niveles establecidos de impregnación en la zona central de ésta para el caso de concentración externa constante.

8.2. PUBLICACIONES, CONGRESOS Y PREMIOS A LOS QUE DIÓ LUGAR ESTA TESIS

Los estudios de impregnación realizados dieron lugar a las siguientes publicaciones, presentaciones a Congresos y premios. Además de los aspectos considerados en esta Tesis, estos trabajos incluyen diferentes materias primas como madera de pino y análisis de impregnación de maderas con aceites vegetales.

8.2.1. Publicaciones

- **“Dynamics of the Effective Capillary during the alkaline impregnation of eucalyptus wood”**. Inalbon, M. Cristina; Zanuttini, Miguel. *Holzforschung* Aceptada el 22 de enero de 2008, Submission HOLZ –D-07-0064.
- **“Impregnação alcalina de cavacos de madeiras de fibras curtas”**. Zanuttini, Miguel; Citroni, Miguel; Marzocchi, Victorio; Inalbon, M. Cristina. *O Papel/Tappi Journal - Suplemento Técnico*. San Pablo, Brasil. . Junio 2005. V (3):5 - 10

- **“Impregnação de madeiras de eucalipto e pinho em processos de polpação alcalina, efeitos da pré-vaporização e da impregnação pressurizada.”** Inalbon, M. Cristina; Zanuttini, Miguel; Marzocchi, Victorio; Citroni, Miguel; Pieck, Carlos. **O Papel**. (ISSN 0031-1057) San Pablo, Brazil. Abril 2005. Año LXVI (4): 76 - 82.
- **“Deacetylation consequences in pulping processes”** Zanuttini Miguel, Marzocchi, Victorio; Mocchiutti, Paulina and Inalbon, M. Cristina. **Holz als Roh und Werkstoff**. Berlin, Alemania. Febrero 2005. 63 (2): 149 - 153..
- **“Alkali Impregnation of Hardwoods chips. A usefull description of the phenomenon”**. Zanuttini, Miguel; Citroni, Miguel; Marzocchi, Victorio; Inalbon, M. Cristina. **Tappi Journal** (ISSN 0734 1415). Estados Unidos. Febrero 2005. 4 (2): 28 - 30.

8.2.2. Comunicaciones a congresos

- **“Modelado de la Impregnación Alcalina de Chip de Eucalipto. Reacciones y Transporte iónico.”** Inalbon, M. Cristina; Zanuttini, Miguel A.; Musatti, Miguel; Marzocchi, Victorio. **3rd ICEP: International Colloquium on Eucalyptus Pulp**. Belo Horizonte, MG Brazil. 4-7 Marzo de 2007- (Oral).
<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/4InalbonOral.pdf>
- **“Modelado de la Impregnación alcalina de astillas de madera de Alamo y Eucaliptus”** Inalbon, M. Cristina; Mussati, Miguel; Zanuttini, Miguel A. **IV Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel 2006 (CIADICyP 2006)**. Santiago y Valdivia, Chile, 23 -27 de Octubre de 2006. (Oral).
<http://www.riadicyp.org.ar/downloads/ciadi2006/01/06.pdf>
- **“Estudio de impregnación de madera de Eucaliptos con agentes naturales para la preservación de colmenas apícolas.”**. Inalbon, M. Cristina; Zanuttini, Miguel; Casal, Roberto. **3º Congreso Forestal Argentino y Latinoamericano**. Corrientes, Argentina, 6-9 de Septiembre de 2005. (Oral).
- **“Impregnation of Eucalyptus and Pine wood in alkaline pulping processes”**. Inalbon, M. Cristina; Zanuttini, Miguel; Marzocchi, Victorio; Citroni, Miguel; Pieck, Carlos. **37th Congreso ABTCP / TAPPI**: San Pablo, Brasil, 18-20 de octubre de 2004. (Póster).
- **“Rol de la difusión en la impregnación alcalina de latifoliadas”**. Inalbon, M. Cristina; Zanuttini, Miguel. **Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel 2004 (CIADICyP 2004)**. Córdoba, España, 10- 12 de Noviembre de 2004. (Póster).
<http://www.riadicyp.org.ar>

8.2.3. Premio

Premio **Acacia** otorgado al trabajo: **“Impregnation of Eucalyptus and Pine wood in alkaline pulping processes”** Inalbon y col. presentado como póster en el 37th Congreso ABTCP/TAPPI, San Pablo, Brasil.