



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 Magister en Ingeniería Química.

**CINETICA Y CAPILARIDAD DE MADERA EN LA
IMPREGNACION KRAFT DE PINUS SYLVESTRIS**

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

Pablo Nicolás MONTAGNA

Ingeniero Químico

2013

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

Co-Director: Dra. María Cristina Inalbon – UNL – Santa Fe.

Miembros del Jurado:

Dr. Pio Aguirre

Dr. Norberto Nigro

Dra. Mirta Aranguren

Tesis de Maestría:

Cinética y Capilaridad de madera en la impregnación Kraft de *Pinus sylvestris*



Pablo Nicolás Montagna – Ingeniero Químico

Director UNL: Dr. Miguel Angel Zanuttini

Co Director UNL: Dra. María Cristina Inalbon

Consejero Universidad Aalto: Prof. Herbert Sixta

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director y co-directora de tesis, Miguel Zanuttini y Cristina Inalbon. Sin su guía y ayuda esta tesis no hubiese sido posible. Todos los días compartieron conmigo su conocimiento y experiencia y además me hicieron sentir muy cómodo en el ITC. Estoy verdaderamente agradecido.

Quiero agradecer también a mi consejero en la universidad Aalto, Profesor Herbert Sixta. El junto con Miguel fueron los que propusieron este trabajo conjunto entre Aalto y UNL, por lo que esta tesis no hubiese sido posible sin su intervención. Estoy muy agradecido por su asistencia durante mi estadía en Finlandia.

También quiero expresar mi gratitud hacia todo el personal del ITC por su apoyo y compañerismo. Muchas gracias a mis compañeros de oficina Ana Adell, Claudia Taleb y Victorio Marzocchi. Gracias también a los compañeros en el laboratorio Ivana Alberini, Graciela Olmos, Diana Lanieri y a Mirtha Maximimo. Agradezco especialmente a Verónica Galván y Paulina Mocchiutti por su apoyo. Gracias enormes a Miguel Citroni, que me ayudó con las determinaciones DRIFT y también a Luciano Demonte, Camila Vaira y Yamil Solier por su ayuda en el laboratorio.

Estoy muy agradecido también con el personal en Puu 1 (Departamento de Tecnología de Productos Forestales de Aalto) por su asistencia y amabilidad. Fueron una gran ayuda durante mi estadía. Quiero dar especial agradecimiento a Markus Paananen que me ayudo en la determinación de carbohidratos y a Kaarlo Nieminen que me enseñó a usar Matlab. Me dedicaron mucho de su tiempo y paciencia. Kiitos! (¡Gracias!)

Agradezco a la Universidad Nacional del Litoral por darme la oportunidad de realizar este posgrado y a la Universidad Aalto por permitirme hacer una visita como investigador.

Quiero dar gracias a Fibic Oy por su apoyo económico.

Y en último lugar y no por eso menos importante, quiero agradecer enormemente a toda mi familia y a mi novia por su apoyo constante durante mi tiempo en el ITC y en Aalto. Quiero dedicar especial agradecimiento a mi mamá y papá que siempre estuvieron ahí y me ayudaron un montón. Muchas gracias a todas las personas que me apoyaron y me dieron a través de sus palabras la actitud positiva que necesitaba para terminar la tesis.

Resumen

En esta Tesis se modeló la impregnación Kraft de astillas de madera de *Pinus sylvestris* modificando el modelo presentado por Inalbon en su tesis de doctorado (2008) para madera de eucalipto.

Como se menciona en dicha tesis, el estudio de la impregnación es importante ya que una impregnación inadecuada trae como consecuencia problemas de heterogeneidad en las pulpas obtenidas y sus respectivos efectos económicos en el proceso global de pulpado. El modelo de Inalbon, que se basó en madera de eucalipto, consideró un fenómeno unidireccional transversal e isotérmico. Modela 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. En este caso se empleó madera de *Pinus sylvestris*, un tipo de pino típico de la región de Escandinavia. Se revisó punto por punto el modelo original para poder ser adaptado a esta nueva situación, incorporando nuevos conceptos.

Durante la impregnación se establece un frente de reacción moderadamente definido que avanza hacia el centro de la astilla con diferentes velocidades según la importancia relativa de la difusión y las reacciones químicas que tienen lugar.

La madera de pino tiene composición y estructura diferentes a la madera de eucalipto. Esto hace que sus componentes se vean afectados de distinta manera por el licor de impregnación. En esta tesis las reacciones que se consideraron como más relevantes fueron deacetilación, hidrólisis de grupos ácidos presentes como esteres y lactonas, ionización de grupos hidroxilos fenólicos libres ligados a lignina y degradación de glucomananos. Para la deacetilación se determinó una nueva cinética y para la degradación de glucomananos se adoptó un modelo cinético que considera la degradación de las hemicelulosas a través de reacciones de “peeling” y “stopping” e hidrólisis alcalina. Esto último es un concepto nuevo en comparación a los estudios previos realizados para madera de eucalipto.

Para el análisis de la difusión de especies químicas en madera se aplicó el concepto de capilaridad efectiva, expresando el coeficiente de difusión específico como el producto entre dicha capilaridad y el coeficiente de difusión de la especie en solución. La capilaridad tiene en cuenta el cambio en las propiedades de transporte de la madera como consecuencia de las reacciones químicas, lo que permite el estudio dinámico del fenómeno. La novedad aquí es que esta capilaridad se relacionó a deacetilación y degradación de glucomananos, cuando en eucalipto solo estaba relacionada a deacetilación.

Analizando la difusión y las reacciones químicas, se obtuvieron perfiles experimentales de concentración de las especies de interés en la impregnación de madera sólida bajo diferentes condiciones, similares a las usadas en el proceso industrial.

El modelado se realizó planteando el mismo sistema de ecuaciones diferenciales del modelo para especies iónicas de Inalbon. Dicho modelo tiene en cuenta el flujo difusivo y además el efecto migracional que se produce debido a la presencia y difusión de varias especies diferentes.

Dicho sistema de ecuaciones se resolvió numéricamente mediante la implementación de un esquema de diferencias finitas en Matlab. Con este programa se realizaron simulaciones que se

contrastaron con los experimentos para validar parcialmente el modelo de impregnación de madera de pino.

El modelado realizado es el punto de partida para analizar el impacto de diferentes variables en el proceso y luego la optimización de la impregnación.

Esta tesis se realizó en el marco de un acuerdo de cooperación entre la Universidad Nacional del Litoral (Argentina) y la Universidad Aalto (Finlandia), como parte del proyecto de innovación EffFibre llevado adelante por el Cluster de Bioeconomía de Finlandia (FIBIC).

Indice

Agradecimientos	i
Resumen.....	iii
1. Introducción y objetivos.....	1
1.1. Introducción	1
1.1.1. Pulpado industrial	1
1.1.2. Historia de los procesos a la soda, Kraft y Pre Hidrolisis Kraft.....	2
1.1.3. Importancia del proceso de pulpado Kraft.	3
1.1.4. La etapa de impregnación en el pulpado.....	7
1.2. Objetivos de la tesis.	8
1.2.1. Objetivos generales.....	8
1.2.2. Objetivos específicos.....	9
1.3. Referencias.....	10
2. Aspectos generales	13
2.1. Madera	13
2.1.1. Estructura del tronco	13
2.1.2. Composición química	14
2.1.3. Estructura de la madera y morfología	21
2.2. Procesos de pulpado químico	26
2.2.1. Introducción	26
2.2.2. Pulpado Kraft.....	27
2.3. Referencias.....	31
3. Reacciones.....	33
3.1. Grupos ácidos.....	33
3.1.1. Introducción	33
3.1.2. Materiales y métodos	34
3.1.3. Resultados	37
3.2. Consumos reversibles de álcali	38
3.2.1. Introducción	38
3.2.2. Determinación de grupos hidroxilos fenólicos.	38
3.3. Grupos Acetilos	42
3.3.1. Introducción	42
3.3.2. Materiales y métodos	43
3.3.3. Determinación de grupos acetilos	46

3.3.4. Resultados	52
3.4 Carbohidratos	57
3.4.1 Reacciones de “Peeling/Stopping”	58
3.4.2 Hidrólisis alcalina	60
3.4.3 Modelo cinético.....	60
3.4.4 Determinación de carbohidratos	63
3.5. Referencias	74
3.6 Apéndice A.3	76
4. Difusión.....	89
4.1. Aspectos Generales	89
4.2. Caracterización de la velocidad de difusión	89
4.2.1. Análisis de la difusión en medio líquido	91
4.3. Capilaridad efectiva (ECCSA)	93
4.3.1 Procedimiento experimental.....	93
4.3.2 ECCSA de madera bajo tratamiento (ECCSA _A) y ECCSA en una solución inerte (ECCSA _{Inerte})	98
4.3.3 Efectos de las variables en ECCSA _A	101
4.3.4 Evolución de ECCSA durante tratamiento alcalino.....	101
4.3.5. Expresión de la dependencia de ECCSA _A con las variables	102
4.4. Conclusiones.....	104
4.5. Referencias	105
4.6. Apéndice A.4	106
5. Perfiles experimentales de impregnación.....	109
5.1. Introducción	109
5.2. Procedimiento experimental.....	110
5.2.1. Materia prima utilizada	110
5.2.2. Tratamientos: impregnación	110
5.2.3. Análisis.....	113
5.3 Resultados	114
5.3.1. Tiempo de impregnación.....	116
5.3.2. Temperatura de impregnación.....	117
5.4. Referencias	118
6. Modelado	119
6.1. Introducción	119

6.2. Hipótesis iniciales.....	120
6.3. Modelado matemático.....	122
6.3.1 Sistema de ecuaciones diferenciales.....	123
6.3.2. Condiciones iniciales y de contorno.....	127
6.4. Resolución numérica.....	131
6.4.1. Aproximación de derivadas.....	131
6.4.2. Método de diferencias finitas.....	133
6.4.3. Esquema de resolución en Matlab.....	136
6.4.4. Resultados.....	137
6.5. Referencias.....	145
6.6. Apendice A.6.....	146
7. Conclusiones finales.....	153

Capítulo 1: Introducción

1. Introducción y objetivos

En este capítulo se presenta la importancia de la industria papelera (incluyendo la producción de pulpa celulósica). Se muestra también la relevancia de esta industria para Sudamérica y Argentina.

Además, se discute brevemente la importancia de la etapa de impregnación dentro de los procesos de pulpado y se describen los objetivos de esta tesis.

1.1. Introducción

1.1.1. Pulpado industrial

El pulpado industrial es un proceso a gran escala en el cual se liberan las fibras de los materiales lignocelulósicos por medios químicos o mecánicos. El pulpado químico se basa en el uso de sustancias químicas y energía para disolver la lignina del material vegetal, y, si la delignificación es parcial, es necesario un refinado mecánico para desagregar las fibras. Una vez que las fibras son liberadas estas pueden agregarse a través de la formación de enlaces puente de hidrógeno durante el proceso de fabricación de la pulpa o de papel. La pulpa no blanqueada que se obtiene de estos procesos puede ser luego tamizada, lavada, blanqueada y purificada, dependiendo de su uso final.

Las propiedades de la pulpa dependen de la estructura y composición química de la materia prima y del proceso de obtención. La Tabla 1.1 muestra las dimensiones de fibra y composición química de un grupo de fibras seleccionadas.

Tabla. 1.1. Dimensión de fibra y composición química de algunas fibras agrícolas y madereras. (Extraído de Sixta, 2006).

Tipo de fibra	Dimensiones célula				Composición química		
	Largo (mm)		Diámetro (μ m)		Celulosa (%)	Pentosano (%)	Lignina (%)
	Promedio	Rango	Promedio	Rango			
<i>Fibras de tallo</i>							
Paja de cereales (trigo, maíz, arroz)	1,4	0,4-3,4	15	5-30	29-35	26-32	16-21
Bagazo de caña	1,7	0,8-2,8	34		32-44	27-32	19-24
<i>Fibras de semillas y frutas</i>							
Fibra de algodón (crudo)		20-50		8-19	88-96		
Linter de algodón (Segundo corte, crudo)		2-3		17-27	80		
<i>Fibras de madera</i>							
Softwood**	3,3	1,0-9,0	33	15-60	40-44	(25-29)*	25-31
Hardwood***	1	0,3-2,5	20	10-45	43-47	25-35	16-24

* = hemicelulasa total ** Softwood = Coníferas *** Hardwood = Latifoliadas

1.1.2. Historia de los procesos a la soda, Kraft y Pre Hidrolisis Kraft.

El mayor uso del material fibroso es para la elaboración de papel, donde es reorganizado como una red estructurada desde una suspensión acuosa. Desde su invención, el papel fue hecho a partir de lino, cáñamo y trapos de algodón. En el siglo XIX, la demanda de papel comenzó a crecer y se hizo evidente que su producción no podía seguir dependiendo exclusivamente de los residuos de la industria textil. Era necesario encontrar nuevos métodos para obtener pulpa, de manera eficiente y utilizando materias primas disponibles a gran escala. Como resultado se desarrollaron métodos mecánicos y químicos para la fabricación de papel partiendo de madera.

El primer proceso de pulpado químico fue el proceso a la soda, que usa soda cáustica como agente de cocción. Para reducir la cantidad que se consumía de este reactivo, los fabricantes de papel idearon formas de recuperarlo del licor agotado. Evaporaron y luego combustionaron este licor, dando como resultado la formación de carbonato de sodio. Luego de esto, la etapa final del proceso de recuperación era la recaustificación del carbonato. Para compensar la reducción en las cantidades de soda, se debía preparar y agregar carbonato de sodio debía en la unidad de caustificación. Para reducir los costos de esta preparación, Carl Dahl en Danzig introdujo sulfato de sodio en lugar del carbonato. Con esta modificación, el licor de cocción ahora contenía sulfuro de sodio además de soda, lo que dio lugar a una pulpa que resultó ser más fuerte que la pulpa a la soda. Sin embargo, esta pulpa “kraft” (“fuerte” en Sueco) era más oscura y más difícil de blanquear, características que demoraron la popularización de este proceso. Después de la introducción en los años 30 de la caldera de recuperación Tomlinson junto a nuevas técnicas de blanqueo, primero usando clorito de sodio y luego usando dióxido de cloro, el desarrollo completo del proceso kraft fue posible.

Unos años después de la invención del proceso a la soda, el químico norteamericano Benjamin Tilghman creó el pulpado al sulfito. Este método tenía una serie de desventajas que no permitieron su crecimiento comercial, a pesar de que la pulpa al sulfito tenía buena calidad. Además su uso era posible solo con maderas no resinosas como abeto, abeto falso (hemlock en inglés), abeto de Douglas (*Pseudotsuga*) y algunas hardwoods (término adoptado del inglés para nombrar a las latifoliadas).

En el transcurso de la segunda guerra mundial, fue desarrollado el proceso Pre Hidrólisis Kraft (PHK). En el mismo, un pretratamiento con vapor (o H_2SO_4 diluido a altas temperaturas) hidroliza y disuelve las hemicelulosas selectivamente. Desde la década del 50, el proceso PHK (con algunas variaciones) ha sido difundido, especialmente en el continente Americano. Una de sus ventajas es su aplicabilidad a la mayoría de las especies de madera.

1.1.2.1. Situación actual

En el presente, la industria de la pulpa y del papel es un sector muy importante de la economía. Desde su aparición en el siglo 19 los procesos de pulpado han evolucionado enormemente. Actualmente estas industrias capital-intensivas son cada vez más grandes, incrementando su capacidad de producción pero también apuntando a la eficiencia y a la preservación del ambiente. Datos sobre la producción mundial de pulpa muestran que el 90% de la misma es elaborada a partir de madera (el resto a partir de recursos no madereros, como el bagazo). La situación actual de menores costos, mayor disponibilidad y mejoras en las tecnologías de pulpado para hardwoods, hacen de las mismas la elección número uno para su uso en nuevas inversiones en plantas de pulpado. No obstante para ciertas aplicaciones como

papeles resistentes para embalaje (papel bolsero “sack kraft” y papel tapa para corrugado “kraft liner”, etc.) las fibras largas son irremplazables.

Actualmente el proceso químico dominante es el proceso kraft, que abarca el 93,6% de la producción global de pulpas químicas en 2011 (Figura 1.1). De las casi 137 millones de toneladas de pulpa química producida ese año, el pulpado al sulfito solo constituyó un 2,3%, cantidad que ha venido decreciendo sostenidamente en los últimos años en beneficio del crecimiento del proceso kraft.

El uso extensivo de las tecnologías de pulpado kraft se ha incrementado aun más debido a la continua investigación y desarrollo de nuevas modificaciones al método preexistente. Algunos ejemplos de innovaciones en el proceso kraft para tecnología de pulpado continuo son el Modified Continuous Cooking (MCC), Iso Thermal Cooking (ITC) y Compact Cooking; mientras que para pulpado discontinuo pueden mencionarse las tecnologías de Cold-blow, Superbatch/Rader Displacement Heating (Superbatch/RDH) y Continuous Batch Cooking (CBC). El concepto de Compact Cooking involucra impregnación con licor negro, intercambio parcial de licor, concentración del ion hidroxilo incrementada y escalonada y baja temperatura de digestión.

Sin embargo, el potencial del pulpado kraft no ha sido agotado. Muchos estudios están siendo desarrollados para mejorar la calidad de la pulpa, bajar los costos, reducir el impacto ambiental y recuperar productos de alto valor de la madera.

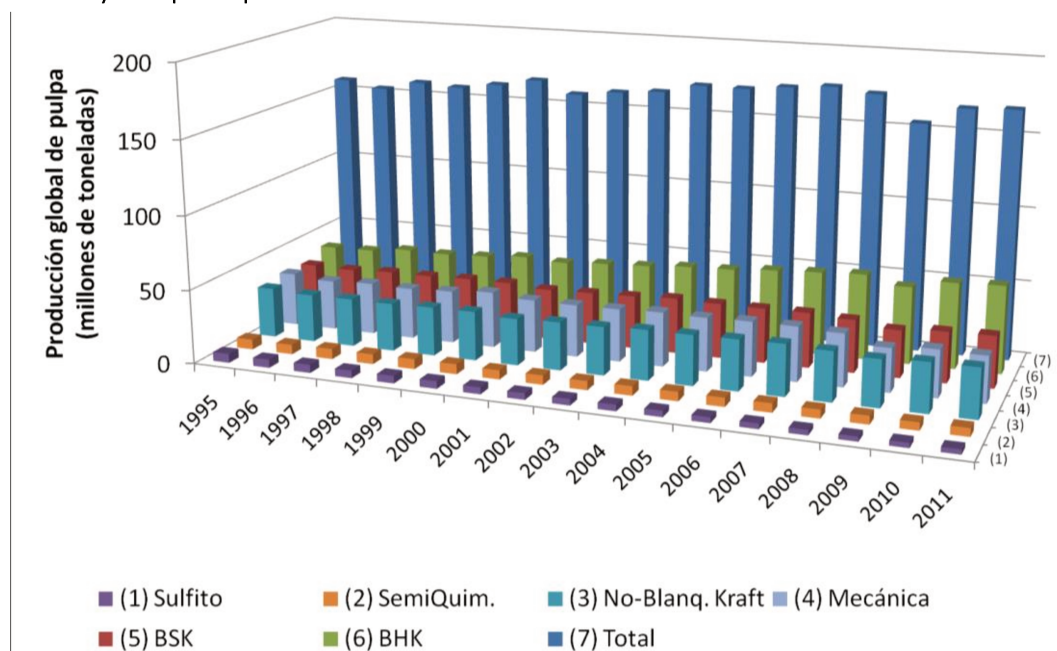


Figura 1.1. Producción global de pulpa de madera grado papel (en millones de toneladas). BSK = Blanqueada Softwood Kraft, BHK = Blanqueada Hardwood Kraft, No-Blanq. Kraft = No Blanqueada Kraft, SemiQuim = Pulpa de origen Semi Químico. Fuente: RISI.

1.1.3. Importancia del proceso de pulpado Kraft.

La producción mundial de papel ha crecido desde menos de 10 millones de toneladas en 1900 a 260 millones en 1995 y a 380 millones en 2010. Para la década 2010-2020, se espera una tasa de crecimiento promedio de la demanda de papel y cartón del 1,9%. La Figura 1.2 muestra que para 2020 se espera un producción de 454 millones de toneladas de papel y cartón (Farinha, 2011).

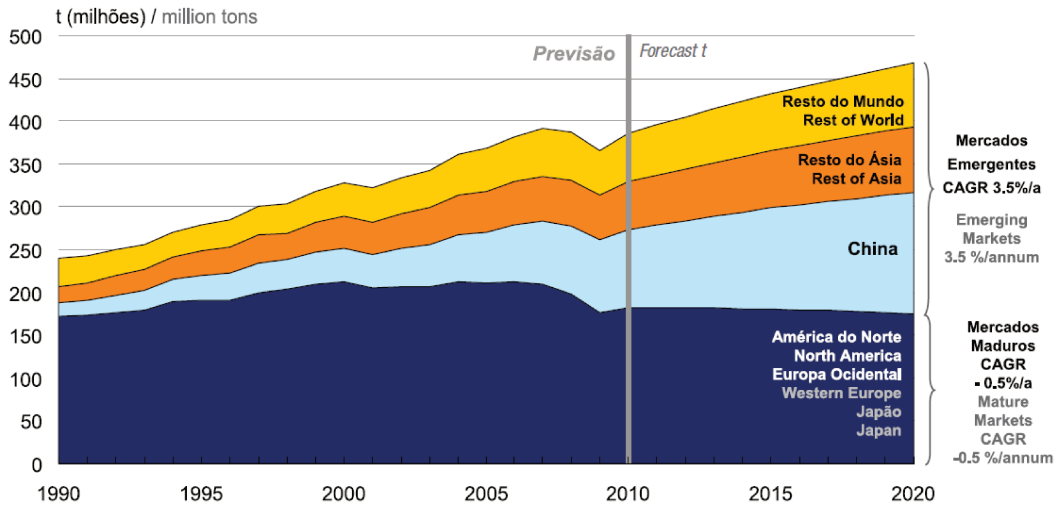


Figura 1.2. Demanda global de papel para el período 1990-2020.

Desde 1995, el crecimiento continuo de la manufactura de papel se debió al incremento del reciclaje. Sin embargo, la producción de pulpa virgen es importante y ha evolucionado de 81 millones de toneladas en 1965 a 191 millones por año en 2011 (considerando pulpas hechas a partir de softwoods, hardwoods y recursos no madereros) (FAO, 2011).

La Figura 1.3 muestra el progreso de la producción mundial de pulpa virgen desde 1995. Puede observarse que esta producción se ha mantenido casi constante desde 1995, y que el pulpado químico representa el 68,6% de la producción total (FAO, 2011).

Las pulpas que aparecen en la Figura 1.3 se clasifican en dos grupos: aquellas hechas a partir de recursos madereros como softwoods (coníferas) y hardwoods (latifoliadas) (pulpas para disolver, semiquímica, mecánica y química) y aquellas elaboradas a partir de recursos no madereros (pulpa de otras fibras). El total es la suma de ambas categorías.

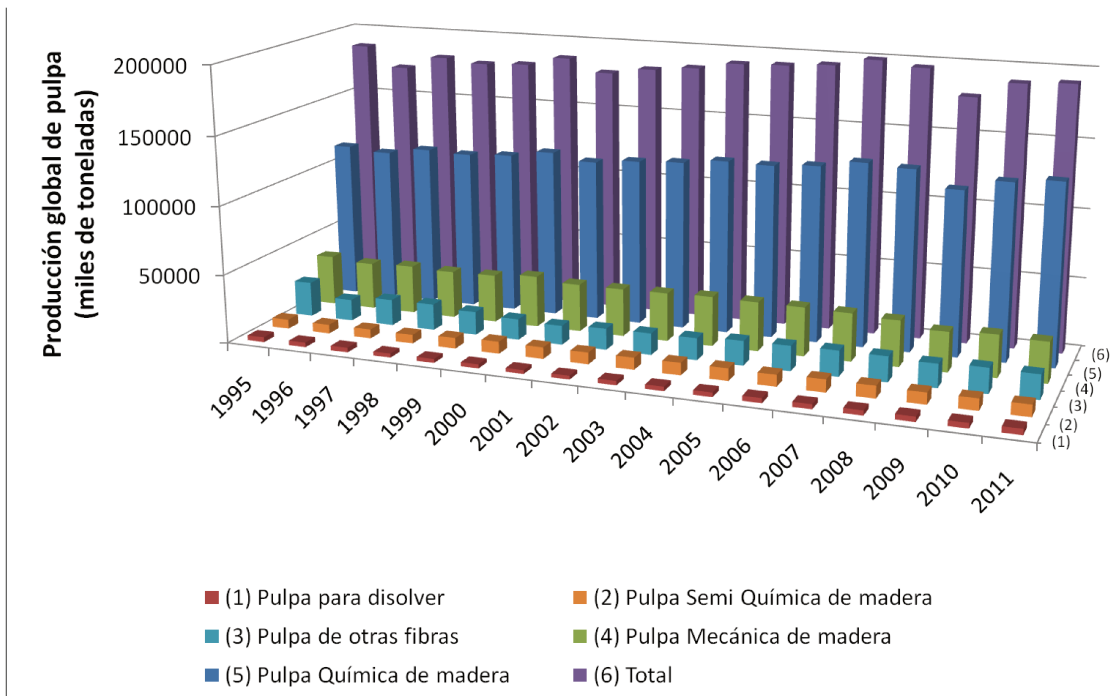


Figura 1.3. Producción global de pulpa virgen (FAO, 2011). Definiciones:

Pulpa para disolver; Pulpa química (sulfato, soda o sulfito) hecha a partir de madera de calidad especial, con un muy alto contenido de alfa-celulosa (usualmente 90% o más).

Pulpa Semi-química de madera: Pulpas semi-química y quimimecánicas, blanqueadas o no, obtenidas de softwoods o hardwoods por medios mecánicos y químicos.

Pulpas de otras fibras: Pulpas no madereras obtenidas de materiales diferentes a la madera (paja, bambú, bagazo, otros juncos y hierbas, linters de algodón, lino, cáñamo) usadas para la manufactura de papeles, cartones y tableros.

Pulpa mecánica de madera: Pulpa mecánica, blanqueada o no, obtenida de softwoods, hardwoods, incluyendo pulpas termomecánicas y quimimecánicas.

Pulpa química de madera: Pulpa química blanqueada, semi blanqueada o no blanqueada, obtenida de softwoods o hardwoods, a través de un proceso kraft, a la soda o al sulfito.

La Figura 1.4 muestra la evolución de la producción de pulpa virgen en Latino América y el Caribe desde 1995. Como puede notarse, la cantidad producida en 2011 alcanzó los 22,4 millones de toneladas (FAO, 2011), con un 89,75% del total correspondiente a pulpas químicas. Este porcentaje es mayor al promedio mundial de 68,6%

Desde 2002 y debido al marcado crecimiento de la industria de la pulpa en Chile, Uruguay y Brasil, ha ocurrido una fuerte expansión de la producción de pulpa química, particularmente para América Latina.

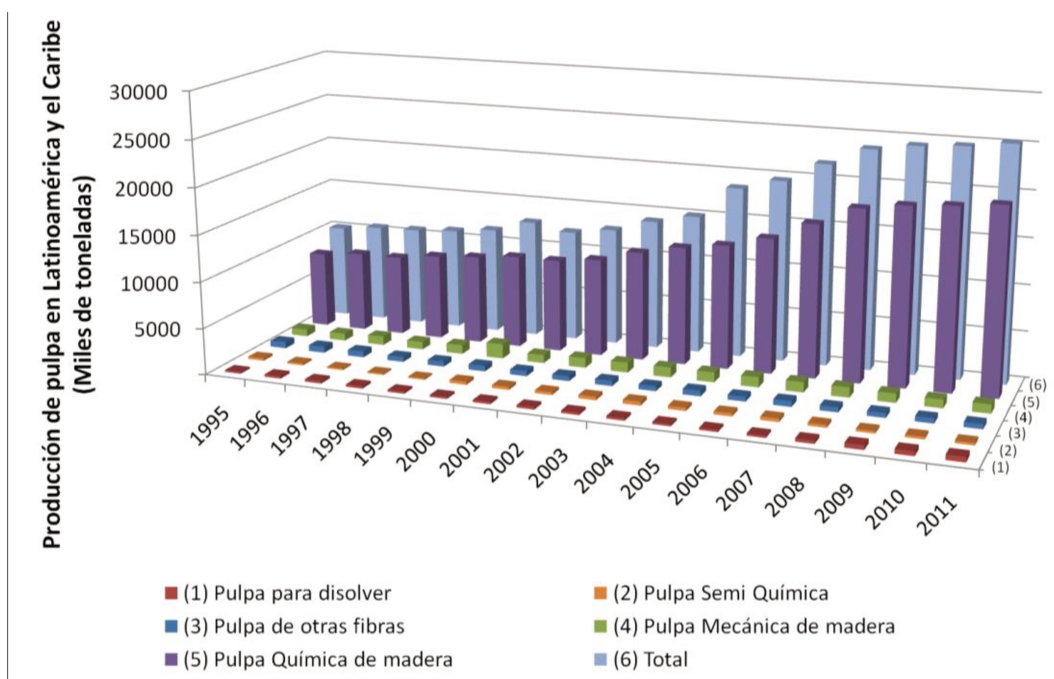


Figura 1.4. Producción de pulpa en Latinoamérica y el Caribe (FAO, 2011).

En nuestro país en 2011, la capacidad de producción total de pulpa virgen fue de 1.243.000 toneladas, de las cuales 1.007.000 fueron de pulpa de madera y el resto de materiales no madereros. Dentro de las pulpas de madera, 13.000 toneladas resultaron a partir de pulpado mecánico, 192.000 de procesos semi-químicos y quimimecánicos, y 802.000 de pulpado químico (FAO, 2011).

Como se mencionó previamente, el proceso dominante a nivel mundial para la producción de pulpas químicas es el proceso kraft. Este método produce una pulpa fuerte, parte de una amplia gama de materias primas, y es autosuficiente de energía (o incluso produce excedente). La Figura 1.5 muestra que en Argentina las pulpas kraft representan un 96,3% de la capacidad

de producción de pulpa química. Esta proporción es un poco más alta que la que se encuentra para América Latina y el resto del mundo, mostrando la gran importancia del proceso kraft en el país.

Una proyección de la Asociación de Fabricantes de Celulosa y Papel sobre el consumo nacional aparente de los productos del sector para el 2020 indica que existe una demanda capaz de justificar la instalación de una planta de producción de papel kraft para embalajes de por lo menos 300 mil toneladas anuales de capacidad (Nisnik, N.; 2013).

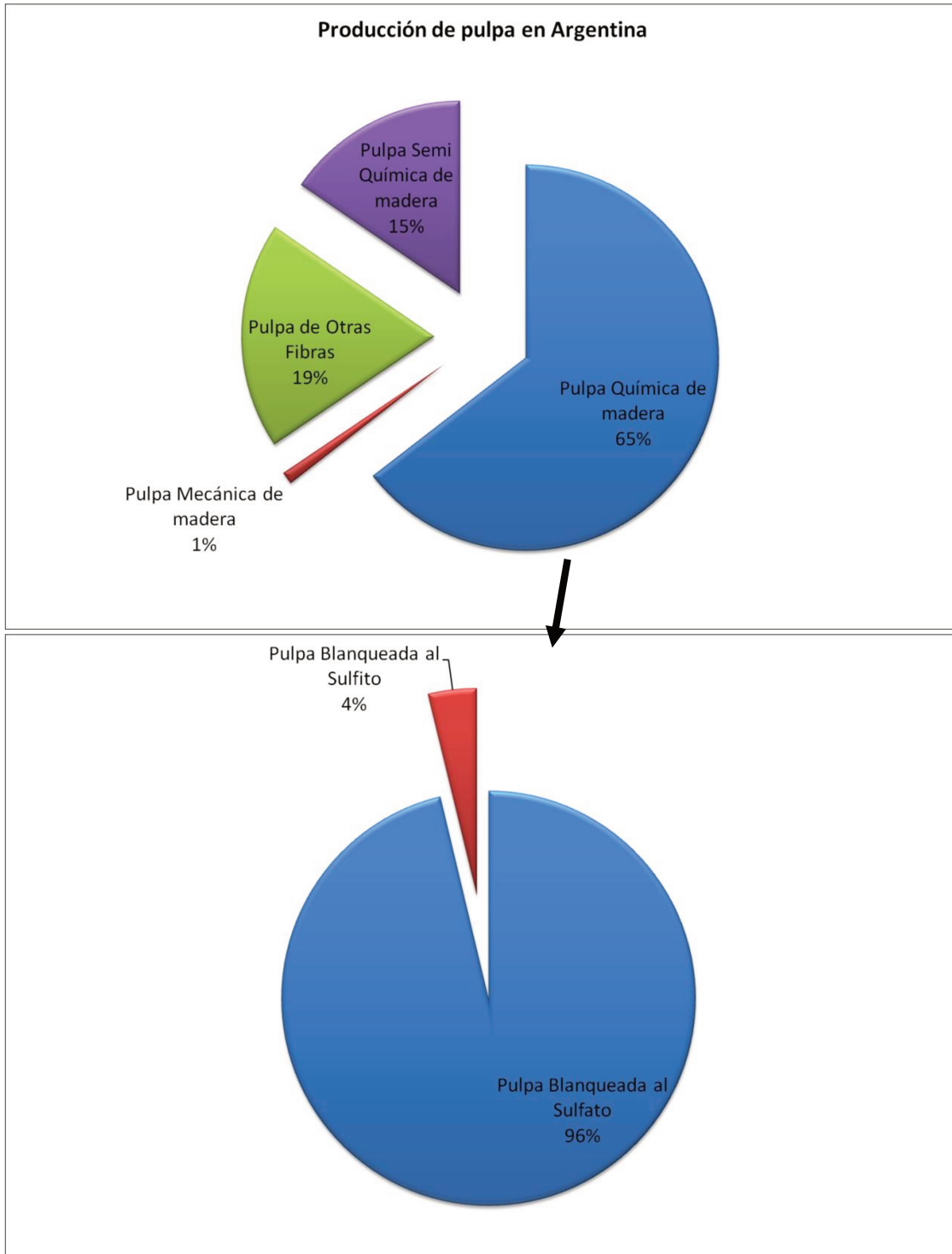


Figura 1.5. Capacidad de producción de pulpa en Argentina (2011) de acuerdo a FAO (2011).

1.1.4. La etapa de impregnación en el pulpado

Los procesos de pulpado químicos o quimimecánicos que usan madera como materia prima tienen como etapa inicial la impregnación de las astillas con los licores de cocción.

Varios problemas relacionados a la heterogeneidad del pulpado se deben a una impregnación insuficiente de las astillas. La Figura 1.6 muestra una astilla de madera que ha sido seccionada y puede observarse como se encuentra parcialmente impregnada. La calidad de la impregnación afecta fuertemente la homogeneidad del tratamiento químico, y tiene efectos relevantes en el tiempo total del proceso y en la calidad de la pulpa obtenida.

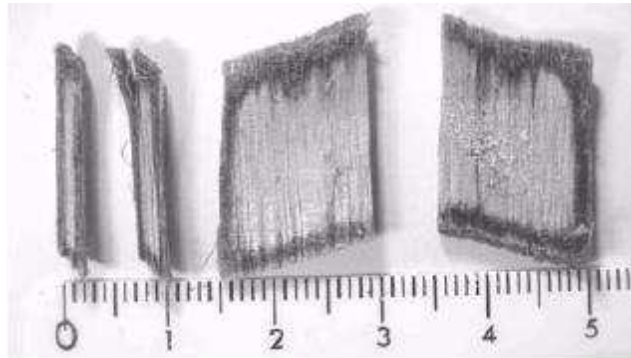


Figura 1.6. Astillas de madera de eucalipto luego de una impregnación realizada en laboratorio (90°C, 30 minutos, 9 g NaOH/L) sin vaporado previo. (Inalbon, 2008).

Por otro lado, períodos de impregnación excesivos llevan a pérdidas de carbohidratos no deseadas. La no uniformidad de la pulpa tiene consecuencias negativas sobre las etapas subsiguientes como blanqueo y elaboración de papel. Por ejemplo, la variabilidad del número kappa (contenido residual de lignina) en la pulpa luego de la digestión incrementa la cantidad de químicos necesarios para alcanzar cierto grado de blancura (Gustafson y col., 1989).

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

Desde un punto de vista de la ingeniería química, el proceso de impregnación puede ser asociado a un proceso difusivo y reactivo (irreversible y heterogéneo), donde las propiedades de difusión y la cinética de las reacciones dependen de la temperatura, concentración de los reactivos y grado de avance de las reacciones químicas.

La discusión que se propone en esta tesis es relevante para estudiar y mejorar los procesos de impregnación usados hoy en día, y para evaluar y analizar posibles innovaciones. Los métodos de pulpado continuo modernos usualmente llevan a cabo la impregnación con bajas concentraciones de álcali y/o licor parcialmente agotado en donde el consumo de álcali es notorio. Este hecho aumenta la necesidad de un mejor y más profundo conocimiento sobre la etapa de impregnación.

Por otro lado, las modificaciones tecnológicas que se han propuesto actualmente están orientadas a introducir variaciones en esta etapa inicial del proceso de pulpado. La impregnación con licor verde (licor no caustificado), por ejemplo, lleva a ahorros significativos de energía y químicos y a una calidad de pulpa mejorada (Ban y Lucia, 2003; Guerra y col., 2007).

La impregnación de madera con licor de cocción es producida por medio de dos mecanismos diferentes: penetración y difusión (Stone, 1957; Stone y Green, 1958; Akhtaruzzaman y Vírkola, 1979; Jimenez y col., 1989; Robertsen y Lönnberg, 1991-a, 1991-b; Sharareh y col., 1996; Kazi y col., 1997). Cuando la madera está seca, durante el contacto inicial con los licores de impregnación el fenómeno controlante es la penetración. Sin embargo, para madera nunca seca (fresca) o para madera suficientemente vaporada, el control de la impregnación está asociado a la difusión ya que están establecidos los caminos líquidos en el interior de la astilla.

El vaporado es una práctica frecuente como etapa previa a la de impregnación destinada a desplazar el aire ocluido en la madera. Debido a la temperatura (100-130°C), la madera genera vapor en su interior que desplaza el aire. Cuando la astilla se sumerge en el licor de impregnación, este tratamiento permite una gran captación de líquido que establece caminos para la difusión (Malkov y col., 2002).

Es aceptado que bajo condiciones de impregnación tienen lugar reacciones químicas que deben ser consideradas en el estudio del fenómeno. En particular la deacetilación produce un consumo relevante de químicos y también cambios en la composición química de la madera que afectan la capacidad de transporte de iones de la misma.

Cuando la madera está saturada de líquido, la velocidad de difusión del álcali es similar en sus tres direcciones (Stone, 1957). Debido a esto, la menor dimensión de la astilla, es decir el espesor de la misma, resulta ser la dimensión crítica para la impregnación. En consecuencia el camino para la difusión de los reactivos de pulpado puede ser reducido si el espesor de la astilla es menor. Desafortunadamente, en el chipeado industrial, la reducción del espesor de la astilla lleva a la reducción del largo de la misma. Esto implica mayor daño a las fibras, y potencialmente incrementa la degradación de carbohidratos en las partes superior e inferior de la astilla. Otras limitaciones que surgen cuando se disminuye el espesor son una menor eficiencia de chipeado y problemas en los patrones de flujo dentro de los digestores modernos (Enqvist, 2006).

1.2. Objetivos de la tesis.

Esta tesis procura producir conocimiento útil para alcanzar un mayor control y optimizar el proceso de impregnación de madera de pino. La difusión en la madera no puede ser analizada como en un material inerte porque el álcali reacciona y modifica químicamente sus constituyentes, resultando en cambios de la capacidad local de transporte de iones en la madera. Se tiene en cuenta la tesis de doctorado desarrollada por Inalbon, M. C. como punto de partida para el estudio del fenómeno de impregnación en madera de pino.

Se ha mostrado que en la madera se establece un frente de penetración, sugiriendo que se deben considerar los cambios que tienen lugar debido a la acción del álcali. Esta tesis analiza la importancia de las diferentes variables involucradas en el proceso y las relaciones que pudieran existir entre ellas. Una vez establecidas dichas relaciones, se aplica un balance de masa teórico del fenómeno de difusión y reacción de iones que ocurre en la madera. La resolución numérica de estos balances de masa diferenciales permite la predicción de perfiles de impregnación dentro de las astillas.

1.2.1. Objetivos generales

Se pretende alcanzar un mayor conocimiento del mecanismo de impregnación de madera de pino dentro de los procesos de pulpado y desarrollar un modelo detallado de este fenómeno

que permita la predicción del tiempo necesario para alcanzar una impregnación dada y provea conocimiento útil para la optimización de la etapa industrial.

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar experimentalmente:
 - Cinética de deacetilación de la madera de pino.
 - Cinética de degradación de las hemicelulosas.
 - Contribución de otros consumos químicos.
 - Capilaridad efectiva bajo diferentes niveles de tratamiento químico.
 - Pérdidas de carbohidratos debidas a los tratamientos mencionados.
- Relacionar la capilaridad efectiva al grado de avance de las reacciones químicas que ocurren, es decir, deacetilación y degradación de carbohidratos.
- Modelar el fenómeno de impregnación de madera de *Pinus sylvestris*, considerando las determinaciones anteriores.
- Verificar experimentalmente los perfiles de impregnación de la concentración de iones.

1.3. Referencias

- Akhtaruzzaman, 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, Higher Sulfide-Containing pretreatment Liquors - A review. *Tappi Journal*, 2 (3): 1-16.
- 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 components behavior during kraft pulping. *Holzforschung*, 51 (5): 439-444.
- Enqvist, E. (2006). Impregnation, vapor phase and methanol as means of intensifying the softwood kraft pulping process. Tesis de Doctorado, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- Farinha, C. A. (2011). About the sustained competitiveness concept. Guia de compras cellulose e papel, en <http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br>. Páginas 6-12
- Food and Agriculture Organization (FAO), United Nations. (2011). FAO web site, FAOSTAT: <http://faostat.fao.org>
- Guerra, A.; Filpponen, I.; Argyropoulos, D.; Lucia, L. (2007). New insights into eucalyptus. Lignin & Pulping Chemistry. 3rd Colloquium on Eucalyptus, Belo Horizonte.
- 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 Proceedings, Pulping Conference, pp. 1225-1236.
- Inalbon, M. C. (2008). Mecanismo y velocidad de impregnación alcalina de maderas. Tesis Doctoral, FIQ, UNL, Santa Fe, Argentina.
- 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 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.

Nisnik, N. (2013) “El mercado Argentino. Una mirada estadística del pasado y una visión del futuro”. Jornadas Celulósico Papeleras 2013. 15 y 16 de octubre de 2013. Buenos Aires.

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

Robertsen, L.; Lonngberg, 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.

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

Capítulo 2: Aspectos Generales

2. Aspectos generales

En este capítulo se presenta una descripción básica de la madera, sus macro y micro estructuras y sus principales componentes químicos. Se describe en qué consiste el pulpado químico, particularmente el pulpado Kraft, y específicamente la etapa de impregnación.

2.1. Madera

Para la caracterización de la madera, pueden distinguirse 5 niveles de observación estructural:

- Nivel integral (estructura del tronco)
- Nivel macroscópico (estructura tisular)
- Nivel microscópico (estructura celular)
- Nivel ultraestructural (Estructura de la pared celular)
- Nivel bioquímico (composición bioquímica de la pared celular)

Variaciones estructurales en cada uno de estos niveles van a afectar las propiedades mecánicas y químicas de la madera y sus distintas aplicaciones.

2.1.1. Estructura del tronco

El tronco y las ramas de los árboles están compuestas de 3 partes: corteza, cambium y xilema (madera). La parte exterior del xilema recibe el nombre de albura y la interior duramen (Figura 2.1). En esta última las células de la madera han dejado de ejercer sus funciones fisiológicas, de transporte y almacenamiento y presentan restricciones en su capacidad de transporte de líquido y difusión.

La corteza se encuentra rodeando el tronco, ramas y raíces, y juega un rol de barrera natural contra ataques mecánicos o microbiológicos. Se puede dividir en corteza interior (células vivas) y corteza exterior (células muertas). El cambium es una fina capa localizada entre la corteza y el xilema que está formada por células en crecimiento (es responsable por el crecimiento radial del árbol). El resto del tronco es el xilema.

La mayoría de las células del xilema se encuentran en dirección longitudinal, se denominan traqueidas y son formadas desde el cambium en capas concéntricas localizadas en la parte exterior de madera previamente formada. Durante la primavera el crecimiento del árbol es rápido, mientras que en el verano el crecimiento es más lento dando lugar a anillos cuyo espesor varía de 0,1 a 10 mm dependiendo de la especie, clima, edad del árbol, etc. Dentro de cada anillo pueden distinguirse dos zonas:

- Una parte interior clara en la cual las fibras poseen paredes celulares finas y cavidades grandes que se denomina madera temprana, porque se forma al inicio de cada período de crecimiento y,
- Una parte exterior y más oscura del anillo conocida como madera tardía porque se forma al final de período de crecimiento, en la cual las paredes de las células de las fibras tienen paredes gruesas y cavidades angostas.

Los rayos están constituidos por células parenquimáticas de estructura no fibrosa, generalmente en dirección radial.

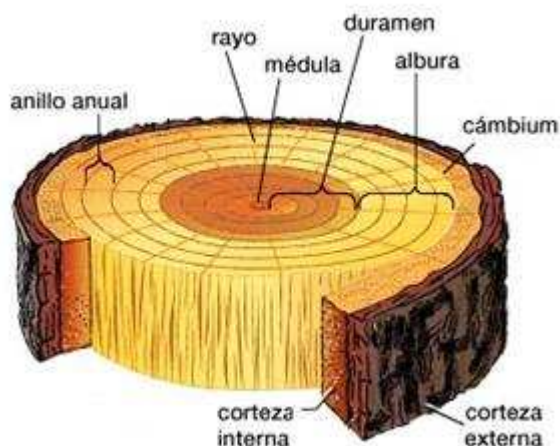


Figura 2.1. Estructura del tronco.

2.1.2. Composición química

La materia leñosa, como cualquier material orgánico, está formado principalmente por carbono, oxígeno e hidrógeno. Otros constituyentes relacionados al metabolismo de las células durante la formación de la madera y su crecimiento son el nitrógeno, potasio, calcio, magnesio y sílice. La composición elemental de la madera se puede ver en la Tabla 2.1. La combinación de estos elementos da como resultado celulosa, hemicelulosas y lignina, polímeros que son los principales constituyentes de todas las especies de madera (Tabla 2.2). También pueden encontrarse sustancias de bajo peso molecular como extractivos y compuestos inorgánicos (ceniza).

Tabla 2.1. Composición elemental de la madera. (Sixta, 2006).

Elemento(s)	Contenido (%)
C	49
H ₂	6
O ₂	44
N ₂	<1
Na, K, Ca, Mg, Si	<<1

Tabla 2.2. Sustancias macromoleculares de la pared celular (Sixta, 2006).

	Contenido (%)	
	Softwoods	Hardwoods
Celulosa	40...44	40...44
Hemicelulosas	30...32	15...35
Lignina	25...32	18...25

Las proporciones y la composición química de la lignina y las hemicelulosas difieren entre softwoods (coníferas) y hardwoods (latifoliadas), mientras que la celulosa es un componente relativamente uniforme para todas las maderas. La Tabla 2.3 muestra la composición de la especie considerada en esta tesis.

Tabla 2.3. Composición química de *Pinus sylvestris* (% en peso de madera seca) (Extraído de Sixta, 2006).

Especie	Nombre vulgar	Extractivos ^a	Lignina	Celulosa	Glucomanano	Glucuronoxilano	Otros polisacáridos
<i>Pinus sylvestris</i>	Scots pine	3,5	27,7	40,0	16,0	8,9	3,6

a. Extracción con CH₂Cl₂ seguida por C₂H₅OH

Bajo condiciones de impregnación se puede considerar que la celulosa y la lignina se ven poco afectadas mientras que las reacciones químicas de interés ocurren principalmente sobre las hemicelulosas, como la deacetilación de glucomananos, desesterificación de grupos ácidos y disolución y degradación de hemicelulosas.

2.1.2.1. Celulosa

2.1.2.1.a. Estructura

La celulosa es un homopolímero estrictamente lineal que consiste en unidades D-glucopiranosas unidas con enlaces β-1,4 glucosídicos. Cada unidad tiene grupos hidroxilos en las posiciones C2, C3, C4 (terminal) y C6, los cuales experimentan las reacciones típicas de los alcoholes primarios y secundarios. El OH en C1 es diferente al resto y muestra carácter reductor debido que se presenta bajo la forma de un hemiacetal.



Figura 2.2. Estructura molecular de la glucosa. (Sixta, 2006)

En la conformación de las unidades glucopiranosicas en la cadena de celulosa, los grupos hidroxilo libre están posicionados ecuatorialmente, mientras que los átomos de hidrogeno están localizados en posiciones axiales.

La solubilidad de los polímeros de celulosa varía de acuerdo al grado de polimerización (DP). Hasta un DP de 7-8 kDa son parcialmente solubles en agua, pero a DP mayores la solubilidad decrece fuertemente.

La celulosa en los materiales leñosos siempre se encuentra mezclada en una matriz de hemicelulosas, lignina y sustancias de bajo peso molecular. Cuando se aísla en procesos industriales presenta grupos agregados a su estructura original, como grupos carboxilo y carbonilo, o lactonas.

La estructura lineal de la celulosa es relativamente simple pero la organización supramolecular de las cadenas hace que esta sea un material realmente complejo. Las interacciones dentro de una misma cadena (intramolecular) o entre cadenas (intermolecular) por medio de diferentes enlaces de puente de hidrogeno afectan la rigidez y la conformación de las cadenas, y llevan a la formación de dominios cristalinos o fibrilas (Figura 2.3).

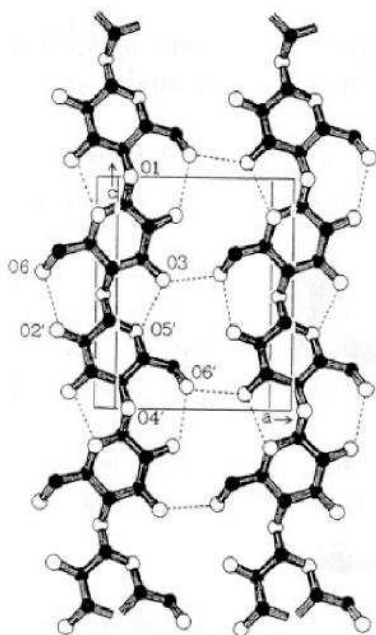


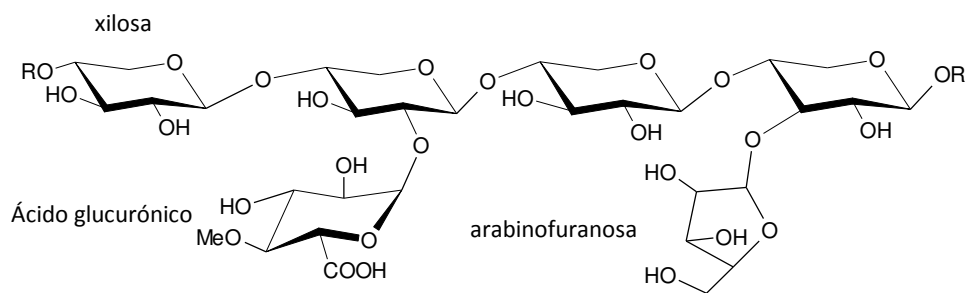
Figura 2.3. Enlaces puente de hidrógeno intra- e intermoleculares. (Sixta, 2006).

2.1.2.1.b. Estructura supramolecular

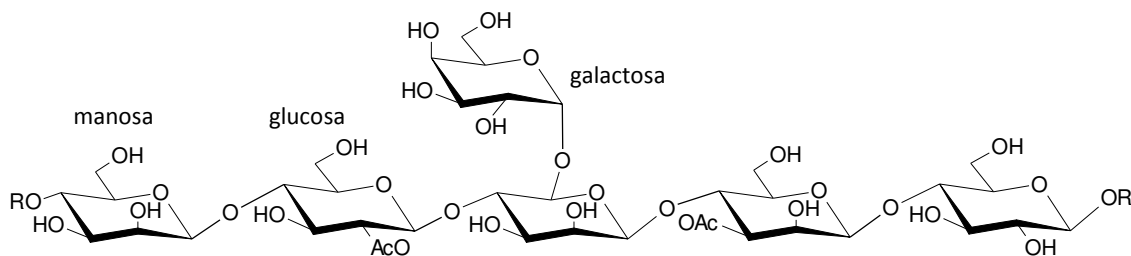
La mayoría de las propiedades de la celulosa son resultado de una serie de enlaces puente de hidrogeno intra e intermoleculares. Esta presenta regiones altamente ordenadas que exhiben patrones de rayos X específicos, en contraste con otras regiones menos ordenadas. Estas dos estructuras conocidas como celulosa cristalina y amorfa se deben a la tendencia a organizarse en arreglos de cristales dada por enlaces puente de hidrógeno.

2.1.2.2. Hemicelulosas

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos hechos de diferentes unidades de azúcares comprendidas dentro de alguno de estos 4 grupos: pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa y manosa), ácidos hexurónicos (ácidos glucurónicos) y deoxi-hexosas (ramnosa). La cadena principal de las hemicelulosas puede estar formada por una sola unidad repetitiva (como en los xilanos) o por dos o más unidades (como los glucomananos). En ocasiones existen grupos laterales o ramificaciones a la cadena principal, como ácido 4-O-metilglucurónico o galactosa. Estas ramificaciones son las que hacen a las hemicelulosas distintas de la celulosa, que es mayormente lineal.



Xilano de Softwoods



Glucomanano de Softwoods

Figura 2.4. Estructura molecular de xilanos y glucomananos en softwoods.

La Tabla 2.4 muestra las unidades no glucósicas de las hemicelulosas de varias maderas. Puede notarse que las softwoods tienen un mayor contenido de manosa y galactosa comparada con las hardwoods y también que las hardwoods tienen una alta proporción de xilosa y mas grupos acetilos que las softwoods.

Tabla 2.4. Unidades no glucósicas de las hemicelulosas de varias maderas (en %) (Sixta, 2006).

Especie	Man	Xil	Gal	Ara	Acido Urónico	Ram	Acetilos
Softwoods							
<i>Picea abies</i>	13,6	5,6	2,8	1,2	1,8 ^a	0,3	-
<i>Larix decidua</i>	11,5	5,1	6,1	2,0	2,2 ^a	-	-
<i>Pinus sylvestris</i>	12,4	7,6	1,9	1,5	5,0	-	1,6
Hardwoods							
<i>Fagus sylvatica</i>	0,9	19,0	1,4	0,7	4,8 ^a	0,5	-
<i>Betula verrucosa</i>	3,2	24,9	0,7	0,4	3,6 ^a	0,6	-
<i>Populus tremuloides</i>	3,5	21,2	1,1	0,9	3,7	-	3,9

a. Acido 4-O-metilglucuronico.

Man = manosa – Xil = xilosa – Gal = galactosa – Ara = arabinosa – Ram = ramnosa

Los xilanos de softwoods están compuestos de una cadena lineal de unidades de β-D-xilopiranosas unidas 1→4, sustituidas parcialmente en C2 por ácidos 4-O-metilglucurónicos en un promedio de 2 unidades cada 10 de xilosa. Adicionalmente, unidades de α-L-arabinofuranosa se encuentran sustituidas en C3 a través de enlaces α-glicosídicos, en un promedio de 1,3-1,6 unidades cada 10 de xilosa. En general, los xilanos de softwoods difieren de los de hardwoods

en que los primeros no poseen grupos acetilos. En definitiva, los xilanos de softwoods son arabino-4-O-metilglucuronoxilanos, encontrándose en una cantidad que varía entre 10 y 15% aproximadamente.

Los mananos son heteropolímeros que consisten en unidades de β -D-manopiranososa y β -D-glucopiranososa unidas por enlaces 1 \rightarrow 4. Las softwoods contienen un 15-20% de O-acetilgalactoglucomananos: poseen grupos acetilos y unidades de α -D-galactopiranososa unidas por enlaces 1 \rightarrow 6 a la cadena principal de glucosa y manosa. La relación manosa:glucosa es de aproximadamente 3.

Además de la celulosa y las hemicelulosas otros polisacáridos están presentes en cantidades menores en la madera, como almidón y pectinas.

2.1.2.3. Lignina

Junto a la celulosa y las hemicelulosas, la lignina es uno de los constituyentes mayoritarios de la pared celular. Siguiendo a la celulosa, la lignina es el segundo componente más importante y además es un material polimérico característico del tejido de las plantas superiores.

Mientras que el contenido de lignina de la madera está entre un 20 y 40%, las angiospermas herbáceas y otras se encuentran menos lignificadas. La distribución y contenido de la lignina no es uniforme no solo a lo largo de la pared celular sino también a un nivel superior a lo largo de las diferentes partes del árbol. Se encuentran altas concentraciones de lignina en ramas y madera de compresión.

En la mayoría de los usos de la madera, la lignina es utilizada como parte integrada de la pared celular. Pero cuando la madera es sometida a procesos de pulpado y blanqueo, la lignina es separada, convirtiéndose en una fuente potencial de nuevos productos y energía. Como se mencionó previamente puede considerarse que, bajo condiciones de impregnación, la lignina se ve levemente afectada.

2.1.2.3.a. Estructura de la lignina

La lignina es un polímero fenólico complejo formado por reacciones de acoplamiento principalmente entre 3 alcoholes: los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico (Figura 2.5.a). Su complejidad se debe a su camino de síntesis, en el cual el último paso es una recombinación aleatoria de los alcoholes mencionados. La Figura 2.5.b muestra un modelo de la estructura de la lignina.

La reactividad química de la lignina está determinada por las proporciones encontradas en la madera, tejidos e incluso capas de la pared celular de las unidades guayacilo (G), siringilo (S) y p-hidroxifenilo (H). La lignina que se encuentra en coníferas contiene principalmente unidades G.

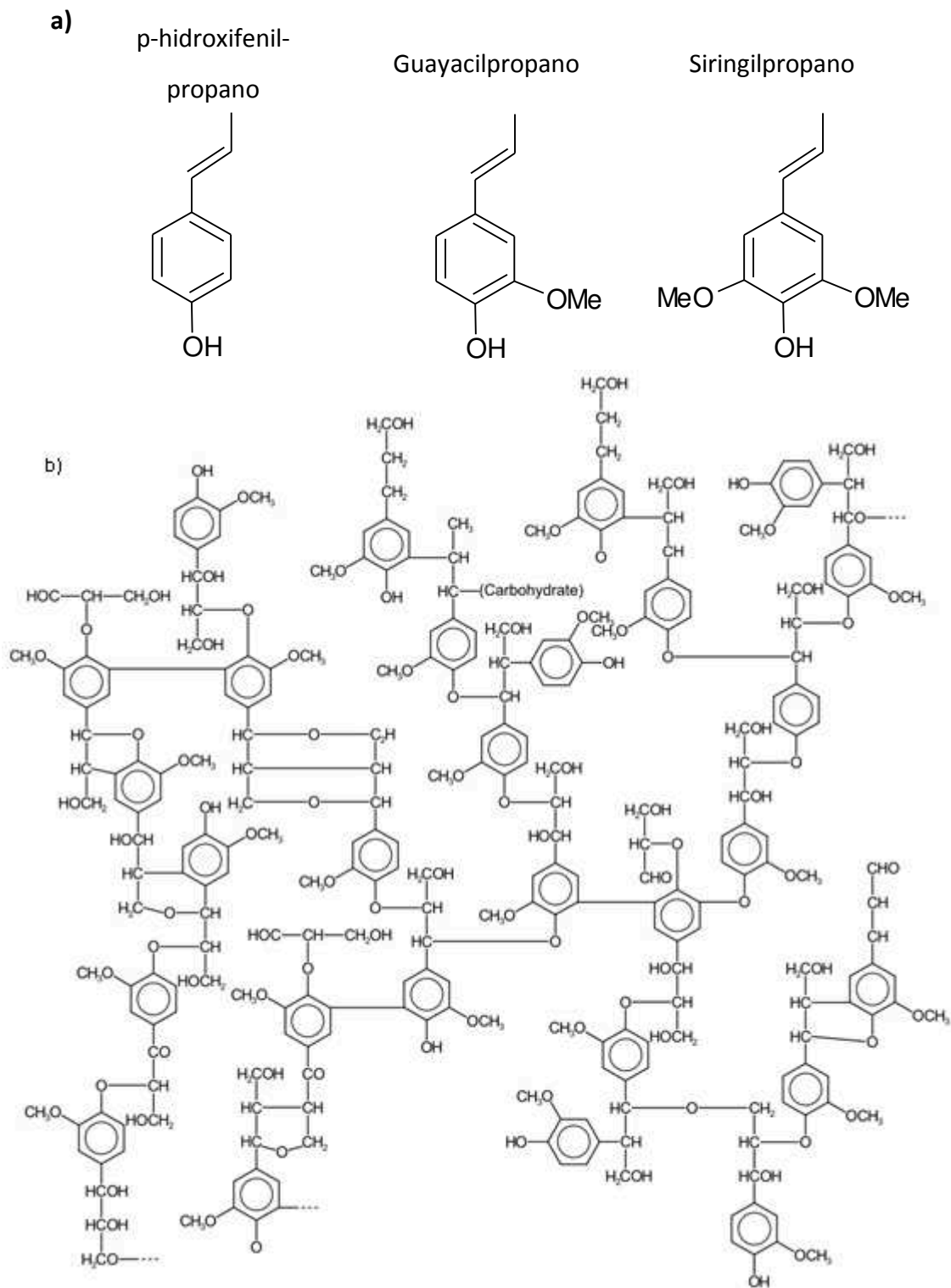


Figura 2.5. (a) Estructuras moleculares de las unidades básicas constituyentes de la lignina. (b) Modelo de la estructura de la lignina (Fuente: Wikipedia).

2.1.2.4. Extractivos

Además de celulosa, hemicelulosas y lignina, la madera contiene un gran número de compuestos de alto y bajo peso molecular conocidos como extractivos (ver Tabla 2.5). Terpenos,

grasas, ceras y fenoles pueden ser extraídos de la madera usando solventes orgánicos; taninos y sales inorgánicas usando agua caliente.

Hasta cierto punto, la cantidad y clases de compuestos que se encuentran como extractivos dependen del tipo de árbol y el género. El impacto de los diferentes componentes en las propiedades químicas, biológicas, físicas y ópticas de la madera es variable. Por ejemplo, el hinchamiento por el agua y la biodegradabilidad puede ser reducida por resinas lipofílicas, mientras que las propiedades químicas y físicas durante el pulpado mecánico o químico pueden verse afectadas negativamente.

Tabla 2.5 Principales clases de extractivos. (Sixta, 2006)

Aceites volátiles	Resinas	Grasas y ceras
<i>Principalmente softwoods</i>	<i>Principalmente softwoods</i>	Minoritario, menor a 0,5%
Terpentinas, monoterpenos, turpentina, tropolenos	Diterpenos ácidos, resinas de softwoods, bases de tall oil	Suberina
Taninos	Lignanós	Carbohidratos
<i>Hardwoods y softwoods</i>	<i>Hardwoods y softwoods</i>	<i>Típicamente reservas de alimento</i>
Taninos hidrolizables compuestos de glucosa y ácido gálico, taninos condensados, basados en flavonoides	Dímeros de lignina ópticamente activos	

La cantidad de extractivos en la madera de árboles provenientes de zonas templadas está entre un 2 a 5%, pero puede ser mucho más alta en ciertas partes del árbol, como en las bases de ramas o las raíces. Para madera proveniente de árboles tropicales y subtropicales el contenido puede alcanzar el 20% sobre madera seca. Esto demuestra que el contenido de extractivos varía no solo con la especie de madera sino también con la localización geográfica y la temporada del año.

2.1.2.4.a. Extractivos de coníferas

Maderas de coníferas contienen principalmente terpenos, los cuales pueden ser obtenidos como trementina (monoterpenos) y tall oil (diterpenos, ácidos resínicos) de los efluentes del pulpado kraft. Unidades de isopreno (2-metilbutadieno) son el constituyente mayoritario de los terpenos. Encontrados en todas las softwoods, el α - y β -pineno y el limoneno son los más importantes.

Ácidos grasos de cadena larga también están presentes en el tall oil, y surgen de las grasas y ceras de la madera. Las grasas están definidas como ésteres de ácidos carboxílicos superiores (ácidos grasos) con glicerol, mientras que las ceras son ésteres de ácidos grasos con alcoholes superiores. Las grasas y ceras son extraíbles de la madera con solventes orgánicos (dietil éter, éter de petróleo, acetona). El contenido de grasas es de aproximadamente 0,3-0,4%, y el de ceras de 0,08-0,09% (basado en madera seca), según determinaciones en *Picea abies* y *Pinus sylvestris*.

Las softwoods también contienen compuestos fenólicos, probablemente provenientes de la biosíntesis de lignina. Pueden encontrarse dos grupos de estos compuestos: fenoles simples como vainillina, p-hidroxibenzaldehído, aldehído coniferílico y p-etil fenol y lignanos, que son compuestos que consisten en dos unidades de fenilpropano y que pueden llegar a contener un anillo de tetrahidrofurano.

2.1.2.5. Componentes inorgánicos

El residuo remanente luego de la combustión del material orgánico, es decir la ceniza, contiene todas las especies inorgánicas presentes en la madera. La cantidad para madera proveniente de zonas templadas comprende el 0,1-1% de la ceniza, mientras que para madera de zonas tropicales y subtropicales puede alcanzar hasta un 5% de la ceniza. Además de las condiciones ambientales, el contenido de minerales en la madera está relacionado a la ubicación dentro del árbol.

La Tabla 2.6 muestra los componentes inorgánicos principales de madera de *Pinus sylvestris*. Oxalatos, carbonatos o glucuronatos de calcio comprenden un 40 a 70%, potasio 10-30%, magnesio 5-10%, hierro hasta un 10% y sodio.

Tabla 2.6. Composición inorgánica de madera de *Pinus sylvestris* (ppm)(Extraído de Sixta, 2006)

Especie	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	Al	Fe	Zn
<i>Pinus spp.</i>	764	39	110	97	28	-	6	-	-

2.1.3. Estructura de la madera y morfología

Las paredes celulares de la madera están compuestas de las sustancias descritas anteriormente: celulosa, hemicelulosas y lignina. La sustancia estructural es la celulosa, la cual aparece en forma de microfibrilas. Las hemicelulosas y otros carbohidratos (excepto celulosa) están incorporados a la pared celular como sustancias matriciales, mientras que la lignina esta incrustada en las regiones microcapilares de las paredes celulares.

2.1.3.1. Estructura fibrilar de la celulosa

Mientras que las hemicelulosas y la lignina son polímeros amorfos, la celulosa tiene una estructura cristalina parcialmente ordenada. Debido a la existencia de enlaces puente de hidrogeno entre las cadenas de celulosa a lo largo de toda la cadena, forman fibrilas elementales que presentan regiones cristalinas y amorfas que se van alternando.

Cuando las fibrilas elementales se unen se forman microfibrilas, una unidad morfológica de mayor tamaño con un diámetro entre 10 y 30 nm. Estas microfibrilas están rodeadas por cadenas de hemicelulosas más cortas. Formada por microfibrilas, las macrofibrilas son la unidad morfológica que sigue en tamaño, entre las cuales la lignina y hemicelulosas se depositan. Se forman uniones químicas entre los átomos de α -C de la lignina y los grupos hidroxilos de las hemicelulosas (bencil éteres), las cuales previenen la lixiviación de la lignina de la madera por medio de solventes orgánicos.

Una red compacta pero irregular de los tres compuestos se forma como resultado de estas uniones químicas y también debido a algunos enlaces de puente de hidrogeno que existen entre los grupos hidroxilos de la lignina, hemicelulosas y la celulosa.

2.1.3.2. Ultraestructura de la pared celular

La arquitectura de la pared celular de la fibra celulósica consiste en varias capas construidas principalmente de micro y microfibrilas. El arreglo concéntrico de estas capas (Figuras 2.6 y 2.7) es causado por diferencias en la composición química y por las diferentes orientaciones de los elementos estructurales, los cuales son sintetizados durante la división y la diferenciación celular.

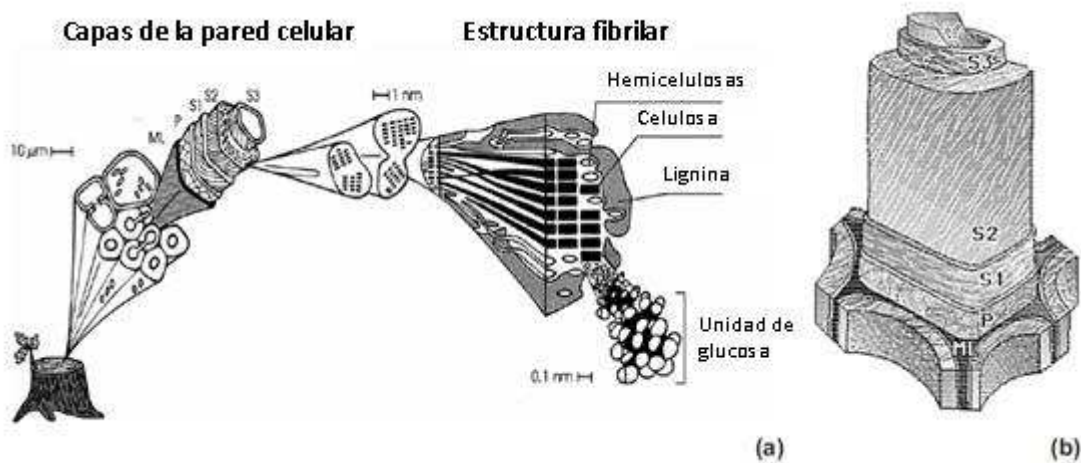


Figura 2.6. (a) Ilustración esquemática de las capas de la pared celular y su composición química. (b) Modelo de la pared celular con la estructura fibrilar de las distintas capas.
ML = lamina media, P = pared primaria, S = pared secundaria (S1, S2, S3). Fuente: (Sixta, 2006).

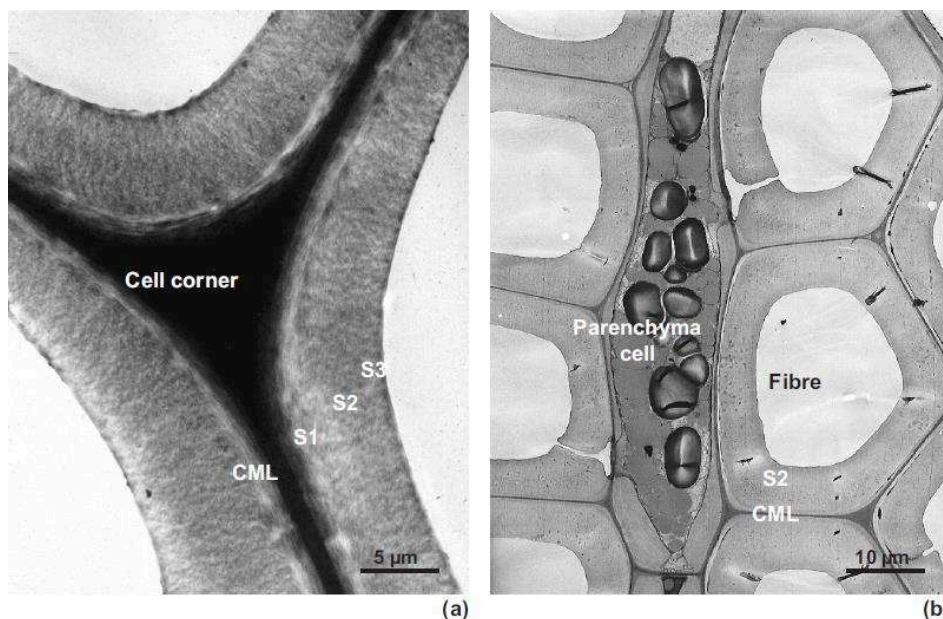


Figura 2.7. Micrografías electrónicas de transmisión de una sección ultrafina de las capas de la pared celular de (a) traqueidas de una softwood (*Picea abies*) y de (b) Fibra de una hardwood y células parenquimáticas (*Betula* spp.) las cuales muestran las distintas capas de la pared: CML = lámina media compuesta, S = pared secundaria (S1, S2, S3). (Sixta, 2006).

La capa común a células adyacentes se llama lámina media (ML) y juega el rol de agente cementante entre las células. La capa siguiente a la ML, la pared primaria (P), contiene material celulósico incrustado en una matriz que contiene pectinas y hemicelulosas. Es una capa fina donde existe un agregado suelto de microfibrilas dispuestas aleatoriamente sobre la superficie exterior y orientadas más o menos transversalmente al eje de la célula sobre la superficie interior. Luego de la pared primaria, se encuentra una pared secundaria rígida. Usualmente posee tres capas diferentes, llamadas S1, S2 y S3. La primera tiene un espesor de 0,12-0,35 μm , la segunda 2-5 μm y la tercera 0,1-0,14 μm , siendo esta última la interfase con el citoplasma en células vivas o con el lumen de la fibra en células muertas. La gruesa capa S2 constituye la mayor parte del material de la pared celular y es la responsable por la mayoría de sus propiedades físicas y mecánicas. Es una región compacta con un alto grado de paralelismo de las microfibrilas.

Las distintas orientaciones de las fibrilas entre las distintas capas producen un efecto de traba mecánica, ocasionando una alta rigidez de todo el conjunto de la célula.

2.1.3.3. La estructura microscópica de la madera de coníferas

2.1.3.3.a. Tipos de células

Cuatro tipos de células pueden identificarse en el tejido leñoso, todas con diferente morfología y funciones:

- Células parenquimáticas en madera viva que contienen citoplasma y son responsables de los caminos metabólicos, transporte de corta distancia y almacenamiento. Estas forman rayos, que son bandas orientadas tanto horizontalmente como axialmente. Estas células usualmente tienen paredes secundarias delgadas.
- Las traqueidas son los elementos celulares axiales que predominan en softwoods y son capaces de realizar dos funciones. Las traqueidas de madera temprana de paredes finas proveen caminos de conducción para el transporte de agua, y las traqueidas de madera tardía de mayor espesor sirven como soporte mecánico. Las traqueidas también se encuentran en algunas hardwoods.

2.1.3.3.b. Elementos funcionales del sistema de conducción

El flujo de líquidos entre células contiguas es posible gracias a una estructura especial presente en la pared secundaria de todos los tipos de células. Los llamados pits son aberturas especiales con una estructura y forma que varía de acuerdo al tipo de células que están conectando, y también de la especie de madera que se trate. Hay 3 tipos de pits:

- Pits simples conectando dos células parenquimáticas: son huecos en las paredes celulares adyacentes, interrumpidas por una membrana en la región de la lámina media compuesta.

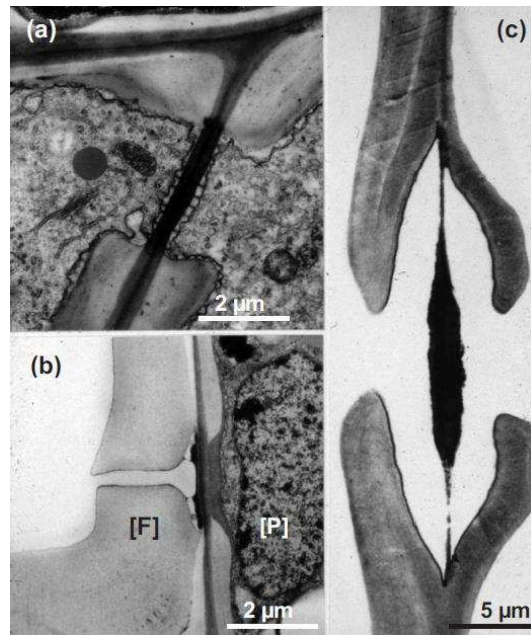


Figura 2.8. Tipos de pits encontrados en hardwoods y softwoods. Micrografías de transmisión electrónica de secciones ultrafinas. (a) Pits simples entre células parenquimáticas en roble (*Quercus robur*). Las membranas están entrelazadas con plasmodesmata. (b) Pit entre una célula parenquimática (P) y una fibra (F) en abedul (*Betula pendula*). Del lado de la célula parenquimática la membrana del pit está cubierta con una capa protectora. (c) Pit entre dos traqueidas en abeto (*Picea abies*) en condición abierta. Un toroide con forma de disco se encuentra en el centro del poro. (Sixta, 2006).

- Pits bordeados que conectan a las traqueidas así como a los vasos y fibras de las latifoliadas: las aberturas en ambas paredes celulares se agrandan hacia la membrana del pit formando una cavidad. La membrana del pit está formada por las paredes celulares primarias de ambas células adyacentes y por la lámina media entre ambas. Es rica en pectinas y reforzada por microfibrilas de celulosa.
- Pits semi bordeados que conectan células parenquimáticas con las traqueidas así como en las células vasculares de las latifoliadas: son una combinación de los pits simples y los pits bordeados. Del lado del parénquima hay un pit simple y del lado vascular hay medio pit bordeado, incluyendo un toroide en el lado de la traqueida.

2.1.3.4. Estructura de la madera de coníferas

En coníferas, las traqueidas son el principal tipo de célula que se encuentra y son responsables por el 90-95% del volumen total (Figura 2.9). Su orientación es mayormente longitudinal. La Tabla 2.7 muestra las dimensiones promedio de las células de *Pinus sylvestris*.

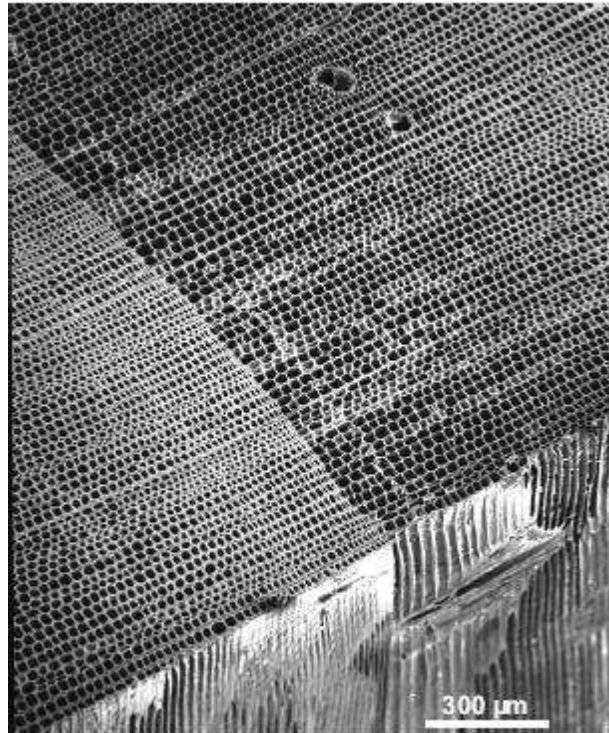


Figura 2.9. Secciones transversales de una softwood (*Picea abies*) mostrando la transición entre madera temprana y tardía dentro de un anillo anual de crecimiento. Micrografía de barrido electrónico (SEM). (Sixta, 2006).

La etapa de crecimiento anual en la que se origina la célula determina su tamaño, espesor de pared y diámetro del lumen. Para madera temprana se encuentran paredes delgadas y lúmenes anchos mientras que para madera tardía ocurre un engrosamiento de la pared resultando en lúmenes angostos.

Las traqueidas también pueden encontrarse orientadas horizontalmente, formando márgenes inferiores y superiores de los rayos en ciertos géneros de *Pinaceae*. Dos tipos de rayos pueden encontrarse: rayos homocelulares que consisten solo de células parenquimáticas o rayos heterocelulares que tienen parénquima y traqueidas.

En algunos géneros de *Pinaceae*, ductos de resina axiales y radiales también pueden encontrarse. Estos ductos están rodeados de células parenquimáticas, que producen y luego descargan la resina al sistema de ductos. Dicho sistema forma en el árbol una red tridimensional en dirección longitudinal y radial.

Tabla 2.7. Dimensiones celulares promedio y porcentaje de células para *Pinus sylvestris*. (Sixta, 2006)

Dimensión celular	
Traqueidas/fibras	
Largo (mm)	1,4 – 3,1 – 4,4
Diámetro (µm)	10 – 30 – 50
Porcentajes de células	
Traqueidas/fibras (%)	93,1
Vasos (%)	0
Parénquima axial (%)	1,4 – 5,8
Rayos (%)	5,5

2.2. Procesos de pulpado químico

2.2.1. Introducción

El pulpado es el proceso por el cual la madera u otros materiales lignocelulósicos son desfibrados y transformados en pulpa. Esto puede lograrse por medios químicos o mecánicos, o por combinación de ambos tratamientos. Las propiedades particulares de la pulpa resultante, que la hacen adecuada para ciertos productos, dependerán de cuál de estas tecnologías se use.

El proceso más usado mundialmente es el proceso químico de pulpado. El pulpado químico involucra reacciones químicas y altas temperaturas (130-170°C) que degradan y disuelven la lignina. Cuando al menos el 90% de la lignina original es removida, las fibras pueden ser separadas sin usar acción mecánica. Como la delignificación no es un proceso selectivo, las hemicelulosas y algo de celulosa son afectadas.

El rendimiento total de fibra está entre un 45 a 55%, dependiendo en la fuente de madera y el proceso de pulpado que se use, para aproximadamente un 90% de delignificación. Cuando se delignifica mas allá de cierto punto se producen pérdidas altas de rendimiento asociadas principalmente a degradación de carbohidratos. Durante la cocción es necesario alcanzar niveles bajos de lignina para lograr el desfibrado posterior, pero no tan bajos de manera de obtener rendimientos aceptables. En un proceso completo de pulpado se obtienen niveles más bajos de lignina como resultado de los procesos posteriores de blanqueo, que se aplican luego del digestor.

Las tecnologías de pulpado químico más importantes son los procesos Kraft, al sulfito y a la soda. El rendimiento de carbohidratos y composición (para un dado contenido residual de lignina) luego del pulpado es una característica individual de cada proceso. La Tabla 2.8 muestra que la celulosa es la que más se preserva en procesos al sulfito mientras que los xilanos son más estables en pulpas Kraft. Para hardwoods, el mayor rendimiento del proceso Kraft respecto a los otros se debe a la alta resistencia de los xilanos frente al álcali. Para softwoods, el mayor rendimiento de las pulpas al sulfito cuando se comparan a las Kraft se debe a una pérdida menor de galactoglucomananos (GGM) en el primer caso.

Como se mostró en el Capítulo 1, el pulpado Kraft representó el 93% de la producción mundial de pulpa química en el año 2011 y más del 68% de todo el material fibroso virgen, mientras que sólo el 2,3% de la pulpa química fue obtenida a través del proceso al sulfito. El

proceso a la soda es principalmente aplicado sobre plantas anuales pero puede ser usado en hardwoods cuando se agrega antraquinona al licor de cocción (0,05% sobre madera).

Tabla 2.8. Rendimiento de los principales componentes de la pulpa luego de pulpado al sulfito y Kraft sobre madera de haya y abeto. (Sixta, 2006).

Constituyentes	Abeto			Haya		
	Madera	Sulfito Acido Mg	Kraft CBC*	Madera	Sulfito Acido Mg	Kraft Convencional
Carbohidratos	70,6	50,9	47,2	73,3	46,6	48,6
Celulosa	42,2	42,0	39,1	42,0	40,4	36,2
Galactoglucomanano	19,0	5,3	3,2			
Glucomanano	2,0	0,4	0,1			
Arabinoglucuronoxilano	9,4	3,6	4,9			
Glucuronoxilano	27,8	5,8	12,3			
Otros carbohidratos				1,5		
Lignina	27,2	1,7	1,6	24,5	1,2	1,3
Extractivos, ceniza	2,2	0,4	0,2	2,2	0,2	0,1
Suma de componentes (Rendimiento total)	100,0	53,0	49,0	100,0	48,0	50,0

* Continuous Batch Cooking

2.2.2. Pulpado Kraft

2.2.2.1. Descripción general

El licor de cocción Kraft (también conocido como licor blanco) es una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. El ion sulfhidrato tiene un rol primordial en el proceso de delignificación, haciéndolo más rápido y más selectivo cuando se lo compara con procesos a la soda. Cuando la lignina es removida, se pueden distinguir tres etapas o fases: delignificación inicial, masiva y residual. En la primera etapa se degrada un 15-20% de la lignina original, principalmente debido a la ruptura de las uniones α -aril y β -aril éter en las unidades fenólicas de la lignina. Al mismo tiempo, la mayor parte de la pérdida de carbohidratos se puede observar en esta fase.

Durante la delignificación masiva se remueve la mayor parte de la lignina, ocurriendo pérdidas menores de carbohidratos. La reacción principal es la ruptura de las uniones β -aril en las unidades no fenólicas. Finalmente, en la fase de delignificación residual, entre un 10 y 15% de la lignina nativa es degradada. Números Kappa de entre 25-30 (cantidad de lignina de 1,8 a 2% en pulpa) son deseables para softwoods y entre 15-20 para hardwoods de manera de alcanzar un alto rendimiento y una alta calidad de la pulpa.

Cuando el proceso de cocción finaliza, se descarga la pulpa y el licor negro a menor presión en un tanque de soplado, logrando la separación de las fibras. El licor negro está formado por el licor blanco residual junto a los componentes degradados de la madera, teniendo una concentración de hidróxido de aproximadamente 0,25 mol/L. A la salida del tanque de soplado

la pulpa se tamiza para remover los nudos, y luego se lava en contracorriente para sacar el licor negro. Luego la pulpa lavada se purifica mecánicamente mediante tamices presurizados.

El licor negro removido es regenerado a licor blanco luego de su tratamiento en la línea de recuperación. Esto consiste en los siguientes pasos:

- Evaporación del licor negro: mediante el uso de evaporadores de múltiple efecto, se eleva el contenido de sólidos a un 80%.
- Se agrega sulfato de sodio al licor negro para compensar las pérdidas de sodio y de sulfuro.
- Incineración del licor negro concentrado: utilizando una caldera tipo Tomlinson el calor generado se usa para la producción de vapor de proceso y energía eléctrica. Esto lleva a la auto suficiencia energética de la planta, o incluso a superávits de energía.
- Caustificación de la escoria resultante en la caldera de recuperación: se disuelve en agua la escoria inorgánica resultante, que contiene principalmente carbonato de sodio y sulfuro de sodio, para dar el llamado licor verde el cual, luego de ser clarificado, es sometido a una reacción caustificante donde el carbonato de sodio se convierte en hidróxido de sodio por un tratamiento con hidróxido de calcio (cal apagada) de acuerdo a la siguiente ecuación (2.1):



- Luego de que el carbonato de calcio es precipitado y separado del licor, el licor blanco que resulta está listo para reutilizarse en la cocción.
- Calcinación de la cal: para cerrar el ciclo, se quema la cal en un horno rotatorio para dar óxido de calcio, el cual es luego apagado para formar hidróxido de calcio (ecuaciones 2.2 y 2.3).



Se agrega carbonato de calcio de compensación al horno rotativo para compensar las pérdidas de hidróxido de calcio.

2.2.2.2. Definiciones

Los reactivos presentes en el licor de cocción son el hidróxido de sodio (NaOH) y el sulfuro de sodio (SNa₂). Cantidades menores de especies que contienen sulfuro y carbonatos también pueden ser encontradas como consecuencia de una caustificación parcial en el proceso de recuperación de químicos. La carga de cada uno de estos reactivos puede ser expresada como:

Álcali activo (AA): NaOH + SNa₂ expresado como (Na₂O o NaOH kg / kg madera seca)

Álcali efectivo (EA): NaOH + ½ SNa₂ expresado como Na₂O o NaOH.

Sulfidez (S): SNa₂ / AA.

2.2.2.3. La etapa de impregnación

En el proceso de pulpado químico los reactivos de cocción deben estar adecuadamente distribuidos dentro del sistema de poros de la astilla en el inicio de la etapa de delignificación (150-170°C) de manera de producir una pulpa homogénea de alta calidad. Cada fibra de una astilla de madera debería estar sujeta al mismo tratamiento químico, sin dejar zonas sin reaccionar.

La calidad de la impregnación conduce a la homogeneidad del tratamiento químico el cual, a su vez, tiene impacto en la cantidad de rechazos y en la calidad final del producto.

El procedimiento clave para lograr una distribución adecuada de los químicos de cocción previamente a las reacciones de pulpado es denominado como “etapa de impregnación” realizada normalmente a 100-130°C. La impregnación de la madera se trata del transporte de líquido y químicos dentro de la estructura porosa de la misma, el cual se lleva a cabo por dos mecanismos principales, a saber: (a) penetración en los capilares y, (b) difusión a través de las paredes celulares, membranas de los pits e interfases. La impregnación de la madera está influenciada por propiedades tales como especie de madera, tamaño de la astilla, contenido de humedad, contenido de aire y la estructura capilar así como también de propiedades del líquido como pH, concentración de químicos, tensión superficial, viscosidad, temperatura y presión.

Lograr el mismo nivel de acción química y térmica para todas las fibras de la madera en la etapa de la delignificación no es tarea fácil. La no uniformidad del pulpado puede observarse a través de aspectos como la proporción de material no desfibrado (rechazos) en la pulpa final, madera oscurecida en el centro de la astilla, menor rendimiento, menor blanqueabilidad y propiedades papeleras menores.

Existe variabilidad no solo entre astillas sino también entre partes de una misma astilla. Algunos factores responsables por la variabilidad inter-astilla son la madera de reacción (madera de compresión o tracción), presencia de nudos y diferencias en la densidad o porosidad entre astillas (Gustafson y col., 1989). La variabilidad intra-astilla se debe a la estructura microscópica de la madera. La pared media por ejemplo es una zona con alto contenido de lignina, mientras que las paredes celulares están mayormente compuestas de celulosa y hemicelulosas. Esta diferente composición le otorga a cada zona de la astilla diferentes propiedades de reactividad y permeabilidad que terminan afectando el nivel de impregnación.

En digestores discontinuos, la no uniformidad de la pulpa obtenida puede relacionarse a variabilidad inter- o intra-bachada. Las principales fuentes de variabilidad inter-bachada son variaciones en las cargas de químicos y errores en la determinación de la humedad de las astillas (Gustafson y col., 1989). Las principales causas de variaciones intra-bachada son las condiciones no uniformes dentro del reactor, dadas por perfiles de temperatura y canalización del flujo de licor. Técnicamente, estas variaciones pueden reducirse con mejor control sobre la operación del proceso y el uso de materia prima más homogénea.

Varios autores han demostrado la influencia de las dimensiones de la astilla en la no uniformidad de pulpas (Hatton y Keays, 1973; Akhtaruzzaman y Virkola, 1979; Gustafson y col., 1989; Gullichsen y col., 1992; Gullichsen y col., 1995). Malkov y col. (2003) por medio de microscopía FTIR encontraron perfiles de delignificación marcados hacia el final de la digestión, que fueron relacionados en gran parte a diferencias en el nivel de impregnación.

El álcali es consumido cuando ingresa a la astilla. Si el pH es menor a 12,5, la velocidad de delignificación se reduce notablemente. Si hacia el final de la digestión no se alcanza el punto

de liberación de fibra en el centro de la astilla, se separarán fragmentos de astillas no desintegrados durante la etapa siguiente de clasificación, aumentando los rechazos (Akhtaruzzaman y Virkola, 1979).

Gullichsen y col. (1992) demostraron, para pulpado Kraft de pino, que incluso bajo condiciones ideales de laboratorio se obtiene una pulpa no uniforme cuando el espesor de astilla es mayor a 2 mm. Una delignificación no uniforme resulta en un menor rendimiento de pulpado y menor resistencia de la pulpa cuando se la compara con un pulpado con impregnación uniforme.

2.3. Referencias

- Akhtatuzaman, A.; Virkola, N. (1979). Influence of chip dimension in Kraft pulping. *Paperi ja Puu*, 61: 578-560.
- 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.
- 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.; Keays, 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.
- 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.
- Sixta, H. (2006). *Handbook of pulp*, Capítulos 2 y 4. Sixta H. (ed.), Wiley-VCH.

Capítulo 3: Reacciones

3. Reacciones

En este capítulo se presentan todas las reacciones químicas de interés que ocurren durante la impregnación de madera: neutralización de grupos ácidos, hidrólisis de ésteres y lactonas, deacetilación, consumos reversibles de álcali y degradación de carbohidratos. Luego estas reacciones son caracterizadas a través de su cinética correspondiente, las cuales serán muy útiles para la etapa de modelado de esta tesis.

3.1. Grupos ácidos

3.1.1. Introducción

Existen varios tipos de grupos presentes en la madera que en un medio alcalino pueden ser ionizados: grupos carboxílicos, hidroxilos fenólicos y grupos alcohólicos y hemiacetálicos. Uno de los más importantes son los grupos carboxílicos, que provienen principalmente de los ácidos 4-O-metilglucurónicos unidos a las cadenas de xilano.

Como se describió en el Capítulo 2, el contenido promedio de xilanos para softwoods es del 10%, donde puede encontrarse un grupo ácido glucurónico cada diez unidades de xilosa.

Buchert y col. (1995) y Sjöström (1989) indicaron que parte de los grupos ácidos están localizados principalmente alrededor de regiones de la pared celular, donde la difusión de iones se encuentra impedida o donde los grupos ácidos se encuentran bloqueados al intercambio iónico debido a que están presentes como ésteres o lactonas.

La presencia de estos grupos es relevante para el análisis del proceso de impregnación porque cuando están bajo forma de éster o lactona su hidrólisis implica un consumo de álcali que debe ser considerado. La Tabla 3.1 presenta los posibles estados de los grupos ácidos y cómo se comportan durante la impregnación alcalina.

Por otro lado, su contribución al balance iónico total también debe ser considerada. La presencia de grupos ácidos y cualquier otra especie aniónica fija a la madera (como los hidroxilos fenólicos) hacen que la concentración de iones móviles sea diferente a ambos lados de la interfase licor-madera, resultando en el llamado efecto Donnan. Estas son las razones por las cuales fue determinado el contenido de grupos ácidos en la madera cruda y después de un tratamiento alcalino, que preserve las hemicelulosas.

Tabla 3.1. Grupos ácidos en impregnación alcalina

Posible estado de los grupos ácidos	Reacción durante impregnación alcalina
Grupos ácidos ionizados (COO ⁻ Na ⁺).	Sin reacción
Ácidos libres (-COOH)	Neutralización: reacción ácido base instantánea
Ésteres	Hidrólisis (cinética similar a deacetilación)

La determinación de grupos ácidos puede ser realizada usando el método propuesto por Katz y col. (1984). El método consiste en convertir los grupos ácidos a su forma ácida seguido de una titulación conductimétrica con NaOH en presencia de NaCl 0,001 M. El punto de intersección entre la meseta de intercambio y la línea ascendente que corresponde al exceso de álcali es el punto de equivalencia de la titulación.

Lloyd y Horne (1993) propusieron el uso de NaHCO_3 en lugar de NaOH para evitar la cuantificación de los grupos fenólicos de la lignina como grupos ácidos. Si se usa NaOH como agente de titulación (método de Katz y col.), la solución alcanza un pH mayor cuando la reacción se encuentra cerca de su punto de equivalencia. A este pH, los grupos fenólicos están parcialmente ionizados y consecuentemente son cuantificados parcialmente junto a los grupos ácidos.

3.1.2. Materiales y métodos

3.1.2.1. Materia prima

La determinación de grupos ácidos en madera de pino fue realizada sobre tres muestras: madera sin tratar y madera tratada durante 15 y 30 minutos. Con este procedimiento es posible determinar grupos ácidos ionizados y grupos ácidos totales (los ionizados más aquellos que pueden llegar a ser ionizados y se encuentran como ésteres o lactonas).

La madera de pino fue primeramente molida en un molino Wiley hasta pasar por un tamiz malla 40. Luego de esto, la madera molida fue clasificada usando una cascada de tamices. La fracción retenida en el tamiz de malla 60 fue seleccionada para las experiencias.

3.1.2.2. Tratamiento alcalino

Para prevenir la disolución de polisacáridos solubles en agua como las hemicelulosas (que contienen grupos ácidos), se utilizó una solución alcalina al 80% v/v de etanol en agua de la misma manera que fue presentada por Sjöström y col. (1965). Esta solución alcohólica con un pH de 12,5 fue termostatazada en un reactor a 45°C . Después de esto, una muestra pesada de madera molida fue agregada a un reactor cerrado donde se aplicó agitación y una purga continua con N_2 . Cuando se alcanzó el tiempo del tratamiento, la solución se neutralizó con un volumen conocido de HCl 1 M, y luego la muestra de madera se filtró, se lavó con 500 ml de H_2O y se pesó. Este procedimiento se resume en la Figura 3.1. Las muestras tratadas y sin tratar de madera molida se sometieron a una titulación conductimétrica, como se explica en la siguiente sección.

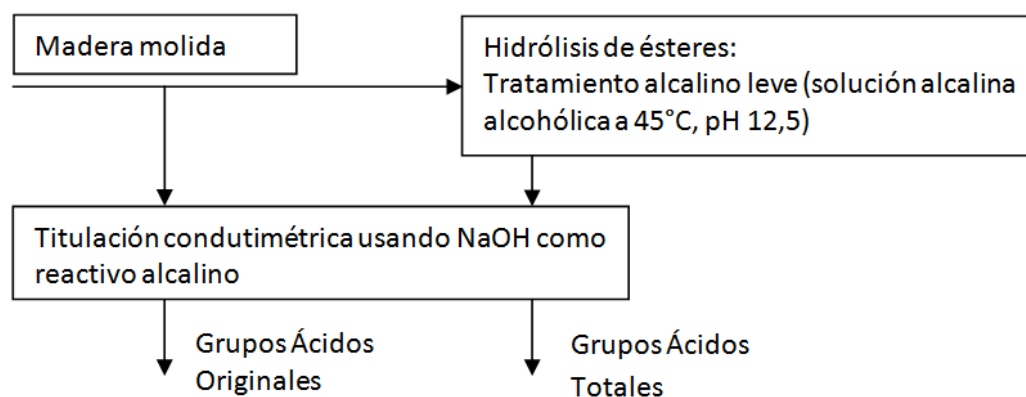


Figura 3.1. Resumen del procedimiento seguido en la determinación de grupos ácidos.

3.1.2.3. Cuantificación de grupos ácidos mediante titulación conductométrica

Se pesaron muestras de aproximadamente 3 g de madera molida secada al aire. Cada muestra fue tratada dos veces con HCl 0,1 M durante 45 minutos cada vez. El objetivo de este procedimiento es la transformación de los grupos ácidos a su forma ácida (Figura 3.2.a):

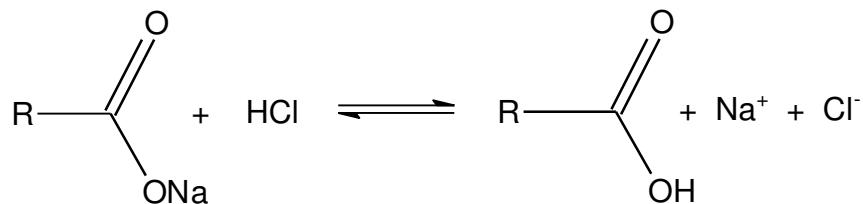


Figura 3.2.a. Reacción de intercambio iónico de grupos carboxílicos.

Después de esto, las muestras fueron lavadas con agua deionizada hasta ausencia total de iones Cl^- (hasta conductividad menor a $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y luego filtradas. Luego la madera fue colocada en un recipiente cerrado conteniendo 450 ml de NaCl 0,001 M en agua deionizada (conductividad aproximada de $110 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Cuando la muestra es agregada, la conductividad de la solución aumenta debido al intercambio iónico entre una parte de los iones H^+ presentes en los grupos carboxílicos y los iones Na^+ (Figura 3.2). Este efecto es detectado debido a la mayor conductividad de los iones H^+ respecto a los Na^+ .

La titulación conductométrica fue realizada mediante el agregado de NaOH 0,1 M con agitación magnética continua de la suspensión en un recipiente cerrado con purga de N_2 gaseoso (Figura 3.3). Usando una microbureta, se agregaron 0,2 ml de NaOH cada 5 minutos de manera que pueda establecerse el equilibrio entre mediciones de conductividad, para las cuales fue usado un conductímetro marca WTW inoLab Cond 730. El instrumento también permitió la medición simultánea de la temperatura. Las mediciones se realizaron por duplicado.

La reacción que ocurre durante la titulación es:

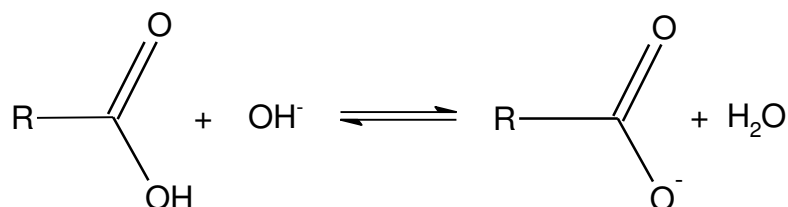


Figura 3.2.b. Neutralización de un grupo ácido.

Una vez que finalizó la titulación, la muestra fue filtrada usando un filtro de vidrio poroso N°2. Por último se determinó su peso seco.

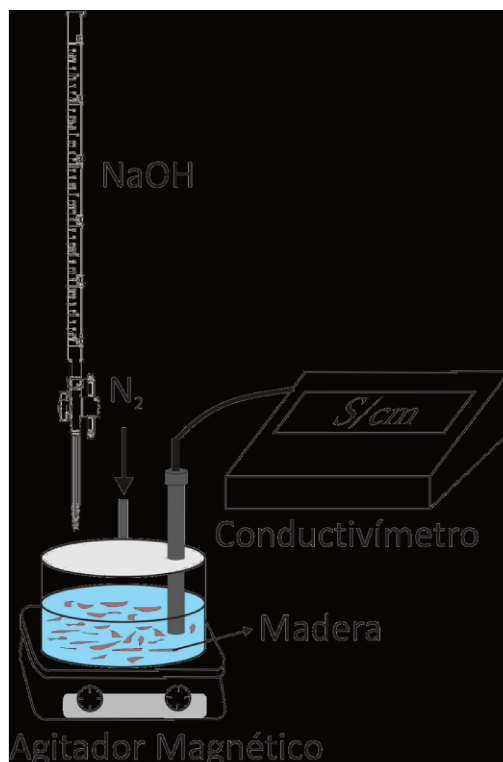


Figura 3.3. Dispositivo empleado en la titulación conductométrica.

Para calcular el punto de equivalencia, la conductividad medida fue graficada como una función del volumen agregado de NaOH. La Figura 3.4 muestra la curva de titulación para el caso de una muestra de madera cruda. El resto de las curvas pueden ser encontradas en el Apéndice A.3.1. El punto de equivalencia corresponde al punto de intersección entre la línea horizontal y la línea ascendente.

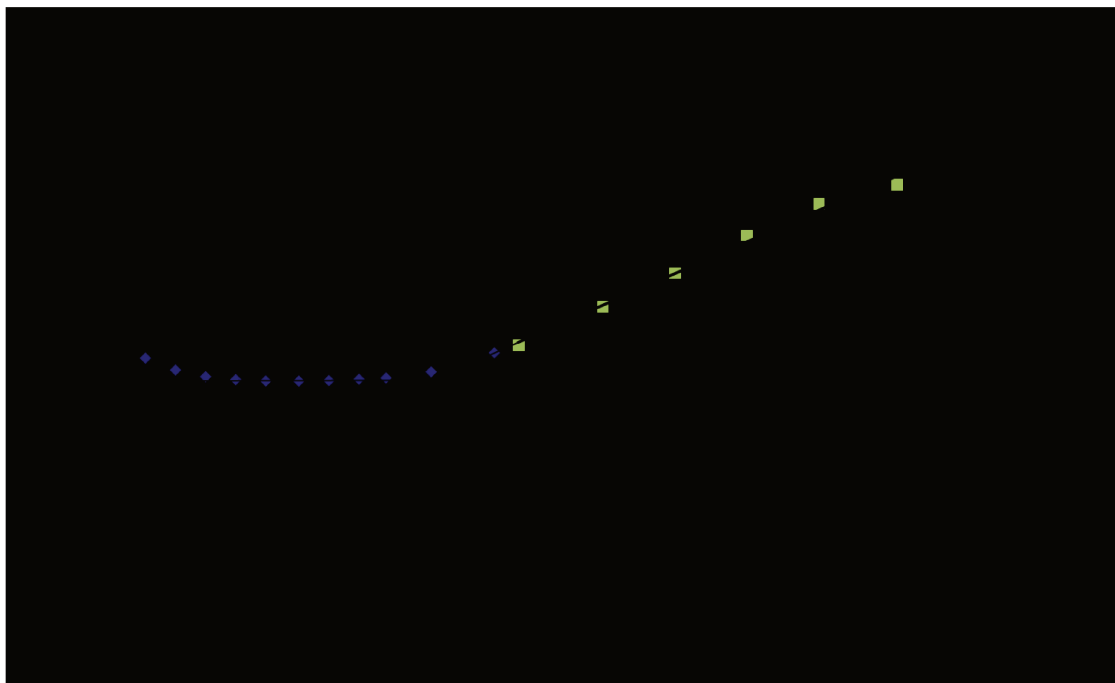


Figura 3.4. Curva de titulación conductométrica para una muestra de madera sin tratar.

El contenido de grupos ácidos (AG) es calculado de la siguiente manera:

$$AG \text{ (meq/kg)} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{W_{\text{muestra}}} \quad (3.1)$$

Donde:

V_{NaOH} = volumen de NaOH en el punto de equivalencia (ml)

C_{NaOH} = concentración de la solución de NaOH (0,1 M)

W_{muestra} = peso de la muestra de madera (Kg)

3.1.3. Resultados

La Tabla 3.2 muestra el contenido de grupos ácidos para madera cruda y madera tratada con álcali.

Muestra	Contenido AG (meq/kg madera seca)
Madera cruda	71,0
Tratamiento 15 minutos	161,5
Tratamiento 30 minutos	163,2

El contenido de grupos ácidos en madera sin tratar corresponde a aquellos ácidos que están originalmente accesibles y presentes en forma ionizada. Por medio del tratamiento alcalino, bajo condiciones para las cuales la pérdida de hemicelulosas es mínima, la capacidad de intercambio iónico se incrementa considerablemente hasta un nivel que puede ser relacionado al contenido total de grupos ácidos.

Como consecuencia, los valores que serán adoptados para el modelado posterior del fenómeno de impregnación son:

Grupos ácidos ionizados: 71,0 meq/kg madera seca

Grupos ácidos totales: 163,2 meq/kg madera seca

Grupos ácidos presentes como ésteres o lactonas: $163,2 - 71,0 = 92,2$

Si se comparan el contenido de grupos ácidos “reactivos” y el contenido de grupos acetilos (1,45%, como se mostrará en este capítulo, Sección 3.3), puede concluirse que estos grupos ácidos implican un consumo de álcali de un 27% adicional al consumo de la reacción de deacetilación (ver Tabla 3.3).

Grupos ácidos reactivos	Grupos acetilos (1,45 % peso)	Relación Grupos ácidos reactivos/Grupos acetilos
92,2 meq/kg	338 meq/kg	0,27

Finalmente, debe notarse que el uso de NaOH en las titulaciones lleva a la determinación del contenido total de grupos ácidos más una pequeña fracción de grupos hidroxilos fenólicos asociados a la lignina, debido a que hacia el final de la titulación el pH llega a un valor cercano a 11, ocasionando una disociación parcial de los hidroxilos fenólicos (ver Sección 3.2). Este error será tenido en cuenta al momento del modelado del proceso.

3.2. Consumos reversibles de álcali

3.2.1. Introducción

Los grupos funcionales ácidos asociados con la matriz sólida de la madera se clasifican en las siguientes categorías:

- Grupos ácidos carboxílicos (discutidos en la sección anterior) con un valor de pK de aproximadamente 4,5. Estos grupos se encuentran presentes en las unidades de ácido 4-O-metilglucurónico de los xilanos. Como se mencionó anteriormente, una parte de estos grupos existen en forma esterificada en madera sin saponificar. El consumo de álcali generado por estos grupos ácidos no es reversible.
- Grupos hidroxilos fenólicos con un valor aproximado de pK de 10,2 asociados al componente lignina.
- Grupos hidroxilos débilmente ácidos presentes en polisacáridos. Fue demostrado por Neale (1930) que, en soluciones fuertemente alcalinas, las unidades de glucosa en la celulosa se comportan como ácidos débiles con un pK aproximado de 13,7.

Considerando condiciones alcalinas usuales de impregnación Kraft, es claro que una parte importante de los grupos hidroxilos fenólicos estarán en forma ionizada. Este consumo puede considerarse reversible debido al hecho que cuando la pulpa es lavada luego de dejar el digestor, el pH baja a niveles en los que los grupos hidroxilos fenólicos y los grupos débilmente ácidos se transforman a sus formas no ionizadas, con la consecuente liberación de álcali al medio. Sin embargo, para fines del modelado de la impregnación, estos grupos ácidos constituyen un consumo neto que debe ser tenido en cuenta debido a que no se produce ningún lavado.

Por otro lado, el consumo de álcali debido a los grupos hidroxilos fenólicos no puede ser ignorado y además es reversible. Para este propósito, el contenido de grupos hidroxilos fenólicos fue determinado siguiendo el procedimiento descrito en la siguiente sección.

Para el caso de grupos hidroxilos asociados a los polisacáridos, Pu y Sarkanen (1991) calcularon la constante de disociación ácida y su relación con la temperatura en madera de abeto falso (Hemlock en inglés). El valor encontrado para temperatura ambiente fue de $0,93 \times 10^{-14}$, el cual disminuye con el aumento de la temperatura. Para una condición típica de impregnación (100°C), puede estimarse un valor de $4,66 \times 10^{-17}$. Debido al bajo valor que toma esta constante a altas temperaturas junto al hecho de que bajo las condiciones de impregnación usadas en esta tesis puede esperarse dentro de una astilla una concentración máxima de álcali de 0,7 mol/L (pH = 13,84), se concluye que el fenómeno de disociación de grupos hidroxilos puede ser no tenido en cuenta. El valor propuesto como límite de 0,7 mol/L viene de la observación de los perfiles experimentales de impregnación que se obtuvieron, y que son presentados más adelante en el Capítulo 5. En estas experiencias, para la concentración más alta de álcali usada (1,55 mol/L), la concentración máxima de álcali resultante dentro de la astilla resultó ser de 0,7 mol/L.

3.2.2. Determinación de grupos hidroxilos fenólicos.

Cuando la madera es equilibrada con una solución acuosa a pH 12 o mayor, esencialmente todos los grupos carboxílicos y los hidroxilos fenólicos se encuentran bajo sus formas aniónicas. Además, una pequeña fracción de los grupos hidroxilos de polisacáridos se ioniza. Se aplicó aquí el método propuesto por Pu y Sarkanen (1989) que está basado en titulaciones para estimar la

cantidad de funcionalidades de hidroxilos fenólicos asociadas a madera ligeramente saponificada.

Las muestras de madera se trataron primeramente con NaOH para remover los grupos acetilos presentes y para saponificar los grupos ésteres. La muestra saponificada se lavó a continuación con agua para bajar el pH de la solución a 8,5, llevando a los grupos fenolatos a su forma no ionizada. Mediante la medición del incremento en grupos ionizados al incrementar el pH a 12-12,5, se obtiene un estimado del contenido de grupos hidroxilos fenólicos. El método requiere que los efectos del equilibrio Donnan sean minimizados, esto se logra mediante la adición de cloruro de sodio al sistema. Además los datos obtenidos deben ser corregidos por los efectos causados por la disociación parcial de los grupos hidroxilos de los carbohidratos. Puede demostrarse que la cantidad de estos grupos (X) es aproximadamente una función lineal de la concentración de iones hidroxilos presente. Si la muestra de madera contiene C meq/g de grupos hidroxilos accesibles y una parte α de ellos esta ionizada:

$$X \text{ (meq/g)} = \alpha \cdot C = \frac{K}{K_w} \cdot (1-\alpha) \cdot C \cdot [\text{OH}^-] \quad (3.2)$$

Donde K y K_w son las constantes de disociación de los grupos hidroxilos de los carbohidratos y el producto iónico del agua, respectivamente. Como $\alpha \ll 1$, $1-\alpha$ se aproxima a 1, y

$$X \approx \frac{K}{K_w} \cdot C \cdot [\text{OH}^-] \quad (3.3)$$

En consecuencia, considerando (3.3), la contribución de los grupos hidroxilos ionizados puede ser eliminada por simple extrapolación a cero de la concentración de hidroxilos de los valores de la cantidad de grupos ácidos ionizados (grupos ácidos + fenólicos libres + otros) determinados experimentalmente.

3.2.2.1. Metodología

Se cortaron láminas de 50 μm de espesor de madera de *Pinus sylvestris*, utilizando un micrótopo. Un conjunto de láminas de aproximadamente 1,5 g se pesaron y se sometieron a saponificación. Para este propósito, la madera se colocó en un erlenmeyer durante 8 horas con un exceso de NaOH 1,55 M a temperatura ambiente. Después de esto, se agregó continuamente agua hasta que el pH cayó a 8,5. Por último la madera se separó por filtración. La madera húmeda obtenida se pesó y luego se colocó en un erlenmeyer junto a una cantidad conocida de solución de NaOH 0,03 o 0,06 N (aproximadamente unos 250 g). Las soluciones también contenían cantidades de soluciones de NaCl 0,47 y 0,44 N, respectivamente, de manera de cancelar el efecto Donnan (obteniendo una fuerza iónica de 0,5 N). El erlenmeyer se tapó y se dejó equilibrar durante 3 horas (Figuras 3.5 y 3.6). Cuando el tiempo necesario para el equilibrio se completó, se tomó una alícuota de 130 g de sobrenadante, se pesó y luego se tituló con HCl 0,1 N usando fenolftaleína como indicador. La madera y la solución restante también se titularon con el mismo ácido en forma separada. Las experiencias se realizaron por duplicado.



Figura 3.5. Láminas de madera en contacto con una solución de NaOH.

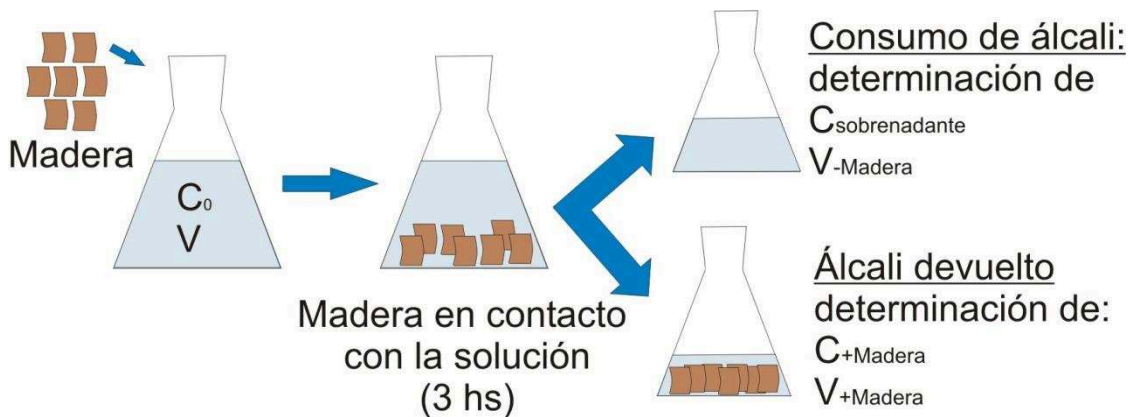


Figura 3.6. Esquema del método de determinación de hidroxilos fenólicos libres.

La cantidad de grupos ionizados en cada experiencia de equilibrado (láminas en contacto con la solución) se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Grupos ácidos ionizados (meq/g)} = \frac{(C_0 - C_{\text{sobrenadante}}) \cdot V}{w} \quad (3.4)$$

Donde w es el peso de madera seca (en inglés "Oven Dry" o OD), C_0 y V son la concentración y el volumen de la solución de NaOH usados para alcanzar el equilibrio, respectivamente; $C_{\text{sobrenadante}}$ es la concentración de la solución sobrenadante después de alcanzar el equilibrio determinada por titulación con HCl 0,1 N:

$$C_{\text{sobrenadante}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{-madera}}} \quad (3.5)$$

Finalmente se titula la solución junto a la madera para verificar cuanto del álcali tomado por la madera es devuelto al medio. Los grupos ácidos ionizados se obtienen como la diferencia entre la concentración de la solución sobrenadante y la concentración de la solución que contiene la madera.

$$\text{Grupos ácidos devueltos (meq/g)} = \frac{(C_{\text{sobrenadante}} - C_{\text{+madera}}) \cdot V_{\text{+madera}}}{w} \quad (3.6)$$

Donde $V_{+madera}$ y $C_{+madera}$ son el volumen y la concentración de la solución conteniendo la madera, respectivamente, determinados por titulación con HCl 0,1 N:

$$C_{+madera} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{+madera}} \quad (3.7)$$

3.2.2.2. Resultados

El contenido de grupos hidroxilo fenólicos libres para madera de *Pinus sylvestris* puede ser leído de la Figura 3.7: cuando se extrapola a $C_{NaOH} \rightarrow 0$ (que es hacer $x = 0$ en la aproximación lineal) su valor es 0,228 meq/g. Este resultado concuerda con los valores para grupos hidroxilos fenólicos determinados por aminólisis de madera de pino por Gellerstedt y col. (1984).

Comparando el contenido de hidroxilos fenólicos con el de grupos ácidos originales reactivos (0,092 meq/g) resulta que el consumo de álcali debido a los hidroxilos fenólicos es más que relevante.

El consumo reversible total (o álcali “devuelto”) determinado como la diferencia entre la solución con y sin madera es casi el mismo que el determinado con la diferencia entre la solución inicial y el sobrenadante (consumo de álcali). Esto quiere decir que lo que la madera consume de álcali por estas reacciones es completamente devuelto cuando el pH baja a 8,5.

La Tabla A.3.2 en el apéndice contiene un resumen de las concentraciones de soluciones, volúmenes gastados y cálculos realizados.

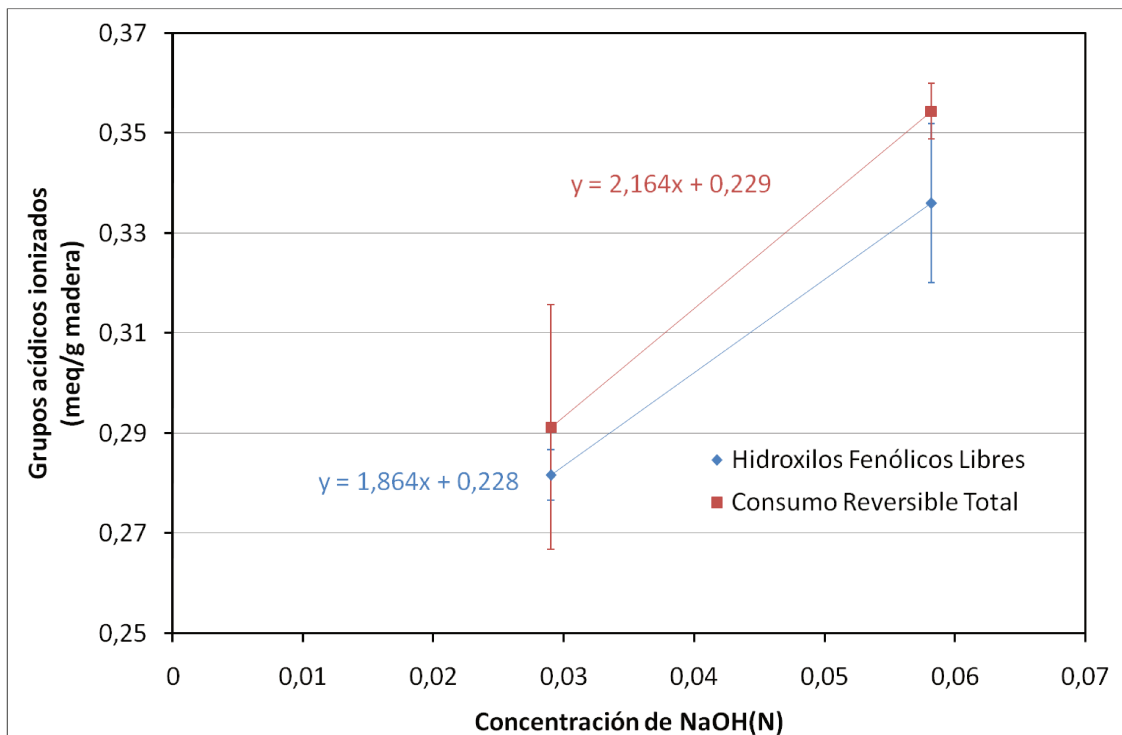


Figura 3.7. Grupos ácidos ionizados por la acción de NaOH en madera saponificada de *Pinus sylvestris*, expresados como una función de la concentración de iones hidróxido de la solución exterior en equilibrio.

3.3. Grupos Acetilos

3.3.1. Introducción

Como muchas otras maderas, la de *Pinus sylvestris* contiene hemicelulosas acetiladas. La remoción de los grupos acetilos de los O-acetil-galactoglucomananos tiene un fuerte efecto sobre las características físicas del polímero y sobre la estructura de la pared celular.

La Figura 3.8 muestra un diagrama representando la hidrólisis alcalina de un grupo acetilo de un glucomanano.

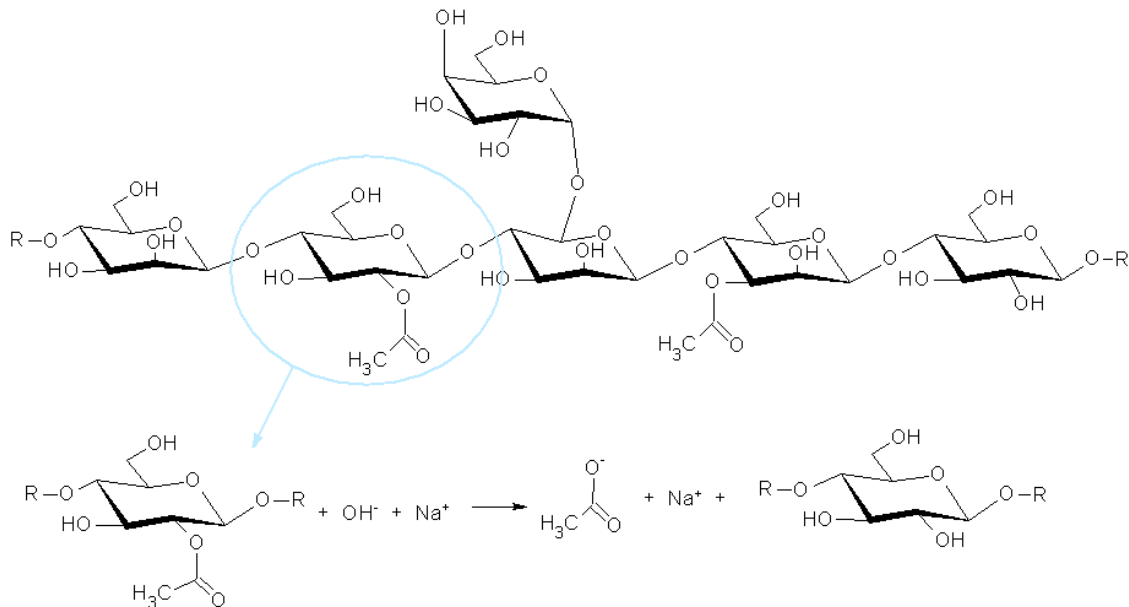


Figura 3.8. Hidrólisis alcalina de grupos acetilos de un glucomanano.

Sumi y col. (1964) sugirieron que la accesibilidad relativamente baja de la madera encontrada en abedul podía ser atribuida a enlaces puente de hidrógeno fuertes entre grupos acetilo y grupos hidroxilo de los alrededores.

La accesibilidad de la pared celular se incrementa notablemente debido a la deacetilación, no solamente en coníferas (Sjöstrom y Haglund, 1961; Sjöstrom y col., 1965) sino también en latifoliadas (Sumi y col., 1964). Estas observaciones pueden explicar la relación encontrada por Zanuttini y col. (1999) entre el nivel de deacetilación y el hinchamiento (*swelling* en inglés) de madera molida medida a través del valor de retención de agua (WRV = Water Retention Value) luego de un tratamiento alcalino.

La deacetilación es una de las reacciones químicas más importantes que tienen lugar durante las etapas iniciales de cualquier proceso de pulpado alcalino o quimimecánico. Es particularmente importante durante la etapa de impregnación, en la cual esta reacción puede ser la responsable de una gran parte del consumo de álcali. Por esta razón es de gran interés conocer la velocidad de reacción en la impregnación, es decir, la cinética de la reacción. Esto permitirá considerar el consumo de álcali debido a la deacetilación durante el proceso difusivo hacia el interior de la madera en un modelado teórico de la etapa de impregnación.

En esta sección se desarrolla una expresión para la velocidad de la reacción de deacetilación y se determinan los parámetros cinéticos. Las experiencias incluyen varios tratamientos de láminas de madera bajo diferentes condiciones, seguidos por una determinación del contenido de grupos acetilo. Fueron usadas temperaturas entre 50-130°C.

3.3.2. Materiales y métodos

Para minimizar las resistencias a la transferencia de masa y energía dentro de la madera y en la solución exterior, se usaron láminas de madera de 350 μm de espesor. Dichas láminas se obtuvieron utilizando un micrótopo.

La madera molida podría parecer ser más conveniente (como alternativa) para reducir las mencionadas resistencias. Sin embargo, como se explica luego en el Capítulo 4, la capacidad de transporte de iones de la madera (ECCSA) se mide utilizando láminas, y en consecuencia no es necesario realizar experiencias por separado cuando las mismas láminas de madera pueden ser usadas en ambas experiencias de determinación de la cinética de deacetilación y de ECCSA.

El estudio cinético en láminas de madera está basado en las siguientes hipótesis:

- La temperatura y la concentración de los iones dentro de la madera y en la solución líquida exterior son iguales. Esto implica una difusión muy rápida dentro de la misma lámina y desde el seno del líquido a la superficie de la lámina. Este último fenómeno se incrementa utilizando agitación continua del medio líquido.
- La concentración de los productos de reacción dentro de la madera pueden considerarse nula debido a la rápida difusión de estos productos hacia el exterior. En principio, la concentración de productos no afecta el curso de la reacción porque la deacetilación puede considerarse como una reacción irreversible. Sin embargo su presencia tiene impacto en la fuerza iónica, que es un aspecto que debe considerarse.
- No existen efectos de absorción superficial de hidróxido de sodio.

3.3.2.1. Materia prima

A partir de discos de madera de *Pinus sylvestris* seca al aire, se obtuvieron cubos de 3,5 cm de lado con una sierra de carpintería. Después, los cubos se impregnaron con agua destilada conteniendo 0,55 ppm CuSO_4 mediante la aplicación de ciclos de vacío (-720 mmHg) y liberación posterior. Después de 5 o 6 ciclos, los cubos perdieron su flotabilidad (ver Figura 3.9). La pérdida de flotabilidad se consideró como un indicador de una impregnación suficiente. Finalmente los cubos fueron almacenados a -15°C , para posteriormente proceder al corte de láminas de 50 μm al momento de las experiencias.

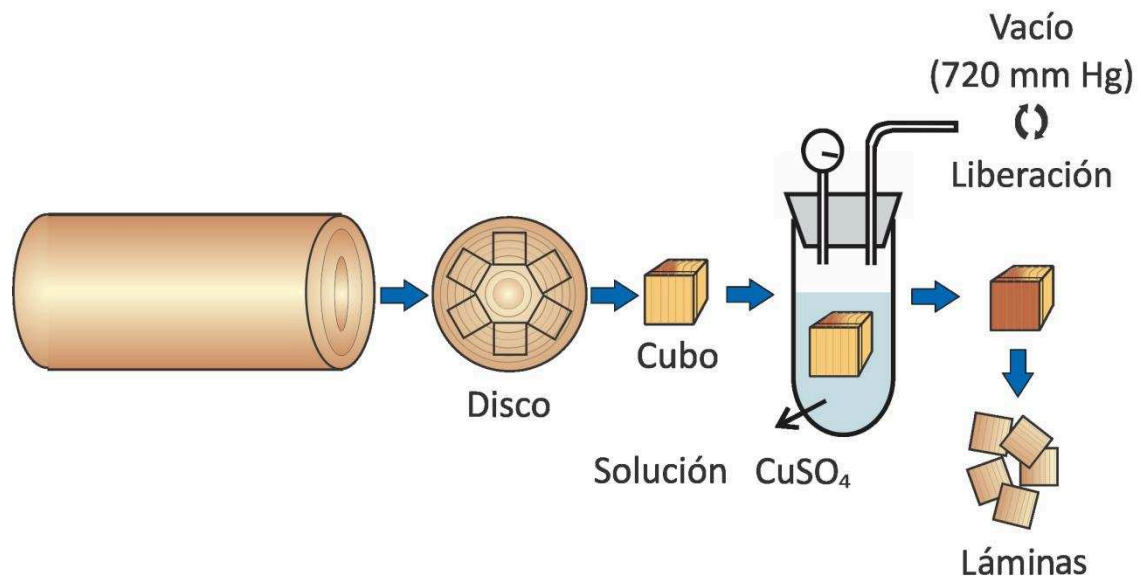


Figura 3.9. Esquema que representa el procedimiento para la obtención de láminas.

La adición de 0,55 ppm CuSO₄ se hizo con fines de conservación durante el almacenamiento.

3.3.2.2. Tratamientos: condiciones

La Tabla 3.4 muestra las condiciones de los tratamientos realizados para determinar la cinética de deacetilación.

Tabla 3.4. Condiciones experimentales para la determinación de la cinética de deacetilación. La sulfidez fue de 25% en todos los casos.

Temperatura (°C)	50-70-90	110-130
Tiempo (min)	5-10-20-40	10-20-40
NaOH (mol/L)	0,01-0,1-1-1,55*	0,1
* sólo a 90°C		

Debe tenerse en cuenta que para temperaturas superiores a 100°C se requirió operación a presión.

Para mantener las láminas separadas unas de otras durante el tratamiento, se usaron cestos de malla de acero inoxidable con cinco compartimientos.

3.3.2.2.a. Tratamientos a temperaturas inferiores a 100°C

Usando un baño de agua, se termostataron 2 L de solución. La concentración de la solución y la temperatura de trabajo de cada tratamiento se seleccionaron como se indica en la Tabla 3.4. Cuatro cestas, que contienen 5 láminas cada una, se sumergieron en la solución. Después de 5 minutos de tratamiento, una cesta se retiró del reactor, mientras que el resto se mantuvo sumergido. Lo mismo se repitió a los 10, 20 y 40 minutos. La concentración de la solución puede ser considerada como constante debido a la alta relación líquido/madera. Luego de retirados del reactor las láminas se lavaron inmediatamente con agua destilada fría y se sumergieron en una solución de NaCl 0,1 N durante al menos 8 horas como una etapa de preparación para las mediciones de ECCSA (descrito en el Capítulo 4). Después de estas mediciones, las láminas se secaron al aire y se almacenaron para la determinación de contenido de acetilos y azúcares.

La Figura 3.10 muestra un esquema del reactor que se utilizó en los experimentos. El uso de una atmósfera de N₂ impide la carbonatación de la solución de NaOH por el CO₂ presente en el aire.

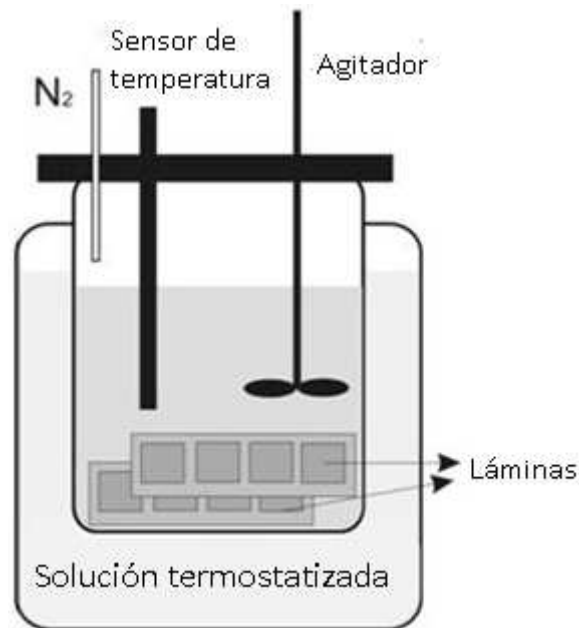


Figura 3.10. Esquema del reactor utilizado para el tratamiento de las láminas.

3.3.5.2.b. Tratamientos a temperaturas superiores a 100°C

En este caso fue necesario llevar a cabo los experimentos en un reactor a presión. El procedimiento es similar al descrito anteriormente para temperaturas inferiores a 100°C, pero en este caso ya no es posible retirar la cesta cada vez que se alcanza su tiempo de tratamiento. En consecuencia, para cada tiempo de tratamiento deseado se debe realizar una experiencia diferente. Para esto, se utilizó un reactor rotativo de 50 L, en paralelo a las experiencias de impregnación (descrito en el Capítulo 5). Este reactor tiene una camisa de vapor como medio de calentamiento. En primer lugar, las cestas fueron colocadas en la parte superior del reactor (Figura 3.11) y una vez que se alcanzó la temperatura de tratamiento, el reactor se hizo girar 180° para sumergir las láminas en la solución. Luego el reactor fue rotado en movimiento vaivén dejando siempre las muestras sumergidas. Cuando se terminó el tratamiento, la presión se liberó manteniendo las láminas sumergidas. Luego fueron retiradas del reactor e inmersas en agua fría tan pronto como fue posible.



Figura 3.11. Imagen que muestra cómo se introdujeron las cestas con las láminas en el reactor.

3.3.3. Determinación de grupos acetilos

3.3.3.1. Determinación de acetilos por cromatografía

El contenido de grupos acetilo de las láminas después de los tratamientos se determinó por cromatografía de gases utilizando una modificación de un método publicado (Solar y col., 1997). La técnica original se basa en la deacetilación total de una muestra de madera mediante el uso de una solución de ácido oxálico 0,5 mol/L (63 g/L de ácido oxálico dihidrato) a 152°C durante 50 minutos y en presencia de ácido propiónico como estándar interno.

Para esta tesis, se realizaron las siguientes modificaciones: la solución de ácido oxálico dihidrato de 63 g/L contenía 1,8 ml/L de ácido butírico como patrón interno. Este cambio permite una mejor resolución del cromatograma en las condiciones utilizadas.

Las muestras fueron de 100-150 mg de madera y se colocaron en ampollas de 3,5 ml junto con 1,25 ml de la solución de hidrólisis. Las ampollas se sellaron y se colocaron a 150°C durante 50 minutos, donde se produjo la deacetilación completa de las muestras. Se comprobó que no existe diferencia significativa relacionada con un efecto de la temperatura entre 145 y 152°C (Inalbon y col., 2009).

Por último, el líquido extraído de cada ampolla se analizó por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Serie II equipado con un detector FID a 270°C y una columna Megabore HP-PLOT Q (Agilent Technologies) de 0,53mmx30m a 220°C. La temperatura del inyector fue de 220°C y el volumen inyectado de 1 μ l. Como gas portador se utilizó N₂. La Figura 3.12 muestra un diagrama del procedimiento de preparación de las muestras para determinar su contenido de acetilo.

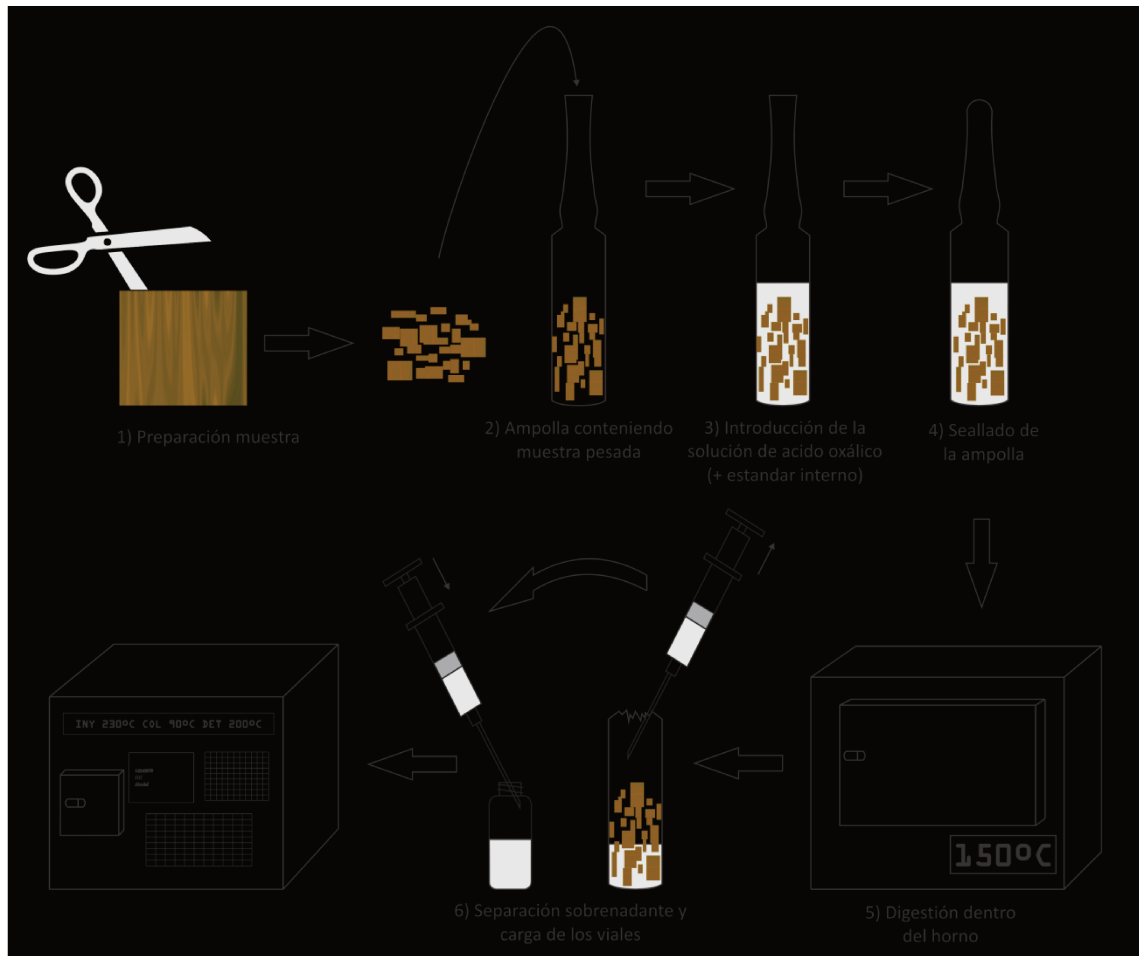


Figura 3.12. Preparación de muestras para la determinación de acetilos por cromatografía gaseosa.

Se construyó una curva de calibración a partir de estándares, la misma se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Estándares utilizados para la curva de calibración en las determinaciones de los grupos acetilo

Estándares	Concentración de Acido Acético (ml/L)	Concentración de ácido butírico (estándar interno) (ml/L)
P 0	0,000	1,800
P I	0,978	1,798
P II	2,000	1,796
P III	2,933	1,795

En la misma forma que las muestras de madera, estos estándares de calibración fueron tratados en un horno en ampollas cerradas.

De esta forma, se puede obtener la constante Aa:

$$Y = Aa \cdot Rr \quad (3.8)$$

Donde:

Y: concentración de ácido acético (ml/L)

Aa: constante de proporcionalidad (ml/L)

Rr: relación del área de ácido acético/ácido butírico

El contenido de acetilo se calcula a partir de la concentración de ácido acético de acuerdo con la siguiente expresión:

$$AcG(\%) = Y \cdot V_{HL} \cdot D_{AA} \cdot \frac{PM_{acetilo}}{PM_{AA}} \cdot \frac{S}{1000 \cdot SM_{madera}} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Donde:

AcG (%): contenido de acetilos (g acetilo/100 g madera tratada)

V_{HL} : volumen de líquido de hidrólisis en la muestra (ml)

D_{AA} : densidad del ácido acético (1,05 g/ml)

$PM_{acetilo}$: peso molecular del grupo acetilo (CH_3CO , 43 g/mol)

PM_{AA} : peso molecular del ácido acético (60 g/mol)

S: sequedad de la muestra (g madera / g madera húmeda)

SM_{madera} : peso en seco de la muestra de madera (g madera tratada)

1000: factor de conversión L a ml

3.3.3.2. Determinación de acetilos por DRIFT FTIR

Como se presentó anteriormente, el contenido de acetilo en madera o pulpa puede ser cuantificado por cromatografía de gases. Sin embargo, también se llevó a cabo un procedimiento no destructivo y más rápido para esta determinación. Basado en el trabajo de Zanuttini y col. (1998), se utilizó espectroscopía DRIFT para la determinación cuantitativa de los grupos acetilo.

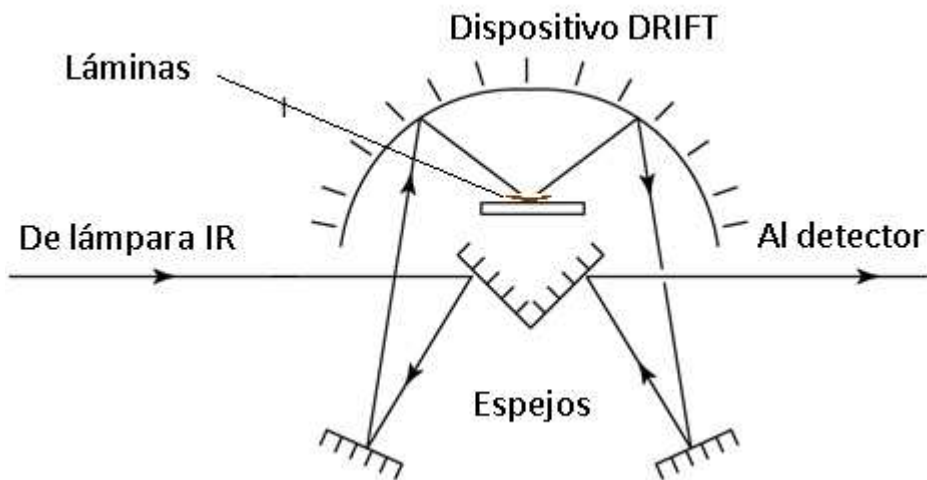


Figura 3.13. Esquema representado un arreglo básico para DRIFT.

Esta técnica admite una muestra con una superficie rugosa que disperse la radiación, que es el caso de las muestras de madera utilizados en este trabajo. Con este procedimiento, se pueden obtener espectros de las muestras, colocándolas simplemente apoyadas sobre la copa del equipo (Figura 3.13).

El análisis DRIFT se utilizó para simplificar la determinación de grupos acetilo mediante la búsqueda de una relación entre los grupos acetilo determinados por GC y la intensidad de pico

infrarrojo de grupos acetilo de modo que todas las determinaciones de acetilo adicionales se hacen rápidamente sólo por análisis de IR. Con este fin, se obtuvieron primero espectros de FTIR (Figura 3.14.a) usando un espectrofotómetro Shimadzu FTIR Serie-8000 (Figura 3.15) equipado con un detector MCT refrigerado por nitrógeno líquido y un accesorio de reflectancia difusa (DRIFT) de Barnes Analytical/Spectra-Tech. La resolución espectral fue de 4 $1/\text{cm}$ y se recogieron 240 interferogramas por muestra. Se utilizó una función de apodización Happ-Genzel. La velocidad de barrido del espejo fue de 9 mm/s.

Se colocaron láminas de madera en el dispositivo de reflectancia difusa donde el haz IR se centró para la salida máxima de la señal. Los espectros DRIFT en unidades de absorbancia se sometieron a una mínima manipulación. Los espectros fueron primero corregidos por línea base como se muestra en la Figura 3.14.b. En el análisis de los espectros, se consideró sólo la región entre 1800 y 1450 $1/\text{cm}$, en la que aparecen las bandas relacionadas con la vibración específica de grupos acetilo y lignina.

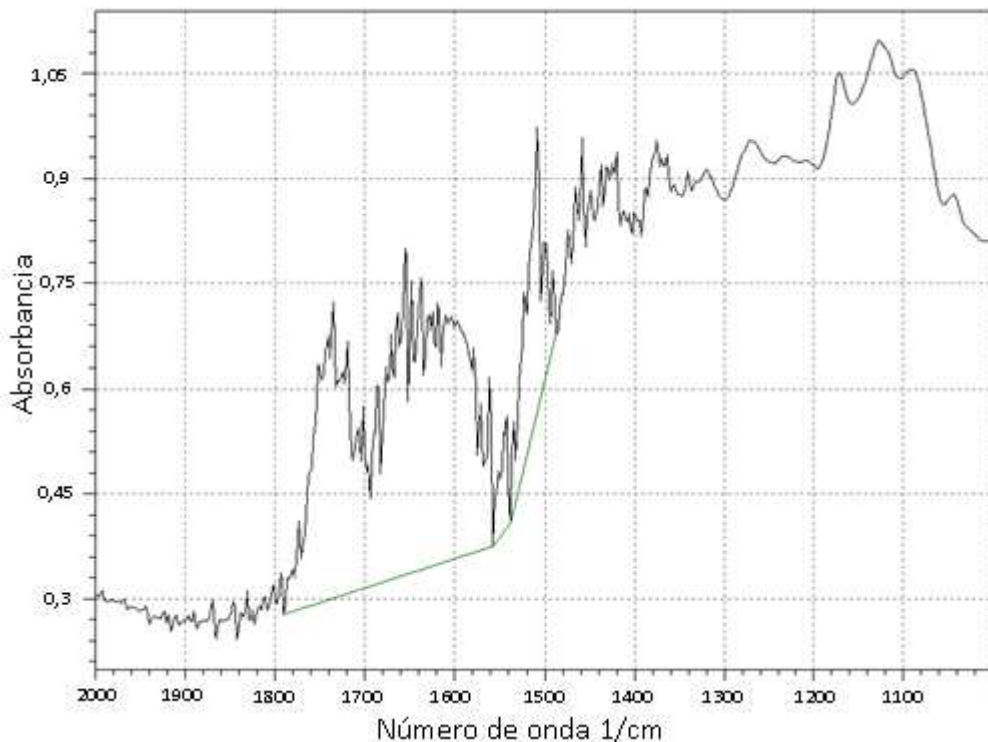


Figura 3.14.a. Espectro de IR típico de una muestra de madera. La línea indica cómo se realiza la corrección de línea base.

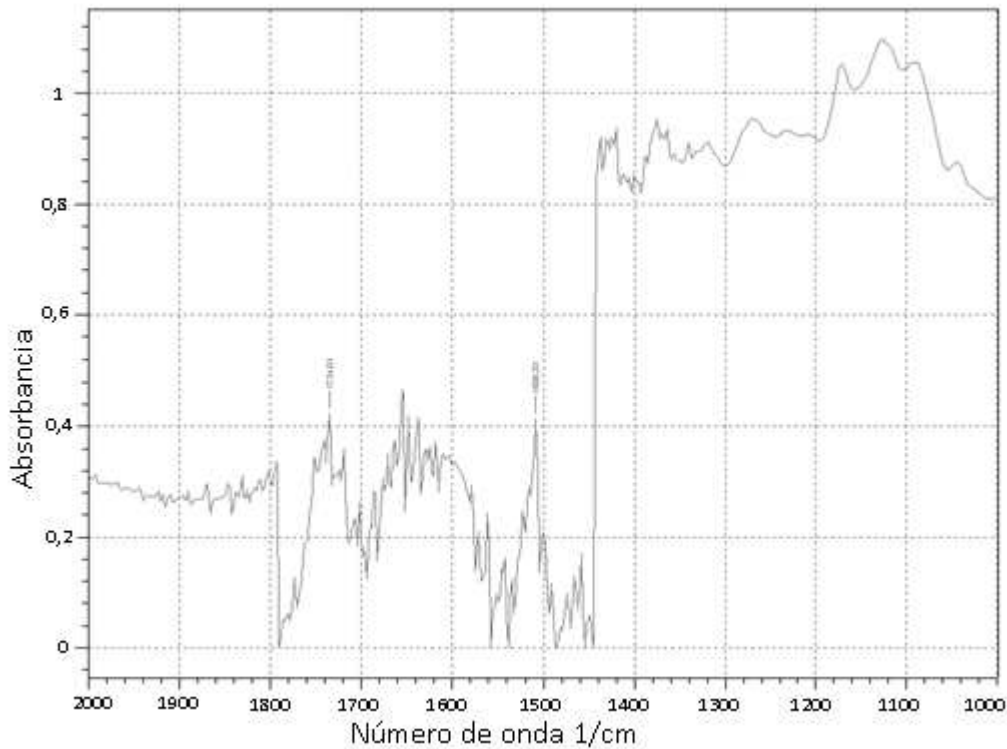


Figura 3.14.b. Espectro corregido por línea base. Se indican los picos correspondientes a acetilos y unos de los picos de lignina.

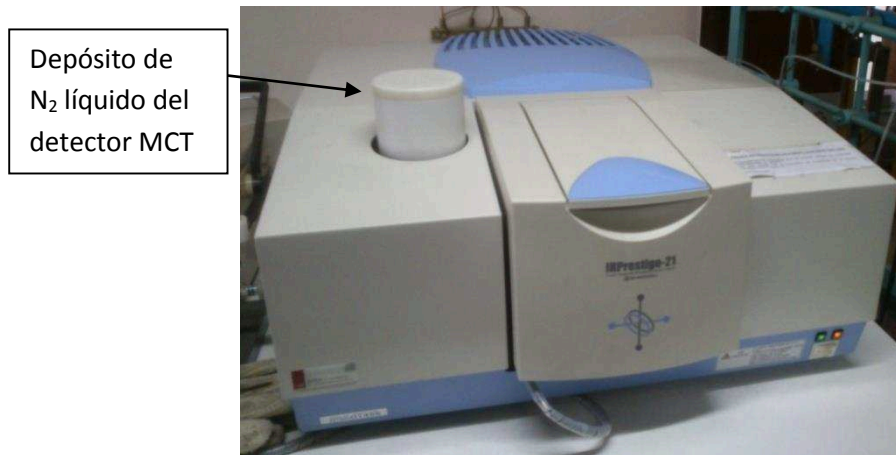


Figura 3.15. Espectrómetro IR Shimadzu.

Una lista de absorbancias se puede obtener a partir de los espectros de maderas. De estas listas "peak-picking" se obtuvieron los números de onda para los picos de grupos acetilo (P_{1735}) y los picos de lignina (P_{1510}). Esta banda de lignina a 1510 1/cm se utilizó como estándar interno.

La intensidad del pico de grupos acetilo de las muestras se normalizó multiplicando por la relación entre picos de lignina de la siguiente manera:

$$P_{1735}^n = P_{1735} \cdot \left(\frac{P_{1510}^0}{P_{1510}} \right) \quad (3.10)$$

Donde:

P_{1735}^n = intensidad del pico de grupos acetilo de la muestra, normalizada

P_{1735} = intensidad del pico de grupos acetilo de la muestra, medida

P_{1510}^0 = intensidad del pico de lignina de la madera original
 P_{1510} = intensidad del pico de lignina en la muestra, medida

La Figura 3.16 muestra los espectros de dos muestras: la línea de negro corresponde a la madera no tratada y el verde a una lámina tratada con álcali. A partir de la comparación entre estos espectros, puede notarse fácilmente una reducción en la altura del pico a 1735 1/cm como consecuencia de la acción de álcali.

Posteriormente, la reducción en la banda de 1735 1/cm fue referida a la intensidad de pico inicial:

$$\text{Decremento relativo} = \frac{(P_{1735}^n - P_{1735}^0)}{P_{1735}^0} \quad (3.11)$$

Donde:

P_{1735}^0 = intensidad del pico de la madera original en 1735 1/cm

La diferencia en la intensidad de picos de los grupos acetilo calculada de esta manera se consideró proporcional al grado de eliminación de los grupos acetilo.

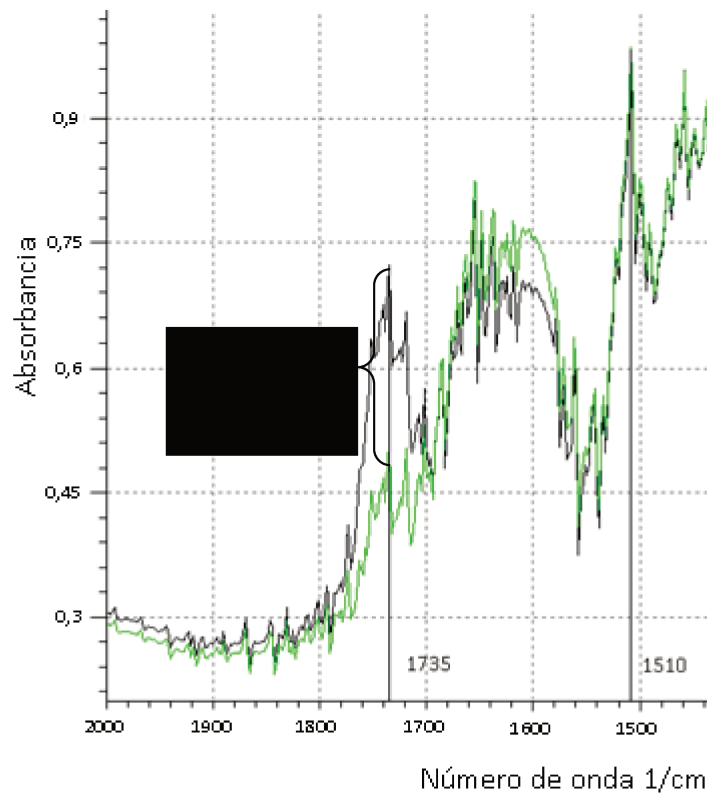


Figura 3.16. Comparación entre espectros de madera no tratada (negro) y madera tratada con álcali (verde).

3.3.4. Resultados

3.3.4.1. Caso 1: Cinética de deacetilación considerando la concentración externa de álcali

Se propuso para este caso la expresión general para la cinética de deacetilación encontrada por Zanuttini y Marzocchi (1997) para madera de álamo. Los parámetros fueron estimados a partir de datos obtenidos experimentalmente. La velocidad de reacción propuesta se expresa de la siguiente manera:

$$R_{\text{acetilo}} = k \cdot (C_{\text{acetilo}})^n \cdot (C_{\text{NaOH}})^m \quad (3.12)$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (3.13)$$

Donde

R_{acetilo} : velocidad de reacción de los grupos acetilo (% madera seca.min⁻¹)

C_{acetilo} : contenido de acetilo (% madera seca)

t: tiempo (min)

k: constante específica de velocidad de acetilación (%¹⁻ⁿ.mol^{-m}.L^m.min⁻¹)

C_{NaOH} : concentración de álcali (mol/L)

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

E: energía de activación (J/mol)

R: constante universal de los gases (8.314 J/mol.K)

n, m: órdenes de reacción

Teniendo en cuenta un balance de masa de grupos acetilo para un sistema cerrado, la variación en el contenido de acetilo será sólo debido a la reacción química, ya que se considera que la concentración de NaOH es constante debido al gran exceso usado con respecto a la madera:

$$R_{\text{acetilo}} = - \frac{dC_{\text{acetilo}}}{dt} = k \cdot (C_{\text{acetilo}})^n \cdot (C_{\text{NaOH}})^m \quad (3.14)$$

Sustituyendo la ecuación (3.13) en la ecuación (3.14) y a continuación integrando la expresión resultante entre t = 0 y t = t, se obtiene la siguiente expresión:

$$C_{\text{acetilo}} = \left[(C_{\text{acetilo}}^0)^{(1-n)} - A \cdot (1-n) \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot t \cdot (C_{\text{NaOH}})^m \right]^{1/(1-n)} \quad (3.15)$$

Se utilizaron los datos de contenido de acetilo, temperatura, tiempo y concentración de OH⁻ (Tabla 3.6) para llevar a cabo una regresión no lineal de la ecuación (3.15). Los resultados se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.6. Contenido de acetilo de la madera bajo diferentes condiciones.

	OH ⁻ (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	% Acetilo (GC) (g/100 g madera)	Cambio altura del pico de acetilo
Madera cruda	-	-	-	1,451	0
			5	1,436	-6,70
		50	10	1,301	-7,43
			20	1,254	-10,76
			40	0,993	-17,03
	0,01	70	5	1,352	-10,52
			10	1,069	-13,00
			20	0,837	-23,59
			40	0,593	-30,51
Madera tratada		90	5	1,098	-16,34
			10	0,902	-27,55
			20	0,636	-37,52
		50	5	0,452	-42,07
			10	0,270	-51,20
			20	0,210	-63,17
	0,1		40	0,213	-61,47
		90	5	0,330	-54,90
			10	0,282	-60,72
			20	0	-100

Tabla 3.7. Parámetros de la expresión cinética.

Parámetros	
C ⁰ _{Acetilo}	1,45
A	1,12x10 ⁷
E/R	4495,3
n	2,40
m	1,54
R ² _{ajustado, %}	97,8

La Figura 3.17 muestra datos experimentales seleccionados para contenido de acetilo en función del tiempo bajo 0,01 mol/L de NaOH y la simulación correspondiente realizada con los parámetros cinéticos de la Tabla 3.5.

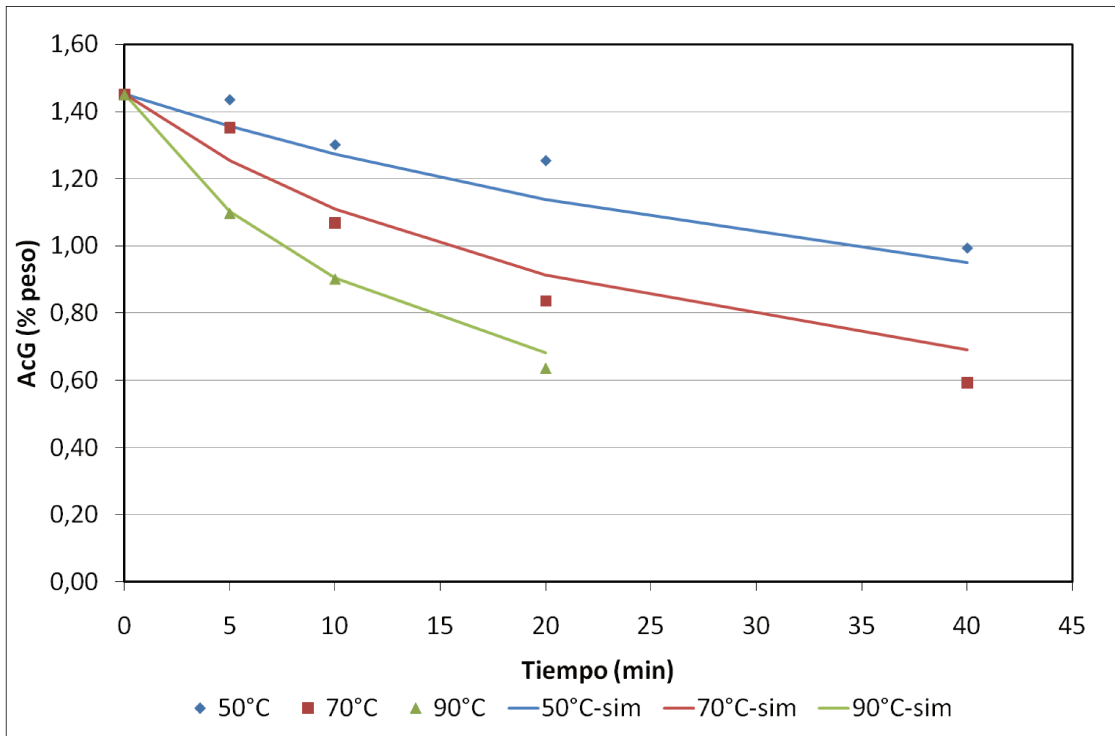


Figura 3.17. Contenido de acetilo experimental (puntos) en función del tiempo, junto con los resultados simulados (líneas) para un tratamiento con 0,01mol/L de NaOH.

3.3.4.2. Caso 2: Cinética para su utilización en el modelado

Para los propósitos de modelado la estimación de los parámetros cinéticos se tiene que hacer teniendo en cuenta el efecto Donnan. Como resultado de tener especies aniónicas fijas en la fase de la madera que no están presentes en el licor, hay una discontinuidad en la concentración de iones móviles en la interfase de licor-madera. En el caso del ion hidroxilo, su concentración dentro de la astilla de madera será menor que en el licor, lo que conduce a una velocidad de reacción más baja.

Para tener en cuenta el fenómeno descrito, la concentración de hidroxilo dentro de la madera tiene que ser estimada antes de calcular los parámetros cinéticos. Para esto, se supuso una relación lineal entre el grado de deacetilación y el grado de ionización de los grupos ácidos presentes en la madera. Esto significa que, por ejemplo, si para una muestra dada de madera se encuentra un grado de deacetilación 10%, se considera que un 10% de los grupos ácidos iniciales están ionizados y contribuyendo así al efecto Donnan. Lo mismo puede ser razonado para los grupos fenólicos libres de lignina. Una vez que se establece el grado de ionización, es posible estimar el coeficiente de Donnan (λ):

$$\lambda = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\alpha} \quad (3.16)$$

donde

$$\alpha = z\text{OH}^- \cdot \text{C}_{\text{OH}^-} |_o + z\text{SH}^- \cdot \text{C}_{\text{SH}^-} |_o \quad (3.17)$$

$$\beta = zAG^- \cdot C_{AG^-}|_i + zPhO^- \cdot C_{PhO^-}|_i \quad (3.18)$$

$$\gamma = zNa^+ \cdot C_{Na^+}|_o \quad (3.19)$$

La derivación de (3.16) se presenta en el Capítulo 6. zOH^- , zSH^- , zAG^- y $zPhO^-$ son las cargas eléctricas de los iones y los subíndices o e i refieren a la concentración en la fase externa (licor) y en la interfase licor-madera, respectivamente.

Una vez que se establece el coeficiente de Donnan, es posible calcular la concentración de OH^- en el interior de la madera:

$$OH^-|_i = \frac{OH^-|_o}{\lambda} \quad (3.20)$$

La Figura 3.18 es un diagrama que muestra el procedimiento descrito anteriormente. Una recopilación de los datos empleados en la regresión se puede encontrar en la Tabla A.3.3 en el apéndice.

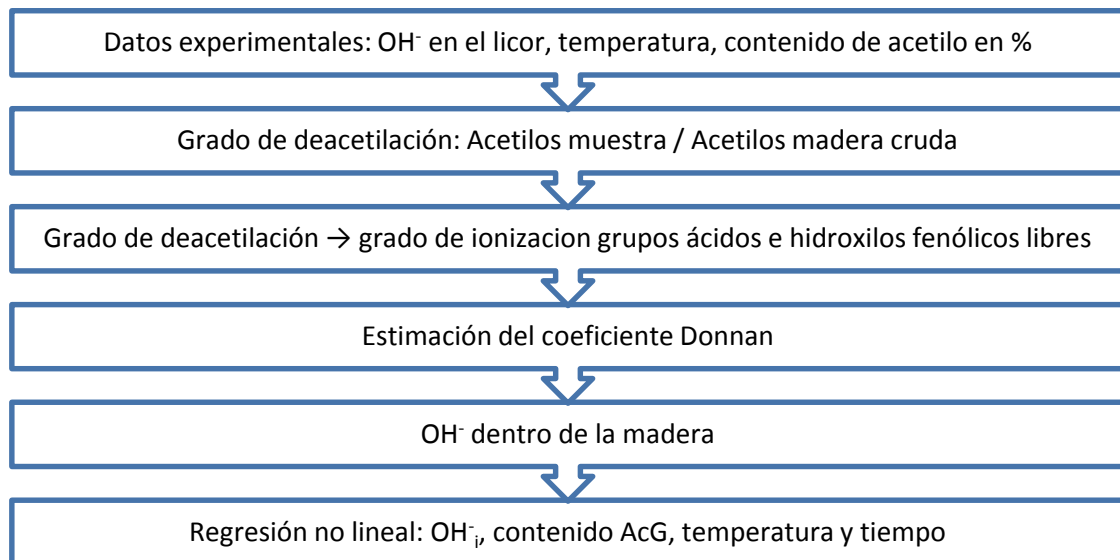


Figura 3.18. Procedimiento para la determinación de los parámetros de la cinética para usarse en el modelado.

Los resultados se presentan en la Tabla 3.8. Se obtuvieron valores más bajos para n y m pero valores más altos para E/R y A . Para ilustrar la importancia del efecto Donnan, se llevaron a cabo dos simulaciones. La primera simulación se realizó con la cinética “promedio” para una concentración de licor de 0,1 mol/L y a 50°C y la segunda con la cinética de “modelado” con tal concentración de licor de manera que la concentración de hidroxilo en el interior de la madera fuese menor que 0,1 mol/L. La velocidad de deacetilación de la segunda simulación es mayor en comparación con la primera, como se puede observar en la Figura 3.19. Otra observación es que para mayores fuerzas iónicas se reduce el efecto Donnan. La Figura 3.20 muestra dos estimaciones para el coeficiente de Donnan a dos concentraciones de álcali diferentes. A medida que aumenta la concentración (mayor resistencia iónica), el coeficiente resultante es menor.

Tabla 3.8. Parámetros cinéticos resultantes del ajuste.

Parámetros	
C^0_{Acetilo}	1,45
A	$5,14 \times 10^6$
E/R	4702,0
n	1,79
m	0,79
$R^2_{\text{ajustado, \%}}$	95,9

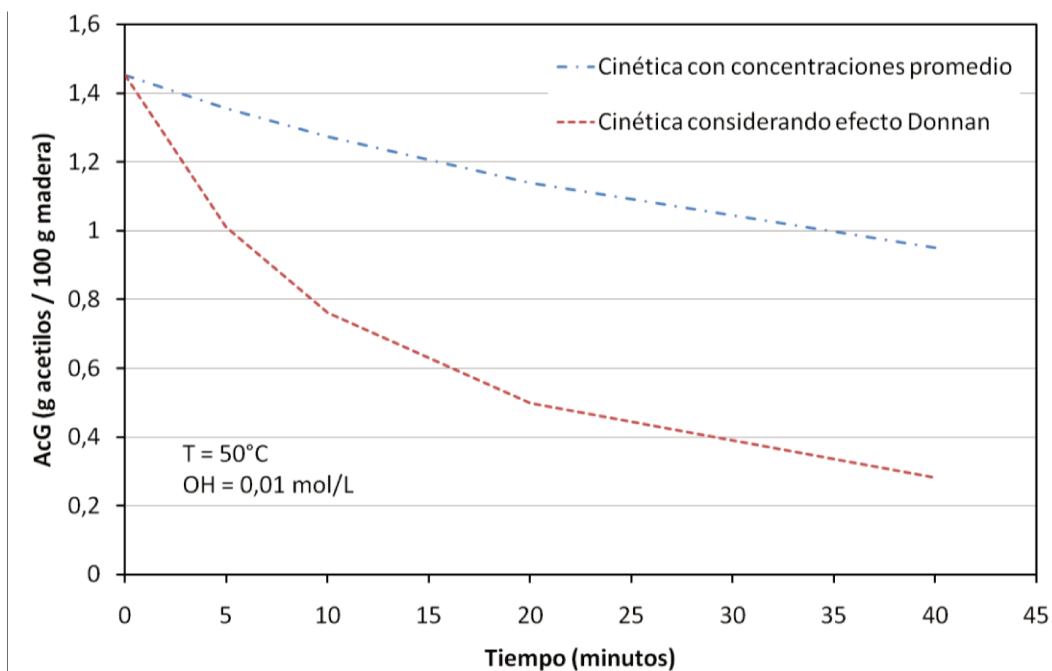


Figura 3.19. Simulación de deacetilación de madera usando ambos parámetros cinéticos.

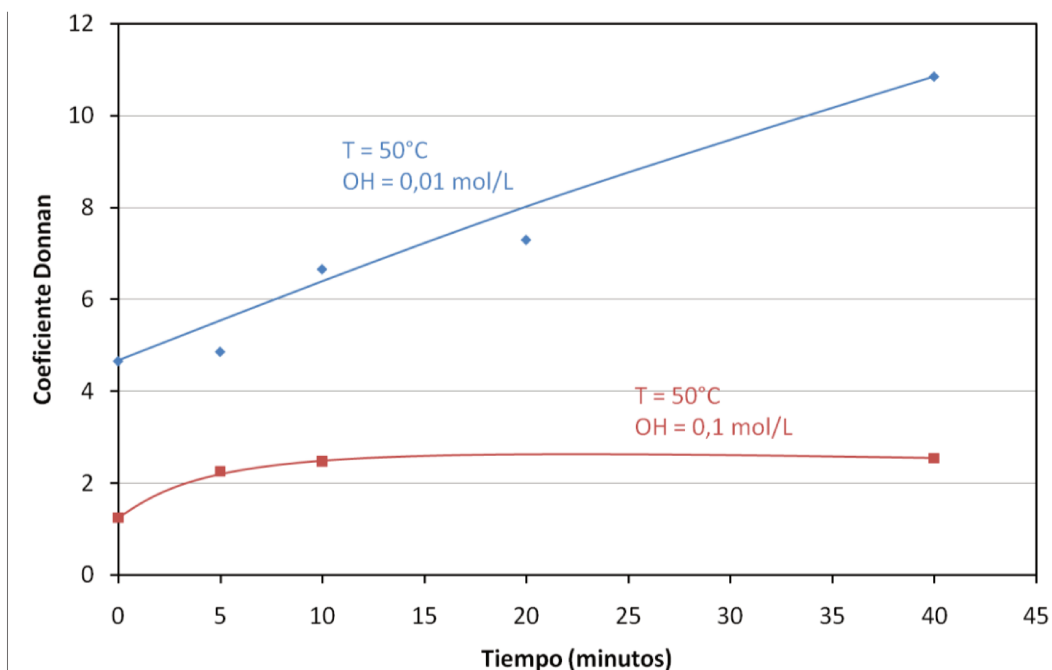


Figura 3.20. Coeficiente de Donnan en función del tiempo a diferentes fuerzas iónicas.

3.3.4.3. Correlación GC-IR para el contenido de acetilos

La Tabla 3.6 presenta los contenidos de acetilo determinados por cromatografía de gases (GC) para las diferentes condiciones de tratamiento (temperatura, tiempo, concentración de álcali). La Figura 3.21 muestra el contenido de acetilo determinado por GC graficado contra la disminución de intensidad de pico de grupos acetilo (última columna de la Tabla 3.6). Para el conjunto completo de datos de la determinación IR véase cuadro A.3.4 del apéndice.

Se obtuvo una correlación no lineal con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,976$, lo que indica que el contenido de acetilo de la madera se puede estimar convenientemente por espectroscopía DRIFT. Desafortunadamente para contenidos de acetilo después del tratamiento por debajo de 0,1%, el decaimiento de la altura del pico es una medida poco precisa de dicho contenido.

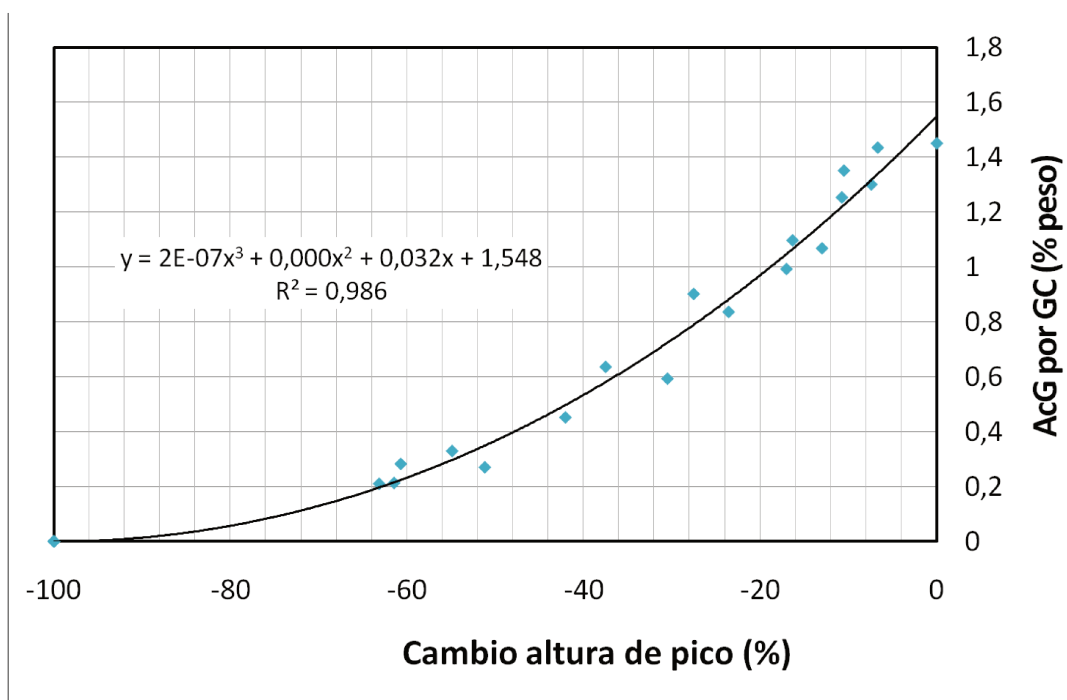


Figura 3.21. Contenido de acetilos determinados por GC versus IR.

3.4 Carbohidratos

La reactividad de los carbohidratos en el pulpado kraft depende en gran medida de las características estructurales tales como la morfología, cristalinidad o grado de polimerización (DP). La celulosa, por ejemplo, es más resistente a medios alcalinos y sufre una menor degradación que las hemicelulosas.

Dos reacciones básicas de degradación de carbohidratos de madera se llevan a cabo: a) "Peeling" terminal que reduce lentamente el DP desde el extremo reductor, y, b) hidrólisis alcalina, que se produce a temperaturas más altas, que rompe al azar la cadena del polímero. Estos procesos (Figura 3.22) pueden ocurrir al mismo tiempo, siendo la relación entre ellos altamente dependiente de la estructura química y las condiciones prevalecientes (tipo de monómero, ramificación, estado de oxidación, concentración de iones hidroxilo, temperatura).

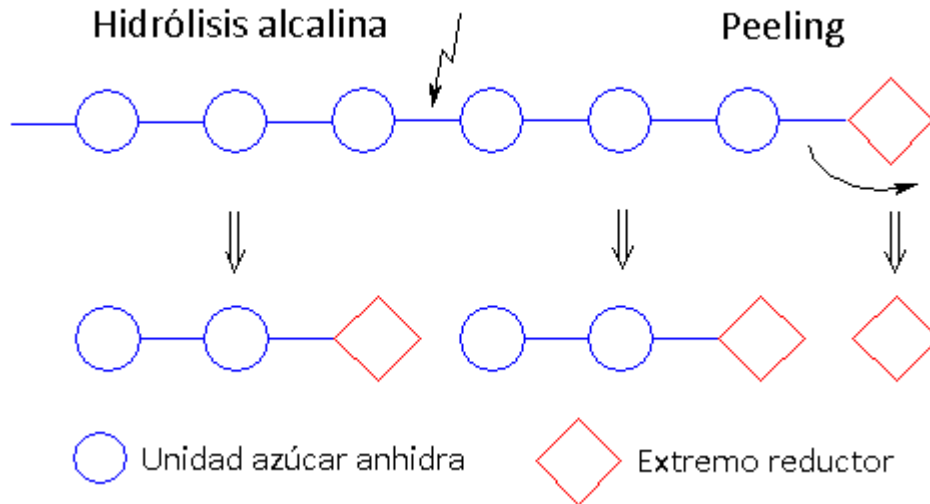


Figura 3.22. Esquema de peeling y las reacciones de hidrólisis alcalina.

3.4.1 Reacciones de “Peeling/Stopping”

El peeling es una reacción en la que las unidades monoméricas se eliminan progresivamente a partir de los grupos terminales reductores y posteriormente se transforman en ácido isosacárico. Esto finaliza cuando el grupo terminal reductor se convierte en un grupo ácido metasacárico, estable al álcali.

El peeling comienza con una reacción de isomerización en condiciones alcalinas de los carbohidratos conocida como reordenamiento Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein, lo que conduce a la formación de una especie iónica 1,2 enolato. Después de esto, se forma una estructura dicarbonilo cuando se elimina la cadena de carbohidrato (posición β) desde el monoanión en equilibrio con el enolato. La estructura dicarbonilo es un grupo saliente muy inestable que en condiciones alcalinas se ve afectado por diversas reacciones de degradación, tales como rearrreglos de ácido bencílico (BAR por su sigla en inglés) o reacciones de Cannizzaro, produciendo posteriormente ácido isosacárico o ácido 2,5-dihidroxipentanoico, respectivamente.

Se calculó un valor de 65 para la longitud media de cadena degradable a partir de la relación entre las velocidades de las reacciones de propagación y terminación (Franzon y Samuelson, 1957). Debido a la mayor energía de activación para la reacción de stopping, la longitud de la cadena degradable disminuye desde aproximadamente 140 a 130°C a 65 a 170°C.

Por otro lado la reacción de stopping comienza cuando un dianión se forma a partir del 1,2 enolato y luego se transforma en un grupo terminal de ácido metasacárico que es estable al álcali. Un esquema de reacción detallado para peeling y stopping se muestra en la Figura 3.23.

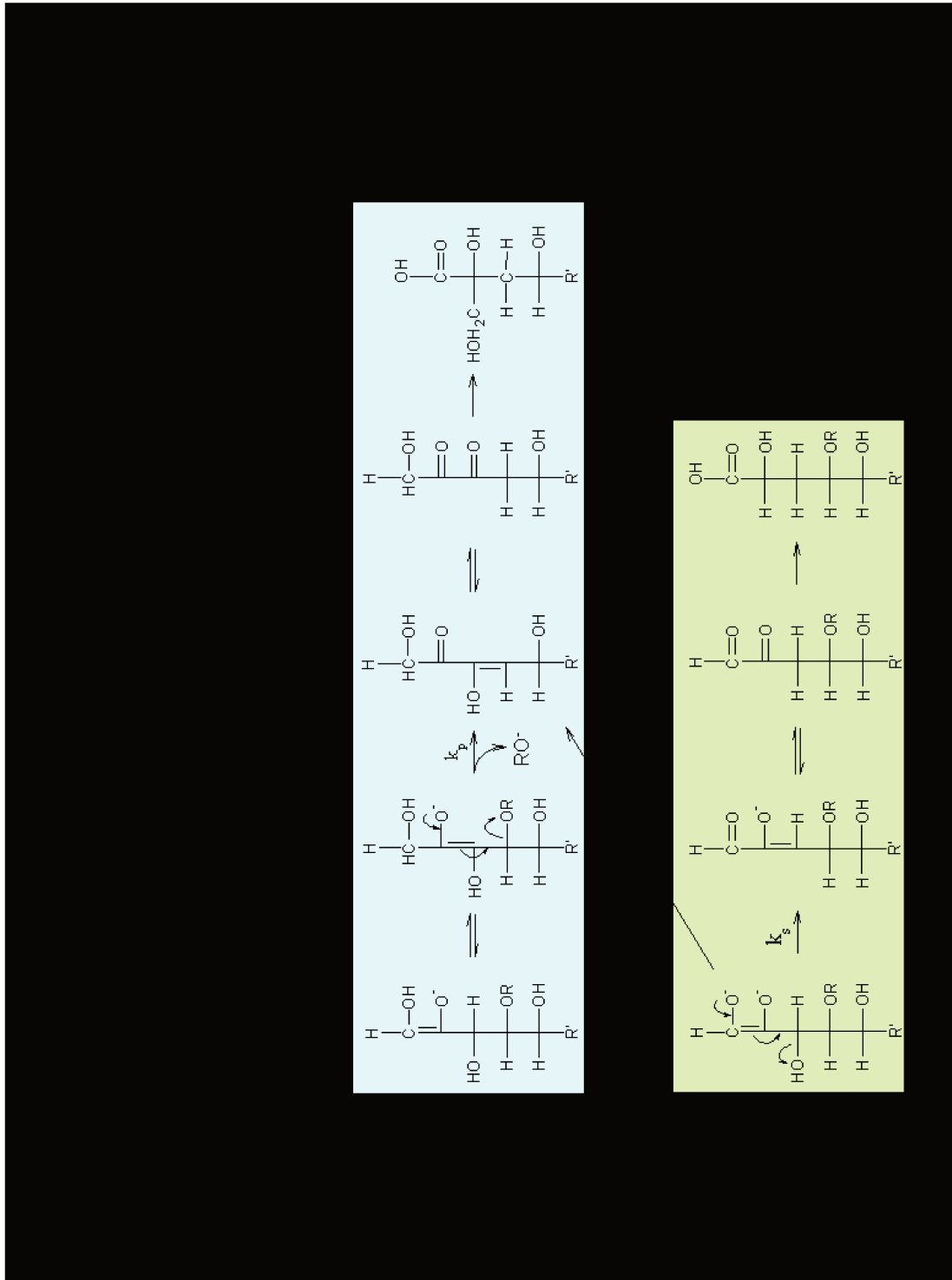


Figura 3.23. Peeling, stopping y reacciones de fraccionamiento de carbohidratos (Sixta, 2011)

3.4.2 Hidrólisis alcalina

Además de la reacción de peeling, la escisión catalizada con base de enlaces glucosídicos constituye una importante vía de degradación durante el pulpado alcalino. Sin embargo, la hidrólisis alcalina se vuelve significativa sólo a temperaturas superiores a 140°C. Esta reacción conduce a la ruptura aleatoria de las cadenas de polisacárido y la formación de nuevos grupos terminales reductores, que se someten a más reacciones de peeling, y a las que se refiere como peeling secundario.

A temperaturas elevadas, se produce un cambio conformacional del anillo de piranosa del conformero 4C_1 con todos los grupos hidroxilos dispuestos en posición ecuatorial a una conformación 1C_4 , con todos los grupos hidroxilo dispuestos axialmente (reacción de equilibrio en la Figura 3.24). Este conformero 1C_4 tiene un grupo hidroxilo ionizado en C2, que reacciona por ataque nucleofílico intermolecular para formar un intermediario de oxirano bajo eliminación de la cadena de carbohidrato (RO⁻) en la posición 1. Después de esto, el intermediario oxirano puede conducir o bien a la formación de un resto de glucosa terminal (por reacción con iones hidroxilo) o bien a la formación de un anhidrato (levoglucosano) por reacción intramolecular con el hidroxilo ionizado en C6 (Sixta, 2011).

La ultraestructura de los carbohidratos también juega un papel en la hidrólisis alcalina. Las regiones amorfas son atacadas más fácilmente que los dominios altamente ordenados (que se encuentran en la celulosa, por ejemplo).

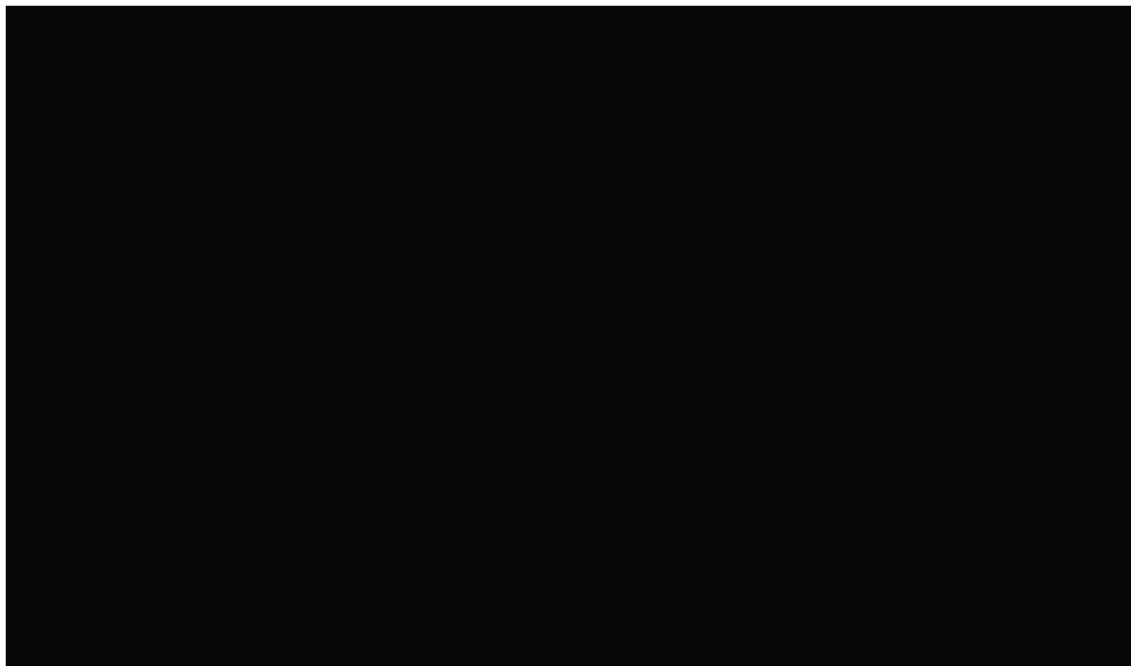


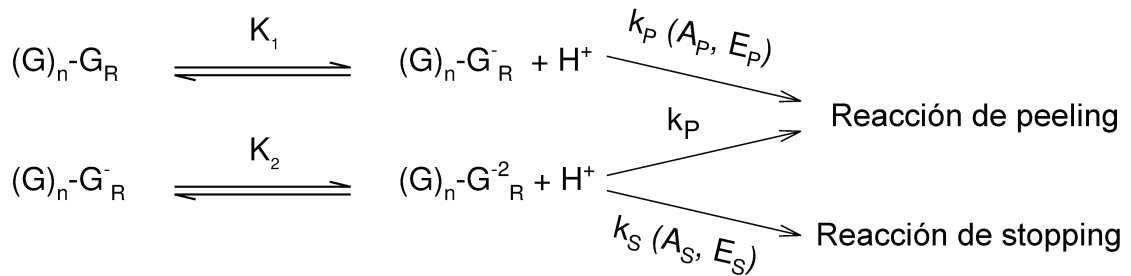
Figura 3.24. Esquema de reacción de la hidrólisis alcalina.

3.4.3 Modelo cinético

En esta tesis se adoptó el modelo cinético que describe la degradación alcalina de carbohidratos propuesto por Paananen y col. (2010) para el estudio del comportamiento de los componentes de la madera durante la impregnación kraft. Este modelo combina los equilibrios alcalino-dependientes entre las especies ionizadas de carbohidratos con las expresiones de peeling, stopping e hidrólisis alcalina (dependientes del tiempo). Los caminos de reacción

complejos presentados anteriormente en las Figuras 3.23 y 3.24 se simplifican como se muestra a continuación:

Esquema 1: Reacciones de peeling/stopping



Esquema 2: Hidrólisis alcalina



A una concentración de iones hidroxilo dada, la degradación progresiva de la cadena (peeling) se puede expresar por la ecuación. (3.21), suponiendo que la tasa de eliminación beta desde mono- y dianiones es igual (Haas y col., 1967; Young y col., 1972):

$$\frac{d[G_E]}{dt} = k_P \cdot ([G_R^-] + [G_R^{2-}]) \tag{3.21}$$

Donde $[G_E]$ representa la fracción en peso de los grupos terminales eliminados en el momento t .

La disminución en la reducción de grupos terminales es causada por reacciones de terminación de cadena, que pueden subdividirse en reacciones de stopping químico y físico. Esta diferencia, sin embargo, sólo es válida para la celulosa debido a que su estructura parcialmente cristalina afecta la accesibilidad del álcali. En el caso de las hemicelulosas amorfas, la reacción de terminación de la cadena puede ser expresada por la reacción de stopping químico solamente:

$$-\frac{d[G_R]_t}{dt} = k_S \cdot [G_R^{2-}] \tag{3.22}$$

Donde $[G_R]_t$, representa la fracción total de moles de los grupos terminales restantes en el tiempo t , $[G_R^-]$ y $[G_R^{2-}]$, las fracciones molares de los grupos terminales mono- y di-ionizados, mientras que k_P y k_S son las constantes de velocidad para el peeling y las reacciones de stopping, respectivamente. La dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad ha sido considerada por una ecuación de tipo Arrhenius:

$$k_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{E_{A,i}}{RT}\right) \tag{3.23}$$

Las concentraciones de los mono- (enolato) y di-aniones (endiolato) a un pH dado se pueden calcular con la ayuda de las dos constantes de ionización, K_1 y K_2 , asumiendo condiciones de equilibrio y siguiendo el esquema de reacción 1:

$$K_1 = \frac{[G_R^-] \cdot [H^+]}{[G_R]} \quad (3.24)$$

Con $[G_R]_t = [G_R] + [G_R^-] + [G_R^{2-}]$

$$K_2 = \frac{[G_R^{2-}] \cdot [H^+]}{[G_R^-]} \quad (3.25)$$

Consecuentemente, las ecuaciones (3.21) and (3.22) se pueden reescribir como:

$$\frac{d[G_E]}{dt} = k_p \cdot a \cdot (H^+ + K_2) \cdot [G_R]_t \quad (3.26)$$

$$-\frac{d[G_R]_t}{dt} = k_s \cdot a \cdot K_2 \cdot [G_R]_t \quad (3.27)$$

Donde a es:

$$a = \frac{K_1}{([H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2)} \quad (3.28)$$

De acuerdo con el esquema 2, la tasa de degradación alcalina de los polisacáridos puede ser descrita como:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_H \cdot [G^-] \quad (3.29)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de las reacciones de peeling/stopping, después de la introducción de la constante de equilibrio de disociación del ácido, la ecuación (3.29) se expresa ahora como:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_H \cdot \frac{K_A \cdot ([G_{IS}] - [P])}{[H^+] + K_A} \quad (3.30)$$

Con $[G_{IS}]$ que representa la fracción molar de carbohidratos insolubles en álcali como se determina a una dada concentración de iones hidroxilo a 20°C y después de 240 minutos. El valor medio que se obtuvo para $[G_{IS}]$ es 0,96 (fracción en peso referido al contenido original).

En total, la degradación de los carbohidratos puede ser descrita por las ecuaciones (3.26), (3.27) y (3.30) que comprenden peeling/stopping y las reacciones de hidrólisis alcalina. Todo el conjunto de ecuaciones diferenciales puede ser resuelto suponiendo el siguiente balance de masas:

$$GGM = [G_{IS}] - [G_E] - [P] \quad (3.31)$$

Junto a las condiciones iniciales adecuadas:

$$t = 0, G_E = 0$$

$$t = 0, P = 0$$

$$t = 0, GR = 0,0075$$

El valor inicial para G_R se tomó como igual al número recíproco del grado de polimerización.

En su trabajo, Paananen y col. Realizaron experimentos de cocción en los que se analizó el residuo sólido para obtener rendimiento total, composición de carbohidratos y contenido de lignina Klason. Al hacer esto, el modelo propuesto fue ajustado con datos experimentales de contenido de galactoglucomanano (GGM), obteniéndose los parámetros del modelo (Tabla 3.9).

Tabla 3.9. Parámetros del modelo de degradación de GGM. (Paananen, 2010)

Parámetros	Unidades	Valores
K_1		$1,30 \times 10^{-13}$
K_2		$7,91 \times 10^{-15}$
K_A		$2,22 \times 10^{-15}$
A_P	min^{-1}	$6,37 \times 10^{15}$
A_S	min^{-1}	$3,32 \times 10^{14}$
A_H	min^{-1}	$1,71 \times 10^{12}$
$E_{A,P}$	kJ mol^{-1}	112,5
$E_{A,S}$	kJ mol^{-1}	110,6
$E_{A,H}$	kJ mol^{-1}	98,1

Los experimentos a partir de los que fueron estimados los parámetros del modelo consideraron temperaturas desde 80 hasta 130°C, concentraciones de álcali 0,31-1,55 mol/L y una sulfidez constante de 33%. En consecuencia, la validez y el uso de estos parámetros están limitados a los rangos de temperatura, concentración de álcali y sulfidez mencionados. A lo largo de la presente tesis se usaron concentraciones tan bajas como 0,01 mol/L. Por lo tanto, algunos experimentos adicionales se llevaron a cabo con el fin de volver a estimar los parámetros del modelo y de este modo hacer que el modelo sea válido en un rango más amplio de condiciones.

3.4.4 Determinación de carbohidratos

3.4.4.1 Procedimiento analítico

Para la determinación de carbohidratos, los azúcares neutros se analizaron a partir de residuos de madera obtenidos después de hidrólisis ácida sobre la base del método de NREL (Sluiter y col., 2008a). Brevemente, este procedimiento consta de los siguientes pasos:

i) Preparación de la muestra:

a) Determinación de sólidos totales de acuerdo con el procedimiento del NREL (Sluiter y col., 2008b):

- Se pesaron platos de pesaje (W_{plato}) pre-secados a 105°C durante 4 horas y enfriados en un desecador.
- Se pesó 0,5 a 2 g de muestra utilizando estos platos ($W_{\text{plato+muestra}}$).
- Se llevó plato+muestra a un horno de convección a 105°C durante 4 horas. Ellos se enfriaron en un desecador y luego se pesaron ($W_{\text{plato+muestra seca}}$).

- Se repitió el paso anterior (durante 1 hora) hasta peso constante.
- Se calculó:

$$\% \text{ Sólidos Totales} = \frac{W_{\text{plato+muestra seca}} - W_{\text{plato}}}{W_{\text{plato+muestra}} - W_{\text{plato}}}$$

b) Se aplicó el procedimiento SCAN-CM 49:03 para la determinación de extractivos:

- Se pesaron 2,5 g de muestra (W_{muestra})
- Se añadieron 200 ml de acetona. El disolvente se llevó a ebullición en un aparato Soxhlet y la muestra se extrajo durante 4 horas. El calentador se ajustó para obtener una velocidad de vaciado del tubo de extracción de 4 veces por hora.
- Se evaporó la acetona en el aparato a un volumen residual de 25 ml. Este se transfirió entonces a un plato de aluminio pesado ($W_{\text{Plato Al}}$)
- La acetona en el plato de aluminio se dejó evaporar y finalmente se secó el residuo de la extracción a 105°C durante 30 minutos. El plato se enfrió a temperatura ambiente y su peso fue registrado ($W_{\text{Plato Al+extractivos}}$)
- Se calculó:

$$\% \text{ Extractivos} = \frac{W_{\text{Plato Al+extractivos}} - W_{\text{Plato Al}}}{MS} \cdot 100$$

donde:

$$MS \text{ (Madera Seca)} = W_{\text{muestra}} \frac{\% \text{ Sólidos Totales}}{100}$$

ii) Procedimiento

- Se pesaron 350±10 mg de madera libre de extractivos secos al aire ($W_{\text{muestraairesec}}$) en un tubo de presión. Se añadieron 3±0,01 ml de 72% de H_2SO_4 y se mezclaron. El tubo se colocó en un baño de agua a 30°C (± 3) durante 60±5 minutos. Se mezcló cada 5 a 10 minutos.
- Después de la primera etapa de hidrólisis, los tubos se retiraron del baño de agua y se añadieron 84±0,04 ml de agua deionizada. Esto condujo a una concentración de H_2SO_4 en los tubos de aproximadamente 4%.
- Las muestras se llevaron a 121°C en autoclave durante 120 minutos. Luego se filtró utilizando crisoles de filtrado (previamente pesado, W_{crisol}). Se obtuvieron los residuos sólidos, que corresponden al residuo insoluble en ácido (AIR). Ellos fueron lavados 5 veces con 50 ml de agua deionizada y a continuación se secaron y se llevaron a 105°C. Después de esto, se colocaron en un desecador y se pesaron ($W_{\text{crisol+AIR}}$). También se recogieron los filtrados y se almacenaron para la determinación de lignina soluble en ácido y de carbohidratos.
- Se prepararon los estándares de calibración (SRS) que van de 0,1 a 4 mg/L para cada azúcar (4 puntos): D-celobiosa, D(+)glucosa, D(+)xilosa, D(+)galactosa, L(+)arabinosa y D(+)manosa. También se preparó un estándar de verificación de la calibración (CVS), con una concentración de 2,5 mg/L.
- Se diluyeron 0,5 ml de filtrado correspondiente a cada muestra con agua deionizada a 50 ml (factor de dilución 1:100) y aproximadamente 2 ml, se filtra en un vial automuestreador con un filtro de 0,2 micras.

- Por último, todas las muestras se analizaron mediante HPLC (Figura 3.25):

Columna: Shodex SP0810

Volumen de inyección: 100 μ l

Fase móvil: agua de calidad HPLC filtrada a 0,2 micras y desgasificada

Flujo: 0,6 ml/min

Detector: PAD

Tiempo de ejecución: 45 minutos



Figura 3.25. Muestras en preparación para la inyección

- Para la determinación de la lignina soluble en ácido, se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550. Se realizó un background de agua deionizada. Luego, las muestras se diluyeron para obtener 0,7-1 absorbancia (cuando era necesario). La medición se llevó a cabo a 205 nm, usando una velocidad de exploración rápida y haciendo un escaneo de una sola exploración con intervalos de 1 nm. El resultado fue UVabs.
- Los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

Peso seco de la muestra libre extractivos

$$MS = \frac{W_{\text{muestra aire sec}} \cdot \% \text{Sólidos Totales}}{100}$$

% en peso de residuo insoluble en ácido (AIR) (base libre de extractivos)

$$\% \text{AIR} = \frac{W_{\text{crisol+AIR}} - W_{\text{crisol}}}{MS} \cdot 100$$

% en peso de lignina insoluble en ácido (AIL) (base libre de extractivos)

$$\% \text{AIL} = \frac{(W_{\text{crisol+AIR}} - W_{\text{crisol}}) + (W_{\text{crisol+ceniza}} - W_{\text{crisol}})}{MS} \cdot 100$$

Aquí: %AIL = %AIR ya que $W_{\text{crisol+ceniza}}$ es aproximadamente igual a W_{crisol} .

Lignina soluble en ácido (ASL) (base libre de extractivos)

$$\%ASL = \frac{UV_{\text{abs}} \cdot V_{\text{filtrado}} \cdot \text{Dilución}}{\epsilon \cdot MS \cdot \text{CaminoOpt}} \cdot 100$$

En este caso:

$$\epsilon \text{ (L.g}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)} = 110$$

$$\text{Camino óptico (cm)} = 0,87$$

$$\text{Dilución} = V_{\text{muestra}} + V_{\text{solvente dilución}} / V_{\text{muestra}} = 1:100$$

$$V_{\text{filtrado}} = 86,73 \text{ ml.}$$

Cantidad total de lignina (base libre de extractivos)

$$\%Lignina \text{ (libre ext)} = \%AIL + \%ASL$$

$$\%Lignina \text{ (como recibida)} = \%Lignina \text{ (libre ext)} \cdot \left(\frac{100 - \%Extractivos}{100} \right)$$

Para cada SRS, se calculó un porcentaje de recuperación (%R_{azúcar}), porque durante la etapa de hidrólisis con ácido diluido hay cierta destrucción de azúcares.

$$\%R_{\text{azúcar}} = \frac{\text{Concentración detectada por HPLC}}{\text{Conc. conocida de azúcar antes de hidrólisis}} \cdot 100$$

Para cada muestra, se calculó la concentración de azúcar en la muestra hidrolizada:

$$C_x = \frac{\text{Conc. de azúcar determinada por HPLC} \cdot \text{factor dilución}}{\%R_{\text{azúcar}}/100}$$

La concentración fue corregida como:

$$C_{\text{anhidro}} = C_x \cdot \text{corrección anhidra}$$

Para azúcares C-5 (xilosa, arabinosa): corrección anhidra = 132/150 = 0,88

Para azúcares C-6 (glucosa, galactosa, manosa): corrección anhidra = 162/180 = 0,90

Finalmente, el %Azúcar fue calculado:

$$\%Azúcar \text{ (libre ext.)} = \frac{C_{\text{anhidro}} \cdot V_{\text{filtrado}}}{MS \cdot 1000 \text{ (mg/g)}} \cdot 100$$

$$\%Azúcar \text{ (como recibida)} = \%Azúcar \text{ (libre ext)} \cdot \left(\frac{100 - \%Extractivos}{100} \right) \cdot 100$$

3.4.4.2 Resultados

Las Tablas 3.10 y 3.11 muestran los resultados después de seguir el procedimiento analítico descrito anteriormente. La Tabla 3.10 muestra un resumen, se muestran los carbohidratos y lignina contenidos para la madera no tratada y para una muestra dada, junto con el contenido de extractivos, peso seco y rendimiento. Para ver una tabla completa que contiene todos los resultados, véase el apéndice A.3.5. La Tabla 3.11 es la tabla completa de resultados para una muestra dada. Se muestran los resultados para la lignina soluble y análisis gravimétrico y extractivos y los resultados derivados de la determinación por HPLC.

Tabla 3.10. Determinación de carbohidratos estructurales y lignina en la biomasa. Cuadro resumen.

	Material crudo	Muestra
Peso seco, %	90,87	90,87
Rendimiento total, fracción	1	0,923
Muestra sin extractivos		
Extractivos, % muestra digerida	1,05	1,43
Lignina		
ALL, % de muestra digerida	27,73	26,79
ASL, % de muestra digerida	0,53	0,52
Carbohidratos		
Celulosa, % de muestra digerida	41,13	42,4
Glucomanano, % de muestra digerida	18,16	17,1
Xilano, % de muestra digerida	7,65	8,0
Rendimiento de Carbohidratos, % en madera		
Rendimiento de azúcares	100,00	88,2
Componente, % en madera		
Celulosa, % en madera	41,13	39,2
Glucomanano, % en madera	18,16	15,8
Xilano, % en madera	7,65	7,4
Lignina Klason, % en madera	27,73	24,8
Fracción del componente, % del contenido original		
Celulosa	100,00	95,2
GGM	100,00	86,9
Xilano	100,00	96,4
Lignina	100,00	89,3

Tabla 3.11. Cálculos para las determinaciones de carbohidratos y lignina

		Nombre de la muestra	Muestra		
Análisis		Sólido seco promedio, %	90,86		
		EXTRACCION CON ACETONA	Fecha	7/11/2011	
		Muestra, g	0,367		
		Muestra Seca, g	0,333		
		Recipiente, g	1,897		
		Recipiente + extractivos, g	1,900		
		Extractivos, g	0,0032		
		Extractivos, %	0,96		
		Extractivos, % de madera digerida	0,96		
		HIDRÓLISIS ACIDA	Fecha	8/12/2011	
		Muestra, g	0,335		
		Muestra Seca, g	0,304		
		Crisol, g	29,86		
		Crisol + precipitado, g	29,95		
		Sedimento, g	0,089		
		Lignina gravimétrica, %	29,07		
		Lignina gravimétrica, % de muestra digerida	29,07		
		Long. de onda 205 nm, 87ml, volumen filtrado	-		
		Factor de dilución	1		
		Absorbancia	1,985		
	Absortividad, ϵ (L/g cm)	110			
	Lignina soluble, % de muestra digerida	0,51			
CARBOHIDRATOS/HPEAC		Ramnosa, mg/L	0	0	
		Arabinosa, mg/L	63	63	
		Galactosa, mg/L	50	49	
		Glucosa, mg/L	1971	2038	
		Xilosa, mg/L	237	239	
		Manosa, mg/L	261	261	
		Azúcares corregido SRS	%		
		Arabinosa, mg/L	95,0	66	67
		Galactosa, mg/L	97,0	51	51
		Glucosa, mg/L	97,0	2032	2101
		Xilosa, mg/L	88,8	267	269
		Manosa, mg/L	93,6	279	279
		S = Extractivos+lignina	30,5	30,5	
		P = 100-S	67,4	67,4	
		N	2486,0	2550,0	
		Celulosa	47,7	48,1	
		Glucomanano	9,1	8,8	
		Xilano	9,1	8,9	
		Ramnosa anhidra	0,0	0,0	
		Arabinosa anhidra	0,7	0,7	
	Galactosa anhidra	0,9	0,8		
	Total	67,4	67,4		

El software que se utilizó proporciona para cada muestra el contenido de azúcar en mg/L, Con el fin de obtener el contenido de polímero correspondiente en la madera de estos datos, se utilizaron las ecuaciones propuestas por Janson (1970) (Tablas 3.12 y 3.13).

Tabla 3.12. Parámetros para madera de pino de acuerdo con Janson (1970).

U = ácido urónico en xilano, % xilano	20,0
A = relación molar ara/xil en xilano	0,14
M = relación molar man/glu en glucomanano	3,6
G = relación molar gal/glu en glucomanano	0,2
V = ácido urónico no en xilano, % muestra	2,1

Tabla 3.13. Ecuaciones para el cálculo del contenido de cada polímero propuestas por Janson (1970).

Ecuaciones para pulpa de alto rendimiento y madera

Variables auxiliares

S = extractivos + lignina total

P = 1 – S – V

AA = 100 – U

$$N = \frac{0.88 \cdot \text{XIL} \cdot (100 + A \cdot U)}{AA} + 0.88 \cdot \text{ARAB} + 0.89 \cdot \text{RAMN} + 0.9 \cdot (\text{GAL} + \text{GLU} + \text{MAN})$$

Polisacáridos, % muestra

$$\text{Xilano} = \frac{88 \cdot \text{XIL} \cdot (1 + A) \cdot P}{AA \cdot N}$$

$$\text{Glucomanano} = \frac{0.9 \cdot \text{MAN} \cdot \left(1 + \frac{1}{M} + \frac{G}{M}\right) \cdot P}{N}$$

$$\text{Celulosa} = \frac{0.9 \cdot \left(\text{GLU} - \frac{\text{MAN}}{M}\right) \cdot P}{N}$$

$$\text{Anhidro Ramnosa} = \frac{0.89 \cdot \text{RAMN} \cdot P}{N}$$

$$\text{Anhidro Arabinosa} = \frac{0.88 \cdot (\text{ARAB} - A \cdot \text{XYL}) \cdot P}{N}$$

$$\text{Anhidro Galactosa} = \frac{0.9 \cdot \left(\text{GAL} - G \cdot \frac{\text{MAN}}{M}\right) \cdot P}{N}$$

La Tabla 3.14 resume el contenido GGM para todas las muestras que se analizaron. Las Figuras 3.26 y 3.27 muestran las evoluciones de tiempo para la degradación de GGM correspondiente a concentraciones de álcali de 1 y 0,1 mol/L a diferentes temperaturas. Se puede observar que para la concentración de álcali de 1 mol/L la degradación es mayor a 50°C que a 70°C, mientras que para 90°C, la degradación es la más alta. La razón de esto no está claro, por lo que el conjunto de resultados para 1 mol/L no se considera en la re-estimación de parámetros del modelo de degradación de GGM.

Tabla 3.14. Resumen de contenidos de GGM en las muestras analizadas.

Muestra	GGM % en madera	Fracción GGM
Madera cruda	18,2	0,96
1 mol/L - 50°C - 5'	15,9	0,875
1 mol/L - 50°C - 20'	15,8	0,869
1 mol/L - 50°C - 40'	15,4	0,849
1 mol/L - 70°C - 5'	16,1	0,888
1 mol/L - 70°C - 20'	16,4	0,901
1 mol/L - 70°C - 40'	16,1	0,886
1 mol/L - 90°C - 5'	15,9	0,878
1 mol/L - 90°C - 20'	14,7	0,811
1 mol/L - 90°C - 40'	13,4	0,738
0,1 mol/L - 90°C - 5'	15,9	0,878
0,1 mol/L - 90°C - 20'	15,9	0,874
0,1 mol/L - 90°C - 40'	15,3	0,845
0,1 mol/L - 110°C - 10'	15,1	0,831
0,1 mol/L - 110°C - 20'	14,1	0,774
0,1 mol/L - 110°C - 40'	12,0	0,660
0,1 mol/L - 130°C - 10'	10,8	0,593
0,1 mol/L - 130°C - 20'	8,4	0,461
0,1 mol/L - 130°C - 40'	6,5	0,360

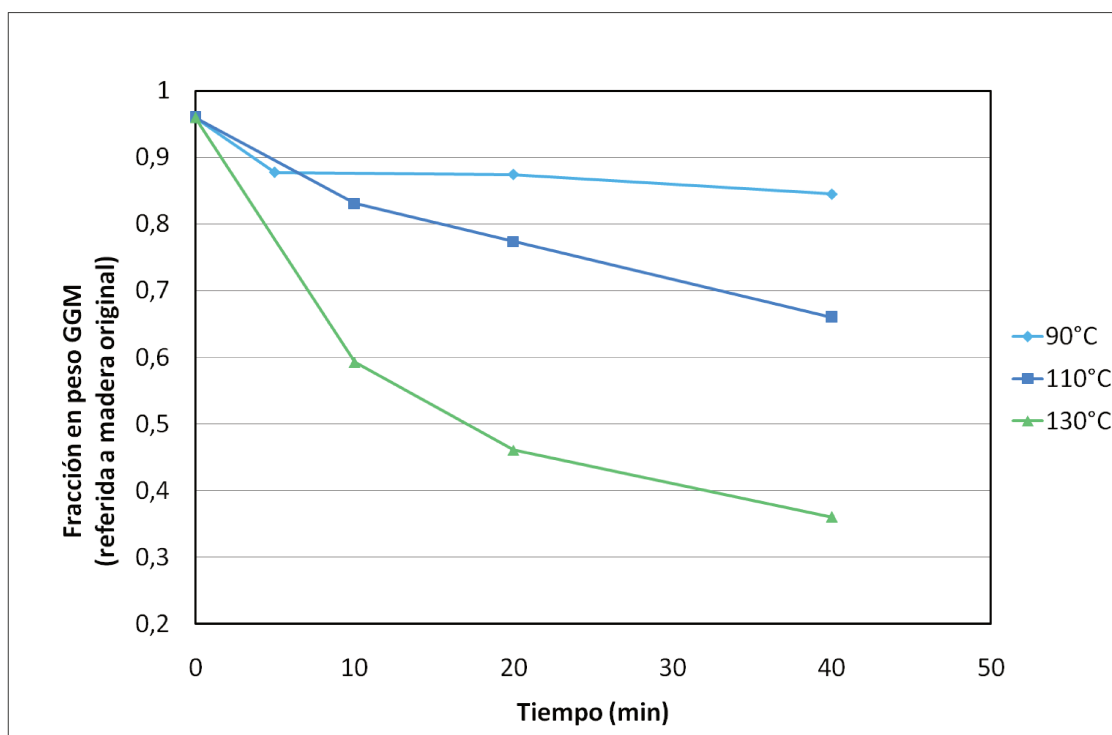


Figura 3.26. Contenidos de GGM luego del tratamiento (0,1 mol/L).

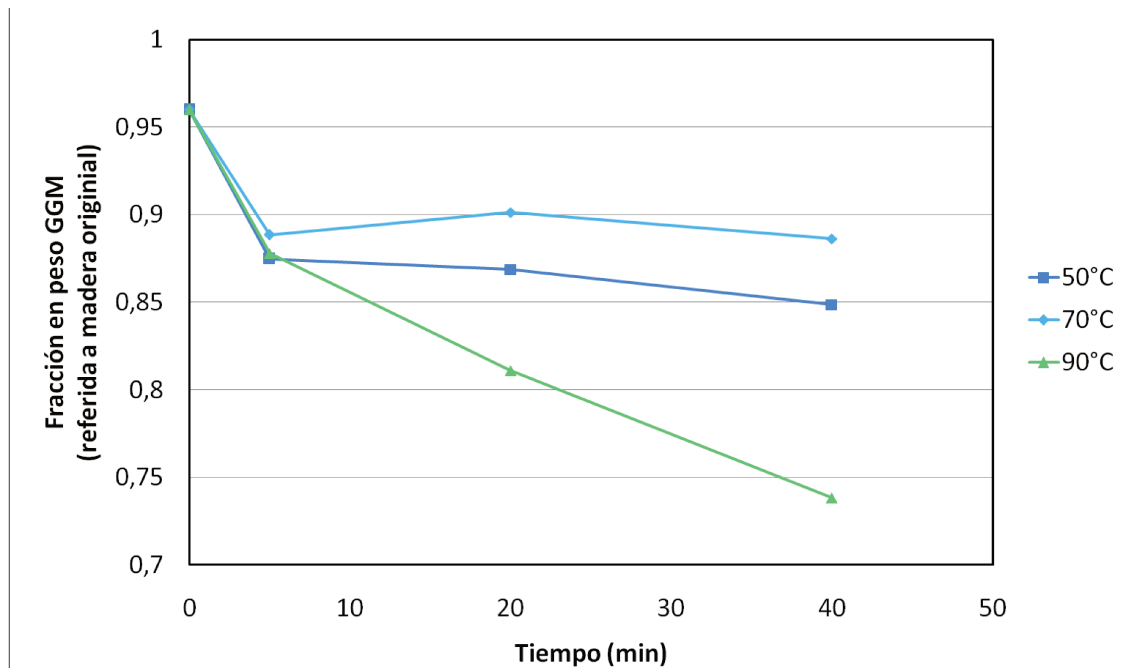


Figura 3.27. Contenidos de GGM luego del tratamiento (1 mol/L)

3.4.4.3 Reajuste del modelo

Como se ha mencionado antes, se determinó un nuevo conjunto de parámetros (Tabla 3.15). Esto se hizo utilizando Matlab, realizando una regresión no lineal con la ayuda del comando *lsqnonlin*. El código de Matlab escrito para esta tarea se puede ver en el apéndice (sección A.3.6.a).

Los datos experimentales que se utilizan en la regresión de los datos son los extraídos de Paananen y col. (2010) junto con los datos experimentales presentados anteriormente y que fueron obtenidos específicamente para esta tesis.

El modelo de degradación de GGM también fue escrito en Matlab con el fin de realizar simulaciones. Se utilizaron las ecuaciones 3.26, 3.27, 3.30 y 3.31, y el código de Matlab resultante se presenta en el apéndice (sección A.3.6.b).

Tabla 3.15. Parámetros del modelo de degradación de GGM (reajustados).

Parámetro	Unidad	Valor
K_1		$1,57 \times 10^{-13}$
K_2		$2,95 \times 10^{-15}$
K_A		$4,86 \times 10^{-14}$
A_P	min^{-1}	$1,67 \times 10^{15}$
A_S	min^{-1}	$1,13 \times 10^{14}$
A_H	min^{-1}	$1,20 \times 10^{12}$
$E_{A,P}$	kJ mol^{-1}	116,7
$E_{A,S}$	kJ mol^{-1}	114,0
$E_{A,H}$	kJ mol^{-1}	99,1
$R^2 = 0,983$		

Los resultados del nuevo ajuste se pueden ver en los siguientes gráficos. La Figura 3.28 muestra los datos experimentales y simulaciones llevadas a cabo con el conjunto original de parámetros. Es claro que la simulación no es buena, especialmente a altas temperaturas, donde para 130°C, los contenidos GGM dan negativos. El nuevo conjunto de parámetros conduce a un ajuste aceptable. La Figura 3.29 muestra los resultados para NaOH 0,1 mol/L y tres temperaturas. Finalmente, la Figura 3.30 es un ejemplo que muestra que, con los nuevos parámetros, el ajuste para otras condiciones también es bueno.

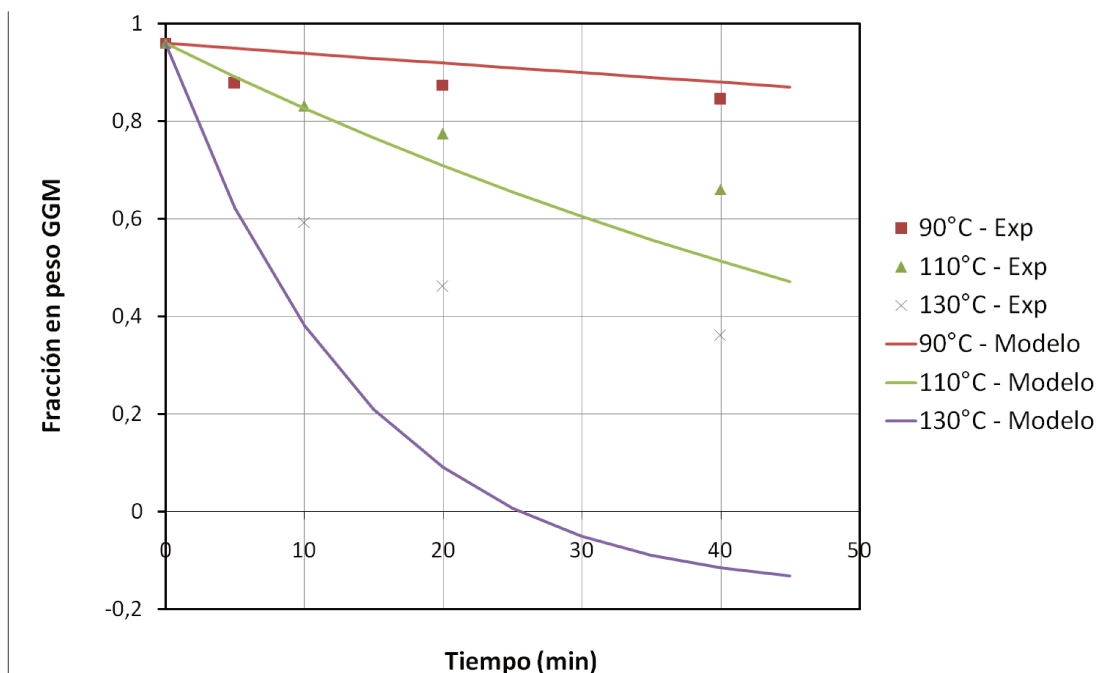


Figura 3.28. Datos experimentales y simulación del modelo de GGM usando los parámetros originales (Paananen y col., 2010) para 0,1 mol/L a diferentes temperaturas.

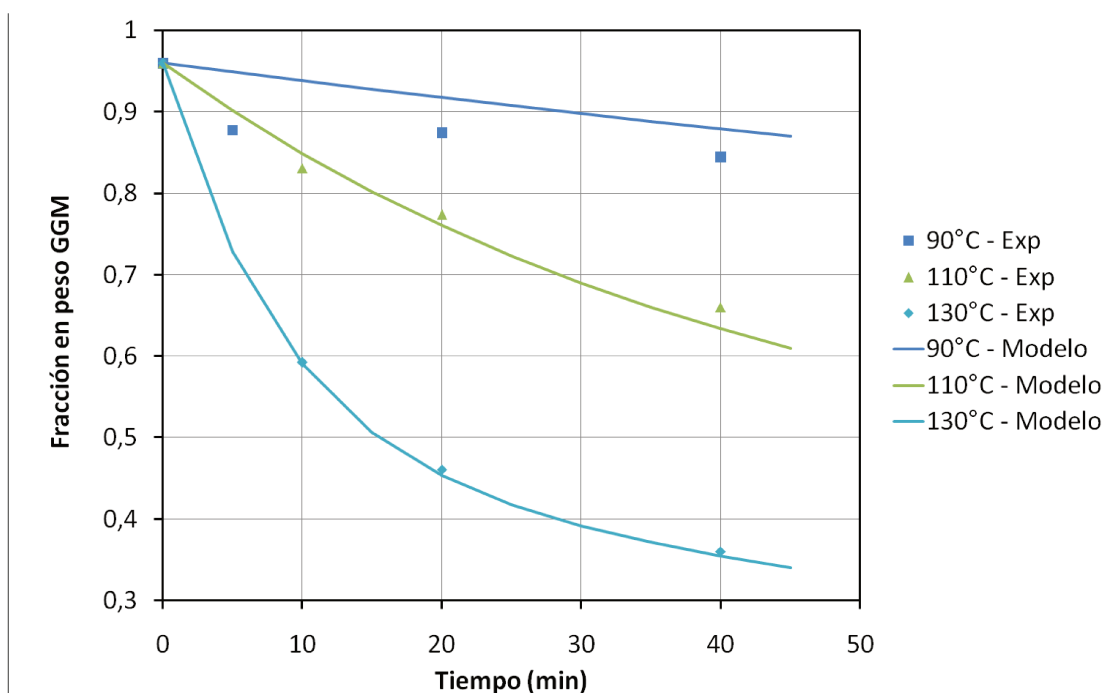


Figura 3.29. Datos experimentales y simulación con modelo de degradación de GGM utilizando nuevos parámetros para 0,1 mol/L a diferentes temperaturas.

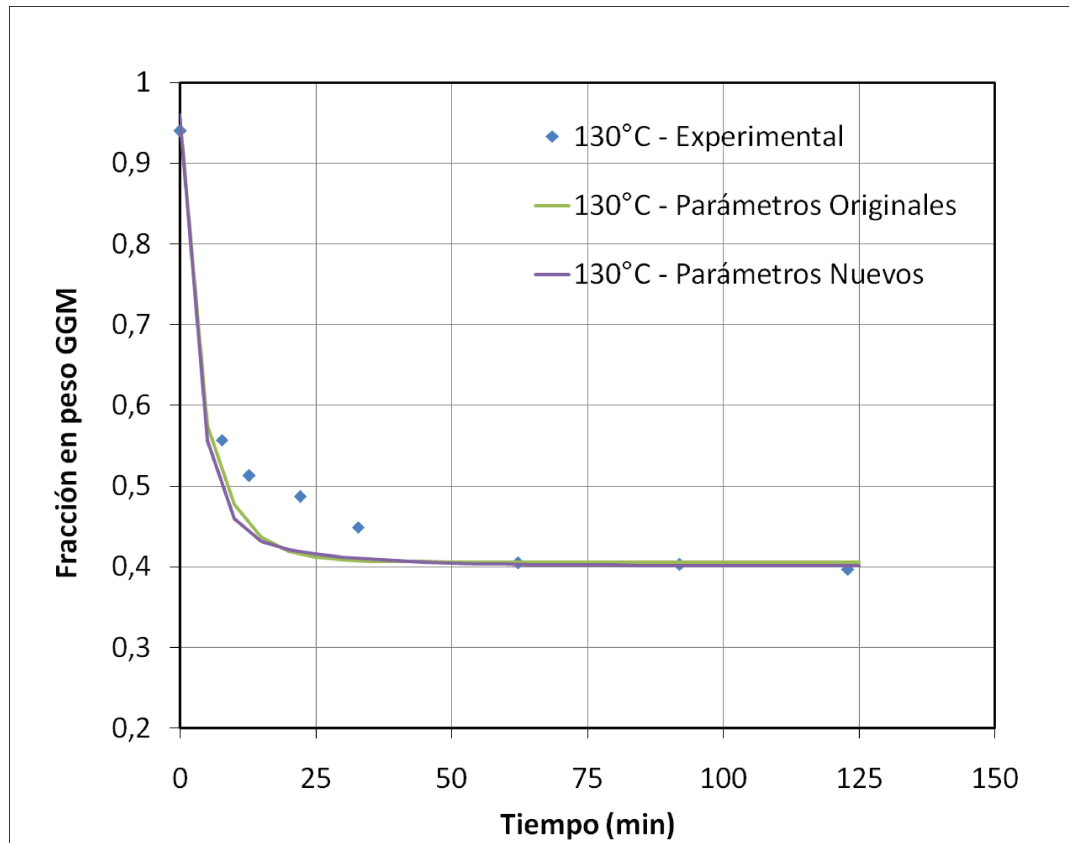


Figura 3.30. Datos experimentales y simulación usando parámetros nuevos y originales para 1,55 mol/L a 130°C.

3.5. Referencias

Buchert, J.; Teleman, A.; Carlsson, G.; Tenkanen, M.; Laine, J. and 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.

Franzon, O. and Samuelson, O. (1957). Degradation of cellulose by alkali cooking. *Svensk Papperstidn*, 60: 872–877.

Gellerstedt, G. and Lindfors, E-L. (1984). Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 4. Phenolic hydroxyl groups in wood and kraft pulps. *Svensk Papperstidn*, 87: R115-R118.

Haas, D.W.; Hrutfiord, B.F. and Sarkanen, K.V. (1967). Kinetic study on the alkaline degradation of cotton hydrocellulose. *J. Appl. Polym. Sci.*, 11: 587–600.

Inalbon, M. C.; Mocchiutti, P.; Zanuttini, M. (2009). The deacetylation reaction in Eucalyptus wood. Kinetics and effects on the effective diffusion. *Bioresource Technology*. 100(7), 2254-2258.

Janson, J. (1970). Calculation of polysaccharide composition of wood and pulp. *Paperi ja Puu*, 52: 323–326, 328–329.

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

Lloyd, J. A. and 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.

Neale, S. M. (1930). The swelling of cellulose and its affinity relations with aqueous solutions. II. Acid properties of regenerated cellulose illustrated by absorption of sodium hydroxide and water from dilute solutions, and the consequent swelling, *Journal of the Textile Institute*, 21: 225-230.

Paananen, M.; Tamminen, T.; Nieminen, K. and Sixta, H. (2010). Galactoglucomannan stabilization during the initial kraft cooking of Scots pine. *Holzforschung*, 64: 683-692.

Pu, Q. and Sarkanen, K. (1989). Donnan equilibria in wood-alkali interactions. Part I. Quantitative determinations of carboxyl-, carboxyl ester and phenolic hydroxyl groups. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 9(3): 293-312.

Pu, Q. and Sarkanen, K. (1991). Donnan equilibria in wood-alkali interactions. Part 2. Effect of polysaccharide ionization at high alkalinities. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 11(1): 1-22.

SCAN-CM standard (2003) 49:03. Content of acetone-soluble matter.

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

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

Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, B., Templeton, D. and Crocker, D. (2008a). Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. NREL Laboratory Analytical Procedure (LAP).

Sluiter, A.; Hames, B.; D. Hyman, D.; Payne, C.; R. Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; and Wolfe, J. (2008b). Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples Laboratory Analytical Procedure (LAP).

Solár, R.; Kacik, F. and 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. and Ranby, B. G. (1964). Accessibility of wood and wood carbohydrates measured with tritiated water. Tappi Journal, 47 (10): 621-624.

Young, R.A.; Sarkanen, K.V.; Johnson, P.G. and Allan, G.G. (1972). Marine plant polymers. III. Kinetic analysis of the alkaline degradation of polysaccharides with specific reference to (1,3)-b-Dglucans. Carbohyd. Res., 21: 111–122.

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

Zanuttini, M.; Citroni, M. and Martinez, M. J. (1998). Application of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy to the Quantitative determination of Acetyls Groups in Wood. Holzforschung, 52: 263-267.

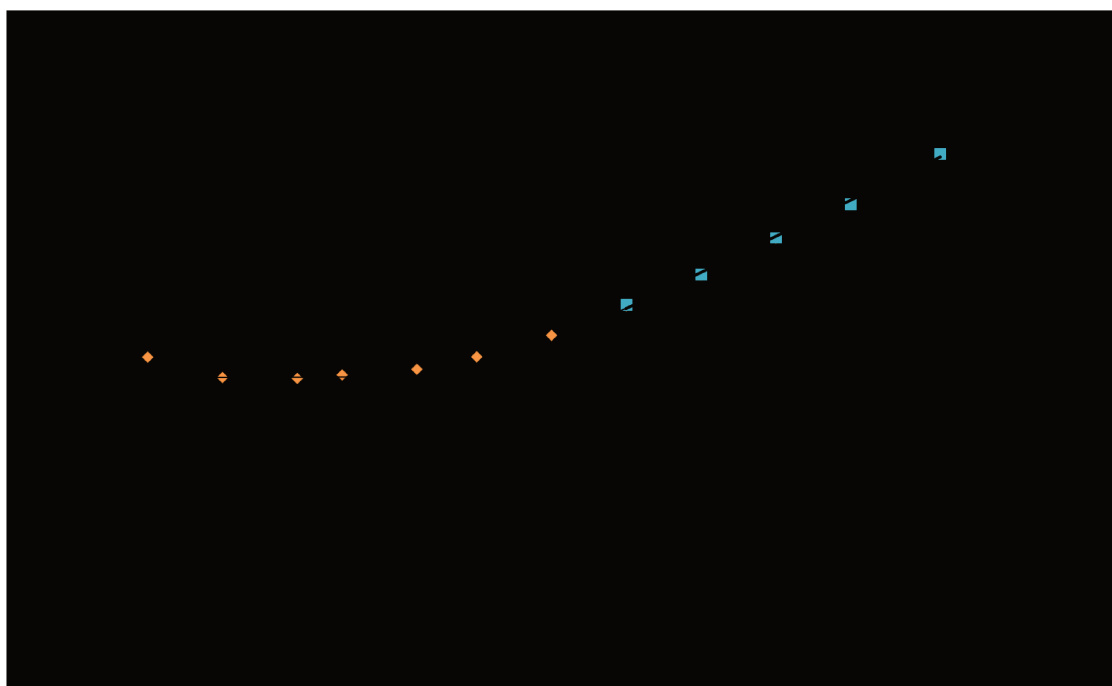
Zanuttini, M.; Marzocchi, V. and Citroni, M. (1999). Alkaline treatment of poplar wood. Holz als Roh und werkstoff, 57: 185-190.

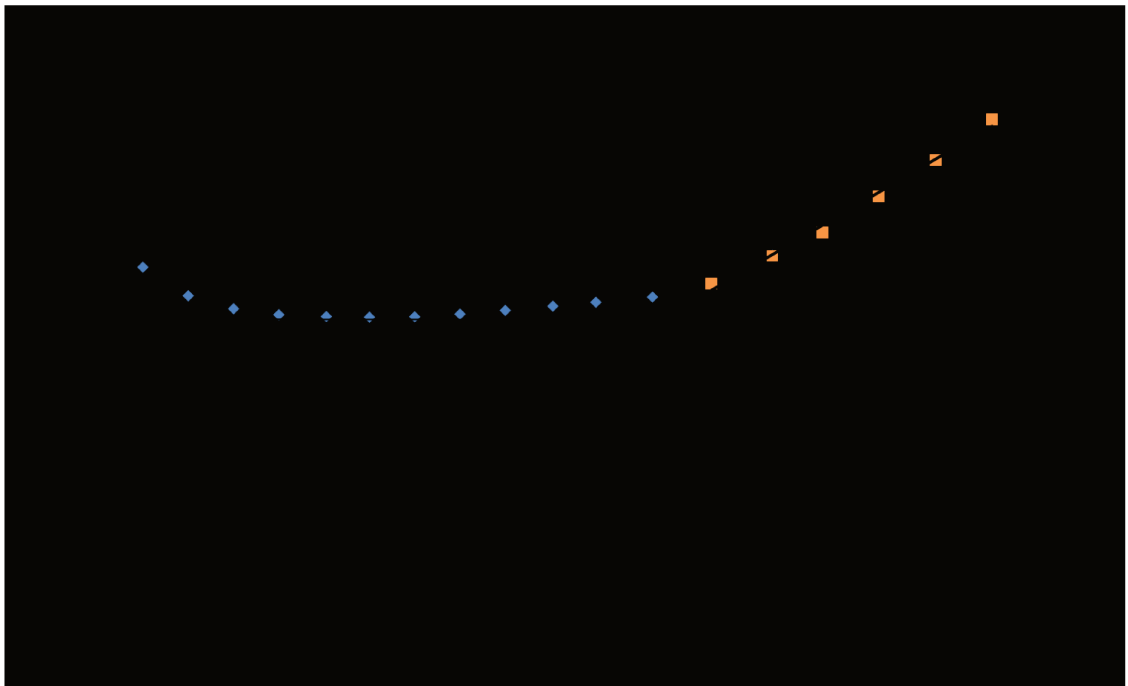
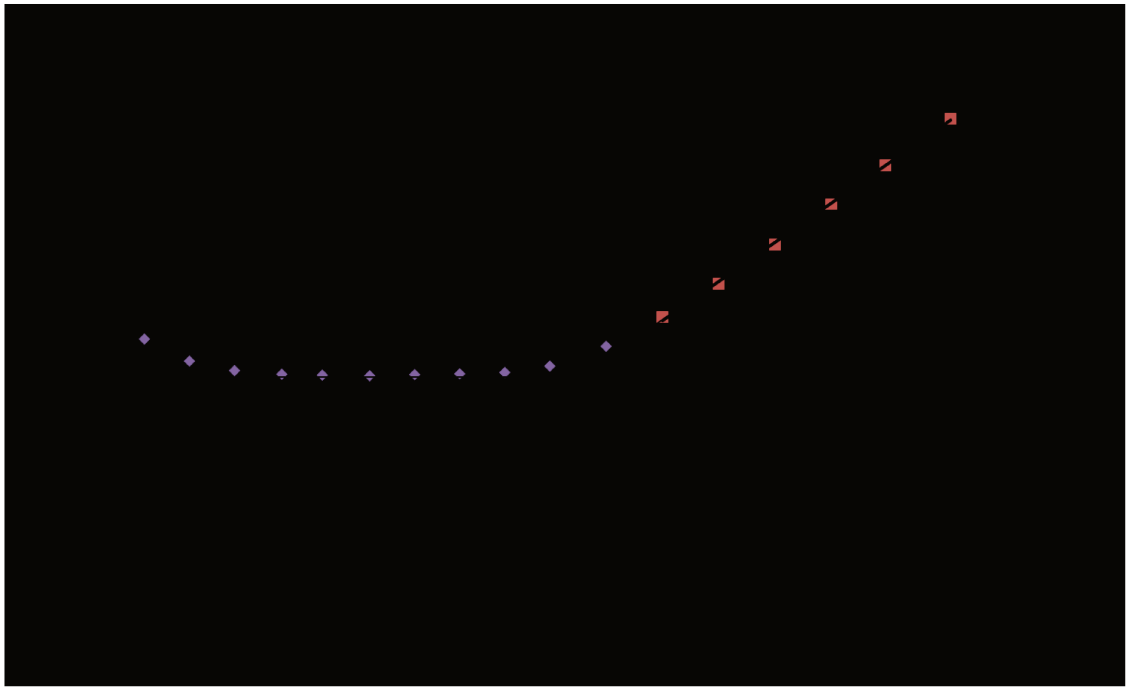
3.6 Apéndice A.3

3.6.A.3.1. Curvas y datos de titulaciones conductimétricas

Soluciones empleadas			
Normalidad HCl (usada en determinación factor solución NaOH)	0,1	Factor HCl	1,029
Normalidad NaOH	0,1	Factor NaOH	1,093

Cálculos Grupos Ácidos (meq/kg)			
<i>MC1 (madera cruda)</i>			
MS, g	3,095	}	Promedio ácidos libres 71,0 meq/Kg
V pe, ml	2,248		
Grupos ácidos, meq/kg	79,4		
<i>MC2 (madera cruda)</i>			
MS, g	3,356	}	71,0 meq/Kg
V pe, ml	1,923		
Grupos ácidos, meq/kg	62,6		
<i>15 min</i>			
MS, g	2,657		
V pe, ml	3,925		
Grupos ácidos, meq/kg	161,5		
<i>30 min</i>			
MS, g	3,124	Grupos ácidos totales	
V pe, ml	4,665	163,2 – 71,0 =	
Grupos ácidos, meq/kg	163,2	92,2	





3.6.A.3.2. Determinación de grupos fenólicos libres

SOLUCIONES				
Solución Titulante				
HCl (mol/L)	0,1010			
Soluciones				
	g solución	V HCl (ml)	C (mol/L)	Promedio
C NaOH 0,03 + NaCl 0,47	108,12	29,0	0,0290	0,0290
	104,42	28,0	0,0290	
C NaOH 0,06 + NaCl 0,44	49,63	26,8	0,0584	0,0582
	49,42	26,5	0,0580	
Densidad de soluciones de NaOH		1,017		
MUESTRAS	1	2	3	4
Madera seca (g)	1,46	1,52	1,52	1,53
Erlenmeyer (g)	86,79	108,61	136,75	109,38
Madera húmeda (g)	7,74	8,76	7,97	9,75
NaOH 0,03N o 0,06N (g)	313,26	295,22	279,00	294,95
V sobrenadante (g)	144,66	150,41	143,54	150,43
Diferencia (g)	263,40	265,35	279,96	263,57
V + madera (g)	172,54	149,61	139,49	150,30
V HCl sobrenadante (ml)	38,6	39,9	77,7	81,3
V HCl + madera (ml)	50,1	43,4	80,4	86,1
Diferencia (ml)	11,50	3,55	2,70	4,75
Solución original (mol/L)	0,029	0,029	0,05818	0,05818
C _{sobrenadante} (mol/L)	0,02741	0,02722	0,05561	0,05552
C _{+madera} (mol/L)	0,02983	0,02980	0,05921	0,05882
Grupos acídicos ionizados (eq)	0,00038	0,00039	0,00048	0,00045
Grupos acídicos ionizados (eq/g madera seca)	0,00029	0,00028	0,00035	0,00032
Promedio (eq/kg)	0,2816		0,3360	
Desviación estándar	0,0055		0,0175	
Equivalentes "Devueltos", (eq)	0,00041	0,00038	0,00049	0,00049
Equivalentes "Devueltos", (eq/g madera seca)	0,00031	0,00027	0,00036	0,00035
Promedio	0,2913		0,3544	
Desviación estándar	0,0245		0,0056	

3.6.A.3.3. Datos empleados en la regresión no lineal de los parámetros de la cinética con propósitos de modelado.

AcG (%)	OH _o (mol/L)	Temp (K)	Tiempo (min)	Grado reacción	AG ⁻ (mol/L)	PhO ⁻ (mol/L)	Coefficiente Donnan	OH _i (mol/L)
1,4514	0,01	0	0	0	0,0444	0	4,6524	0
1,4359	0,01	323	5	0,011	0,0450	0,0015	4,8569	0,0021
1,3016	0,01	323	10	0,103	0,0503	0,0147	6,6534	0,0015
1,2543	0,01	323	20	0,136	0,0522	0,0194	7,2927	0,0014
0,9932	0,01	323	40	0,316	0,0626	0,0450	10,8475	0,0009
1,3522	0,01	343	5	0,068	0,0483	0,0097	5,9731	0,0017
1,0689	0,01	343	10	0,264	0,0596	0,0376	9,8135	0,0010
0,8367	0,01	343	20	0,424	0,0688	0,0603	12,9898	0,0008
0,5933	0,01	343	40	0,591	0,0784	0,0842	16,3301	0,0006
1,0978	0,01	363	5	0,244	0,0584	0,0347	9,4190	0,0011
0,9024	0,01	363	10	0,378	0,0662	0,0539	12,0903	0,0008
0,6364	0,01	363	20	0,562	0,0767	0,0800	15,7384	0,0006
0,5294	0,01	363	40	0,635	0,0810	0,0905	17,2085	0,0006
0	0,1	0	0	0	0,0444	0	1,2462	0
0,4521	0,1	323	5	0,689	0,0841	0,0981	2,2634	0,0442
0,2702	0,1	323	10	0,814	0,0913	0,1160	2,4763	0,0404
0,2131	0,1	323	40	0,853	0,0935	0,1216	2,5443	0,0393
0,3297	0,1	343	5	0,773	0,0889	0,1101	2,4060	0,0416
0,2826	0,1	343	10	0,805	0,0908	0,1148	2,4616	0,0406
0	0,1	363	35	1	0,1020	0,1425	2,8019	0,0357
0	1	323	40	1	0,1020	0,1425	1,1297	0,8852
0	1	343	30	1	0,1020	0,1425	1,1297	0,8852
0	1	363	15	1	0,1020	0,1425	1,1297	0,8852

3.6.A.3.4. Tabla de determinaciones de espectroscopía IR

P₁₇₃₅ⁿ= intensidad de los picos de grupos acetilos de la muestra, normalizada

P₁₇₃₅= intensidad de los picos de grupos acetilos de la muestra, medida

P₁₅₁₀= intensidad del pico de lignina de la muestra, medida

Promedio = Promedio de todas las muestras

SD = Desviación estándar

G = (Promedio – Medida “x”)/SD

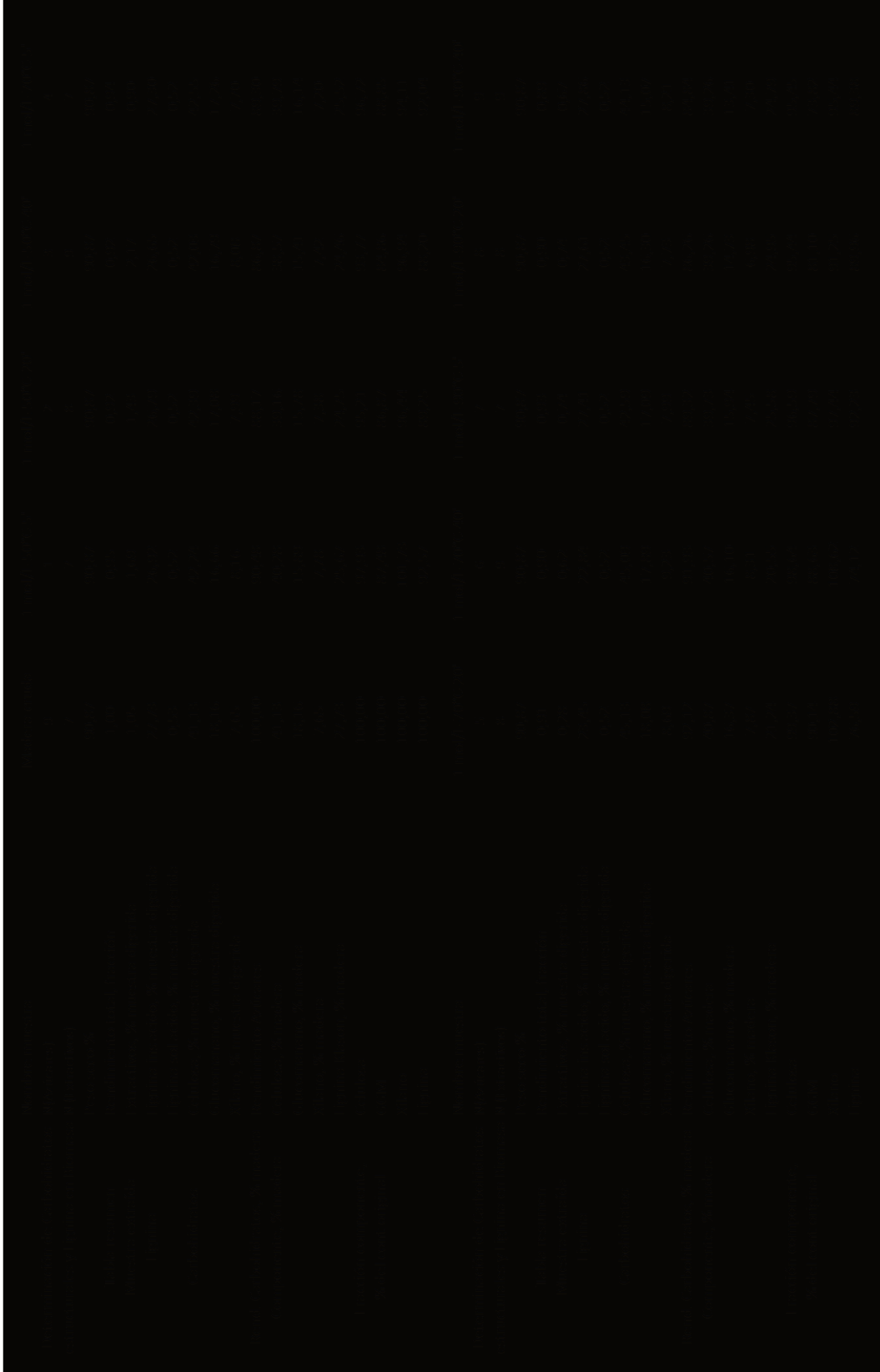
Ok? = si G>1.672, “x” se rechaza, sino es aceptado.

Final= Promedio de los datos aceptados

Lámina	Nombre	P ₁₇₃₅	P ₁₅₁₀	P ⁿ ₁₇₃₅	Decremento relativo (Rd)	Promedio	SD	G	Ok?	Final
MC1	Madera Cruda (6)	0,22	0,28	0,77				1,02	ok	
MC2	Madera Cruda (7)	0,23	0,33	0,70				1,74	rech	
MC3	Madera Cruda (8)	0,21	0,27	0,77				1,27	ok	
MC4	Madera Cruda (9)	0,20	0,27	0,75				0,18	ok	
MC5	Madera Cruda (10)	0,21	0,29	0,71	0,00	0,74	0,03	1,05	ok	0,75
MC6	Madera Cruda (11)	0,20	0,27	0,74				0,09	ok	
MC7	Madera Cruda (12)	0,21	0,28	0,75				0,20	ok	
MC8	Madera Cruda (13)	0,20	0,27	0,73				0,52	ok	
MC9	Madera Cruda (14)	0,20	0,25	0,77				1,19	ok	
MC10	Madera Cruda (15)	0,22	0,30	0,72				0,65	ok	
T1	pH12 50C 5 min (1)	0,19	0,27	0,71	-4,69			0,64	ok	
T2	pH12 50C 5 min (2)	0,21	0,29	0,71	-4,46			0,72	ok	
T3	pH12 50C 5 min (3)	0,22	0,33	0,66	-11,39	-6,70	3,11	1,51	ok	-6,70
T4	pH12 50C 5 min (4)	0,21	0,30	0,68	-8,41			0,55	ok	
T5	pH12 50C 5 min (5)	0,22	0,30	0,71	-4,53			0,70	ok	
T6	pH12 50C 10 min (1)	0,21	0,30	0,69	-7,90			0,33	ok	
T7	pH12 50C 10 min (2)	0,20	0,28	0,70	-6,28			0,80	ok	
T8	pH12 50C 10 min (3)	0,21	0,31	0,68	-9,59	-7,43	1,42	1,52	ok	-7,43
T9	pH12 50C 10 min (4)	0,20	0,29	0,69	-7,30			0,09	ok	
T10	pH12 50C 10 min (5)	0,22	0,31	0,70	-6,06			0,96	ok	
T11	pH12 50C 20 min (1)	0,19	0,29	0,66	-11,38			0,51	ok	
T12	pH12 50C 20 min (2)	0,19	0,29	0,67	-10,56			0,17	ok	
T13	pH12 50C 20 min (3)	0,20	0,30	0,67	-10,49	-10,76	1,21	0,22	ok	-10,76
T14	pH12 50C 20 min (4)	0,19	0,29	0,65	-12,32			1,29	ok	
T15	pH12 50C 20 min (5)	0,19	0,28	0,68	-9,04			1,41	ok	
T16	pH12 50C 40 min (1)	0,19	0,30	0,64	-13,69			0,96	ok	
T17	pH12 50C 40 min (2)	0,18	0,28	0,64	-14,22			0,81	ok	
T18	pH12 50C 40 min (3)	0,18	0,30	0,62	-16,35	-17,03	3,47	0,20	ok	-17,03
T19	pH12 50C 40 min (4)	0,19	0,31	0,61	-18,83			0,52	ok	
T20	pH12 50C 40 min (5)	0,16	0,27	0,58	-22,07			1,45	ok	
T21	pH12 70C 5 min (1)	0,18	0,26	0,68	-8,74			0,59	ok	
T22	pH12 70C 5 min (2)	0,19	0,28	0,66	-11,48			0,32	ok	
T23	pH12 70C 5 min (3)	0,19	0,28	0,69	-7,17	-10,52	3,04	1,10	ok	-10,52
T24	pH12 70C 5 min (4)	0,17	0,27	0,63	-15,15			1,52	ok	
T25	pH12 70C 5 min (5)	0,18	0,27	0,67	-10,05			0,15	ok	
T26	pH12 70C 10 min (1)	0,17	0,26	0,64	-14,48			0,40	ok	
T27	pH12 70C 10 min (2)	0,17	0,26	0,66	-11,93			0,29	ok	
T28	pH12 70C 10 min (3)	0,17	0,27	0,62	-17,06	-13,00	3,67	1,11	ok	-13,00
T29	pH12 70C 10 min (4)	0,20	0,29	0,69	-7,30			1,55	ok	
T30	pH12 70C 10 min (5)	0,16	0,25	0,64	-14,24			0,34	ok	
T31	pH12 70C 20 min (1)	0,16	0,28	0,57	-23,01			0,34	ok	
T32	pH12 70C 20 min (2)	0,16	0,29	0,56	-25,36			1,06	ok	
T33	pH12 70C 20 min (3)	0,16	0,28	0,58	-22,59	-23,59	1,67	0,60	ok	-23,59
T34	pH12 70C 20 min (4)	0,16	0,27	0,58	-21,66			1,15	ok	
T35	pH12 70C 20 min (5)	0,17	0,30	0,56	-25,31			1,03	ok	
T36	pH12 70C 40 min (1)	0,14	0,27	0,53	-29,12			0,42	ok	
T37	pH12 70C 40 min (2)	0,14	0,26	0,54	-27,28			0,98	ok	
T38	pH12 70C 40 min (3)	0,14	0,26	0,54	-28,32	-30,51	3,31	0,66	ok	-30,51
T39	pH12 70C 40 min (4)	0,14	0,29	0,50	-32,62			0,64	ok	
T40	pH12 70C 40 min (5)	0,14	0,29	0,48	-35,23			1,42	ok	
T41	pH12 90C 5 min (1)	0,17	0,29	0,60	-19,61	-16,34	2,14	1,53	ok	-16,34

T42	pH12 90C 5 min (2)	0,17	0,26	0,65	-13,60			1,28	ok	
T43	pH12 90C 5 min (3)	0,17	0,28	0,63	-16,23			0,05	ok	
T44	pH12 90C 5 min (4)	0,17	0,27	0,63	-16,27			0,03	ok	
T45	pH12 90C 5 min (5)	0,16	0,26	0,63	-15,98			0,17	ok	
T46	pH12 90C 10 min (1)	0,16	0,29	0,54	-27,82			0,12	ok	
T47	pH12 90C 10 min (2)	0,16	0,31	0,52	-30,75			1,37	ok	
T48	pH12 90C 10 min (3)	0,16	0,29	0,54	-28,00	-27,55	2,34	0,19	ok	-27,55
T49	pH12 90C 10 min (4)	0,15	0,26	0,57	-24,24			1,42	ok	
T50	pH12 90C 10 min (5)	0,16	0,30	0,55	-26,93			0,26	ok	
T56	pH12 90C 20 min (1)	0,13	0,26	0,48	-35,80			0,41	ok	
T57	pH12 90C 20 min (2)	0,10	0,22	0,47	-37,46			0,02	ok	
T58	pH12 90C 20 min (3)	0,13	0,32	0,42	-44,26	-37,52	4,20	1,60	ok	-37,52
T59	pH12 90C 20 min (4)	0,11	0,22	0,50	-32,81			1,12	ok	
T60	pH12 90C 20 min (5)	0,13	0,27	0,47	-37,27			0,06	ok	
T51	pH12 90C 40 min (1)	0,11	0,26	0,44	-40,98			1,67	ok	
T52	pH12 90C 40 min (2)	0,11	0,29	0,37	-49,96			0,72	ok	
T53	pH12 90C 40 min (3)	0,11	0,28	0,39	-47,96	-47,26	3,76	0,18	ok	-47,26
T54	pH12 90C 40 min (4)	0,11	0,29	0,40	-47,08			0,05	ok	
T55	pH12 90C 40 min (5)	0,10	0,28	0,37	-50,33			0,81	ok	
T66	pH13 50C 5 min (1)	0,11	0,26	0,43	-42,52			0,71	ok	
T67	pH13 50C 5 min (2)	0,11	0,25	0,43	-42,30			0,58	ok	
T68	pH13 50C 5 min (3)	0,11	0,25	0,44	-41,73	-41,35	1,65	0,23	ok	-42,07
T69	pH13 50C 5 min (4)	0,10	0,22	0,46	-38,46			1,75	rech	
T70	pH13 50C 5 min (5)	0,10	0,22	0,44	-41,72			0,23	ok	
T61	pH13 50C 10 min (1)	0,09	0,25	0,36	-51,68			0,10	ok	
T62	pH13 50C 10 min (2)	0,09	0,27	0,32	-57,05			1,17	ok	
T63	pH13 50C 10 min (3)	0,08	0,21	0,40	-46,67	-51,20	5,02	0,90	ok	-51,20
T64	pH13 50C 10 min (4)	0,10	0,25	0,41	-45,60			1,12	ok	
T65	pH13 50C 10 min (5)	0,07	0,21	0,34	-54,99			0,76	ok	
T71	pH13 50C 20 min (1)	0,09	0,27	0,34	-63,62			0,12	ok	
T72	pH13 50C 20 min (2)	0,09	0,31	0,30	-67,87			1,22	ok	
T73	pH13 50C 20 min (3)	0,09	0,29	0,32	-65,55	-63,17	3,85	0,62	ok	-63,17
T74	pH13 50C 20 min (5)	0,10	0,27	0,39	-58,17			1,30	ok	
T75	pH13 50C 20 min (6)	0,10	0,28	0,37	-60,66			0,65	ok	
T76	pH13 50C 40 min (1)	0,08	0,28	0,28	-61,99			0,12	ok	
T77	pH13 50C 40 min (2)	0,07	0,28	0,26	-64,62			0,76	ok	
T78	pH13 50C 40 min (3)	0,09	0,27	0,34	-54,88	-61,47	4,16	1,58	ok	-61,47
T79	pH13 50C 40 min (4)	0,08	0,29	0,29	-60,54			0,22	ok	
T80	pH13 50C 40 min (5)	0,08	0,30	0,26	-65,32			0,92	ok	
T81	pH13 70C 5 min (2)	0,11	0,32	0,35	-53,75			0,46	ok	
T101	pH13 70C 5 min (3)	0,09	0,27	0,34	-54,64			0,11	ok	
T102	pH13 70C 5 min (4)	0,10	0,29	0,36	-51,59	-54,91	2,52	1,32	ok	-54,91
T105	pH13 70C 5 min (5)	0,11	0,32	0,33	-56,35			0,57	ok	
T115	pH13 70C 5 min (6)	0,10	0,31	0,31	-58,20			1,31	ok	
T82	pH13 70C 10 min (1)	0,09	0,28	0,32	-57,80			0,90	ok	
T106	pH13 70C 10 min (2)	0,08	0,26	0,29	-61,44			0,22	ok	
T107	pH13 70C 10 min (3)	0,09	0,30	0,29	-61,83	-60,72	3,23	0,34	ok	-60,72
T109	pH13 70C 10 min (4)	0,08	0,25	0,32	-57,33			1,05	ok	
T110	pH13 70C 10 min (5)	0,08	0,30	0,26	-65,19			1,38	ok	

3.6.A.3.5. *Tabla resumen de la determinación de carbohidratos y lignina.*



3.6.A.3.5 Continuación tabla



3.6.A.3.6.a. Código de Matlab empleado en el nuevo fiteo del modelo cinético.

Nombre archivo: findggmparameters.m

```
function [Apeelopt, Astopopt, Ahydroopt, Epeelopt, Estopopt,
Ehydroopt,sse, Klopt, K2opt, Kaopt ] = findggmparameters( degtable,
Ap0, As0, Ah0, Ep0, Es0, Eh0,K10, K20, Ka0 )
%FINDGGMPARAMETERS
% The function searches for the kinetic parameters (activation
energies and frequency factors) that minimize the difference between
calculated and experimental values. The experimental values are given
in the "degtable" parameter in the order time, oh-level, temperature
(K) and ggm content. The other input parameters are the starting
values for the iteration algorithm.

R = 8.3143; % Universal gas constant (J/mol.K)

pp0 = [Ap0 As0 Ah0 Ep0 Es0 Eh0 K10 K20 Ka0]; %
normT = 383;
qq0 = pp0;
qq0(1:3) = qq0(1:3) ./exp(-pp0(4:6)/(R*normT));
qq0(7) = qq0(7)/1e-15;
qq0(8) = qq0(8)/1e-15;
qq0(9) = qq0(9)/1e-15;
options = optimset('TolFun', 1e-7);
lb= [6.0e14/exp(-pp0(4)/(R*normT)), 3.0e13/exp(-pp0(5)/(R*normT)),
1.0e11/exp(-pp0(6)/(R*normT)),0,0,0];
ub= [6.0e16/exp(-pp0(4)/(R*normT)), 3.0e15/exp(-pp0(5)/(R*normT)),
1.0e13/exp(-pp0(6)/(R*normT)),1e8,1e8,1e8];
[qq,sse] = lsqnonlin( @calculateggmdiff,qq0,lb,ub,options);

Apeelopt = qq(1)*exp(-qq(4)/(R*normT));
Astopopt = qq(2)*exp(-qq(5)/(R*normT));
Ahydroopt = qq(3)*exp(-qq(6)/(R*normT));

Epeelopt = qq(4); Estopopt = qq(5); Ehydroopt = qq(6);
Klopt = qq(7)*1e-15; K2opt = qq(8)*1e-15; Kaopt = qq(9)*1e-15;

function ggmdiffseq = calculateggmdiff(qq0)
    DataLength = length(degtable);
    ggmdiffseq = zeros(DataLength,1);
    for i=1:DataLength
        ggmdiffseq(i) = ggm_deg(degtable(i,1:3),qq0) -
degtable(i,4);
    end
end

function Remaining_ggm = ggm_deg(x_data,qq0)

% PARAMETERS
N = 250;
deltat = x_data(1)/N;

T = x_data(3);

Apeel = exp(-qq0(4)/(R*normT))*qq0(1);
Astop = exp(-qq0(5)/(R*normT))*qq0(2);
Ahydro = exp(-qq0(6)/(R*normT))*qq0(3);
Ep = qq0(4);
```

```

Es = qq0(5);
Eh = qq0(6);
K1 = qq0(7)*1e-15;
K2 = qq0(8)*1e-15;
Ka = qq0(9)*1e-15;
Kw = 1e-14; % dissociation constant of water

kp = Apeel*exp(-Ep/(R*T)); % propagation rate constant
ks = Astop*exp(-Es/(R*T)); % termination rate constant
kh = Ahydro*exp(-Eh/(R*T)); % hydrolysis rate constant
Giszero = 0.96; % GGM mole fraction insoluble in alkali (at a given OH
concentration at 20C after 240 min treatment)
GRzero = 0.0075; % Initial GR mole fraction in wood
GEzero = 0; % Initial GE mole fraction in wood
Pdegzero = 0; % Initial Pdeg mole fraction in wood

% INITIAL CONDITIONS (mol/L)

OH = x_data(2);
GGM = Giszero.*ones(N,1);
GE = GEzero.*ones(N,1);
GR = GRzero.*ones(N,1);
Pdeg = Pdegzero.*ones(N,1);
Hplus = Kw./OH;
Alpha = K1./((Hplus).^2+K1*Hplus+K1*K2);

% MASS BALANCES
% For GGM
%(dGE/dt) = kp*a*(Hplus+K2)*GR
%-(dGR/dt) = ks*a*K2*GR
%(dP/dt) = kh*Ka*((Gis-P)/(Hplus+Ka))
% GGM = Gis-GE-P

for t = 1:N

    GGM(t) = GGM(1)-GE(t)-Pdeg(t); %
    GR(t+1) = GR(t)-deltat*ks.*Alpha.*K2.*GR(t);
    GE(t+1) = GE(t)+deltat*kp.*Alpha.*(Hplus+K2).*GR(t);
    Pdeg(t+1) = Pdeg(t)+deltat*kh*Ka.*((GGM(t)-Pdeg(t))./(Hplus+Ka));
end

Remaining_ggm = GGM(N);

end

end

```

Nombre archivo: fitting_commands.m

```

data = xlsread('ggm-data-b.xlsx'); % reading in the data
Ap0 = 6.3e15; As0 = 3.3e14; Ah0 = 1.7e12; % Initial guess
Ep0 = 112500; Es0 = 110600; Eh0 = 98000; % Initial guess
K10 = 1.3e-13; K20 = 7.9e-15; Ka0 = 2.22e-15; % Initial guess
[Apeelopt, Astopopt, Ahydroopt, Epeelopt, Estopopt, Ehydroopt, sse,
K1opt, K2opt, Kaopt] = findggmparameters(data, Ap0, As0, Ah0, Ep0,
Es0, Eh0, K10, K20, Ka0 );

```

Notas:

- x_data es un archivo que contiene una lista de los datos experimentales tomados de Paananen y col. y de la Tabla 3.14 que el programa utiliza para realizar el ajuste.
- normT es un valor de temperatura usado para transformar los factores pre-exponenciales a números de menor orden, que resultan más fácilmente usados por el programa.

3.6.A.3.6.b. Código de Matlab usado para la simulación del modelo de degradación de GGM.

```
function [Hplus,Gminus,GE,Pdeg,Alpha,GR,GGM,Lig1,Lig2,Lig] =
ggm_degradation_model

% PARAMETERS

deltat = 0.01; % Time step (min)

T = input('please enter T (in K)= '); % Temperature (K)
R = 8.3143; % Universal gas constant (J/mol.K)

Apeel = 6.37e15; % Arrenius' constant for peeling (1/min)
Astop = 3.32e14; % Arrenius' constant for stopping (1/min)
Ahydro = 1.71e12; % Arrenius' constant for hydrolysis (1/min)
Ep = 112500; % Activation energy for peeling reactions (J/mol)
Es = 110600; % Activation energy for stopping reactions (J/mol)
Eh = 98100; % Activation energy for hydrolysis reactions (J/mol)

K1 = 1.3e-13; % ionization constant neutral-monoanion
K2 = 7.91e-15; % ionization constant mono-dianion
Ka = 2.22e-15; % acid dissociation constant
Kw = 1e-14; % dissociation constant of water

kp = Apeel*exp(-Ep/(R*T)); % propagation rate constant
ks = Astop*exp(-Es/(R*T)); % termination rate constant
kh = Ahydro*exp(-Eh/(R*T)); % hydrolysis rate constant
% GGMwzero = 15.8; % Initial GGM concentration in wood (gGGM/gwood)
Giszero = 0.96; % GGM mole fraction insoluble in alkali (at a given OH
concentration at 20C after 240 min treatment)
GRzero = 0.0075; % Initial GR mole fraction in wood
GEzero = 0; % Initial GE mole fraction in wood
Pdegzero = 0; % Initial Pdeg mole fraction in wood
Ligszero = 0.04; % Soluble part of lignin
Lig1zero = 0.14; % Easily removable lignin
Lig2zero = 0.82; % Resistant lignin
Alig1 = 8.94E10; % pre exponential factor for L1 delignification
(1/min)
Alig2 = 1.08E14; % pre exponential factor for L2 delignification
(1/min)
Elig1 = 89100; % Activation energy for L1 delignification (J/mol)
Elig2 = 128500; % % Activation energy for L1 delignification (J/mol)
mlig1 = 0; % power for OH in L1 delignification
mlig2 = 0.26; % power for OH in L2 delignification
klig1 = Alig1*exp(-Elig1/(R*T));
klig2 = Alig2*exp(-Elig2/(R*T));

% INITIAL CONDITIONS

OH = [0.1 0.31 0.93 1.55]; % This allows simulation for several alkali
concentrations
Gminus = Ka.*Giszero./((Kw./OH(1,:))+Ka);
GGM = Giszero.*ones(1,4);
```



```

GE = GEzero.*ones(1,4);
GR = GRzero.*ones(1,4);
Pdeg = Pdegzero.*ones(1,4);
Hplus = Kw./OH(1,:);
Alpha = K1./((Hplus(1,:)).^2+K1*Hplus(1,.)+K1*K2);
Lig = (1-Ligszero)*ones(1,4);
Lig1 = Lig1zero*ones(1,4);
Lig2 = Lig2zero*ones(1,4);

% MASS BALANCES
% For GGM
%(dGE/dt) = kp*a*(Hplus+K2)*GR
%-(dGR/dt) = ks*a*K2*GR
%(dP/dt) = kh*KA*((Gis-P)/(Hplus+KA))
% GGM = Gis-GE-P

for t = 1:12300 % 123 minute simulation
    GGM(t,:) = GGM(1,:) - GE(t,.)-Pdeg(t,.); %
    Hplus(t,:) = Kw./OH(1,.);
    Gminus(t,:) = Ka.*(Giszero-Pdeg(t,.)-GE(t,))./((Kw./OH(1,.)+Ka));
    Alpha(t,:) = K1./(((Hplus(t,.)).^2)+K1.*Hplus(t,.)+K1.*K2);
    GR(t+1,:) = GR(t,.) - deltat*ks.*Alpha(t,.)*.K2.*GR(t,.);
    GE(t+1,:) = GE(t,.)+...
        ...deltat*kp.*Alpha(t,.)*(Hplus(t,.)+K2).*GR(t,.);
    Pdeg(t+1,:) = Pdeg(t,.)+...
        ...deltat*kh*Ka.*((GGM(t,.)-Pdeg(t,.)/(Hplus(t,.)+Ka));
    Lig(t,.) = (Lig1(t,.)+Lig2(t,.);
    Lig1(t+1,.) = Lig1(t,.)-...
        ...deltat*klig1*Lig1(t,.)*((OH(1,.)).^mlig1);
    Lig2(t+1,.) = Lig2(t,.)-...
        ...deltat*klig2*Lig2(t,.)*((OH(1,.)).^mlig2);
end
subplot(1,2,1);plot (GGM(1:100:12300,3))
title 'GGM'
subplot(1,2,2);plot (Lig(1:100:12300,3))
title 'Lig'
end

```

Capítulo 4: Difusión

4. Difusión

La capilaridad efectiva y los coeficientes de difusión en medio líquido permiten el análisis de la difusión de iones en la madera. En este capítulo se estudia el área capilar transversal efectiva (en inglés, 'effective capillary cross sectional area' o ECCSA). Se presenta un método para su determinación experimental y se estudia la dependencia de la ECCSA en madera de pino con variables como la temperatura, concentración de álcali y reacciones químicas.

4.1. Aspectos Generales

En el pulpado químico, las reacciones principales tienen lugar en fase heterogénea, ya que se producen entre la madera (fase sólida) y el licor de pulpado (fase líquida).

Se considera que la impregnación se produce por medio de dos mecanismos diferentes: penetración y difusión. (Stone, 1957; Stone y Green, 1958; Akhtaruzzaman y Virkola, 1979; Jiménez y col., 1989; Sharareh y col., 1996). Cuando las astillas secas de madera se ponen en contacto con el licor de impregnación inicialmente el fenómeno controlante es la penetración. Sin embargo, cuando se utiliza madera fresca (nunca secada) o adecuadamente vaporada, el mecanismo de control que determina la velocidad de impregnación es la difusión.

En la penetración, el líquido es transportado a través de los capilares y conductos de la madera usando principalmente un gradiente de presión como fuerza impulsora. En este caso el movimiento se produce dentro de los elementos de transporte de la madera, es decir, para el caso de coníferas, en el interior de las traqueidas.

La velocidad de penetración en una dirección a lo largo de la cual los elementos de transporte no están presentes es controlada por el diámetro de los capilares (Stone y Green, 1958) y es relativamente lenta.

La madera puede llegar a saturarse de líquido con el agua que está presente naturalmente en ella, el condensado durante el pre-vaporado y el líquido que entra debido a la penetración de licor.

Para el segundo mecanismo de impregnación la difusión de iones solubles a través del medio líquido, la fuerza impulsora es el gradiente de concentración.

4.2. Caracterización de la velocidad de difusión

La variabilidad de la madera es la principal dificultad cuando se trata de caracterizar sus propiedades de difusión. Estas no sólo son afectadas por el tipo y edad de la madera, la dirección de transporte, la posición radial en el tronco (la diferencia entre la albura y el duramen), sino también por las diferencias dadas por los anillos de crecimiento anual, y la presencia de vasos y elementos parenquimáticos. Algunos autores afirman que, a pesar de que hay una gran variabilidad en la permeabilidad de la madera entre las especies de madera o incluso dentro de un anillo de crecimiento anual de un tronco, el coeficiente de difusión muestra poca variabilidad (Fanz y col., 1975). Esto puede ser aceptado si se considera una escala de distancia suficientemente grande.

Para estudiar la madera como un material poroso, Stone (1957) define el área transversal capilar efectiva (ECCSA) como la relación entre la conductividad eléctrica de la madera impregnada de solución y la conductividad eléctrica de la misma solución medida con el mismo

dispositivo. La analogía entre el coeficiente de difusión y la conductividad eléctrica se utiliza para analizar indirectamente capilaridad efectiva.

Un concepto similar ya ha sido propuesto para otros materiales porosos de baja conductividad. El factor de formación se definió para cualquier material sólido no conductor, saturado con una solución conductora, como la relación entre la conductividad eléctrica de la solución y la conductividad del sólido saturado de líquido (Snyder y Marchand, 2001).

$$\vartheta = \frac{K_S}{K_C} \quad (4.1)$$

K_S : conductividad de la solución (mho)

K_C : conductividad del sólido saturado de líquido (mho)

ϑ : factor de formación

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

La conductividad de la solución se puede expresar como:

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

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

c : concentración ($\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$)

z : valencia

F : constante de Faraday ($96,49 \text{ C} \cdot \text{eq}^{-1}$)

La movilidad iónica está relacionada con el coeficiente de difusión a través de la ecuación de Einstein, que solo es estrictamente válida para soluciones diluidas:

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

R : constante universal de los gases ideales ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

Las expresiones (4.2) y (4.3) muestran que el coeficiente de difusión y la conductividad son ambos proporcionales a la movilidad iónica. Cuando se reemplazan en la ecuación (4.1), se obtiene la ecuación (4.4), que dice que el factor de formación puede determinarse a partir de la relación de conductividades:

$$\vartheta = \frac{K_S}{K_C} = \frac{D_S}{D_C} \quad (4.4)$$

D_S = coeficiente de difusión en medio líquido ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

D_C = coeficiente de difusión efectivo en madera ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Esta relación también es válida a altas concentraciones debido a que la ecuación de Einstein computa un error que afecta a ambos coeficientes de difusión en la expresión (4.4), anulándose entre sí (Snyder y Marchand, 2001).

Sin embargo, en madera, la diferencia de concentración entre el líquido interno y externo debido al efecto Donnan debe ser considerada. Para ello, es necesario utilizar una concentración de iones por encima de un mínimo (Inalbon, 2008).

A partir de la definición de ECCSA se puede concluir que se trata de la inversa del factor de formación que se ha mencionado anteriormente:

$$ECCSA = \frac{1}{\vartheta} = \frac{K_C}{K_S} = \frac{D_C}{D_S} \quad (4.5)$$

En la literatura se puede encontrar información con respecto a los coeficientes de difusión de los diferentes iones en solución. Usando estos datos junto con ECCSA, el coeficiente de difusión para la madera saturada de solución se puede determinar para cada ión (Inalbon y col., 2009):

$$D_i^{eff} = ECCSA \cdot D_i^0 \quad (4.6)$$

D_i^{eff} = coeficiente de difusión efectivo en la madera para la especie "i".

D_i^0 = coeficiente de difusión en medio líquido para la especie "i".

En la siguiente sección de este capítulo se analiza la relación entre los coeficientes de difusión en medio líquido, la concentración y la temperatura. Para este propósito se utilizan consideraciones teóricas y datos de la literatura.

4.2.1. Análisis de la difusión en medio líquido

4.2.1.1. Coeficientes de difusión de iones

La ecuación de Nernst-Einstein se puede aplicar para calcular coeficientes de difusión de iones, la cual es estrictamente aplicable sólo a dilución infinita (Newman, 1973):

$$D_i^0 = \frac{R \cdot T \cdot \lambda_i^0}{|z_i| \cdot F^2} = 8,93 \times 10^{-10} \cdot T \cdot \lambda_i^0 \quad (4.7)$$

D_i^0 : coeficiente de difusión del ión a dilución infinita ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

F: constante de Faraday = 23068,1 ($\text{cal} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$)

R: constante universal de los gases = 1,9872 ($\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

λ_i^0 : conductancia a dilución infinita ($\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}$)

z_i : valencia del ión

En consecuencia, con el fin de estimar los coeficientes de difusión en el medio líquido es necesaria una expresión para la conductancia de iones. Para esto, se siguieron dos procedimientos diferentes.

En primer lugar, para OH^- , Na^+ e iones acetato, estaban disponibles datos de la literatura. La Figura 4.1 muestra los valores de conductancia como una función de la temperatura (Robinson y Stokes, 1959). Puede observarse un comportamiento lineal, por lo que realizando un ajuste de los datos se obtuvieron las siguientes ecuaciones de correlación:

$$\lambda^0 (\text{OH}^-) = 3,41 \cdot T - 818,52 \text{ [cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (4.8)$$

$$R^2 = 0,99$$

$$\lambda^0 (\text{Na}^+) = 1,19 \cdot T - 304,15 \text{ [cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (4.9)$$

$$R^2 = 0,99$$

$$\lambda^0 (\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 0,83 \cdot T - 206,5 \text{ [cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (4.10)$$

$$R^2 = 1,000$$

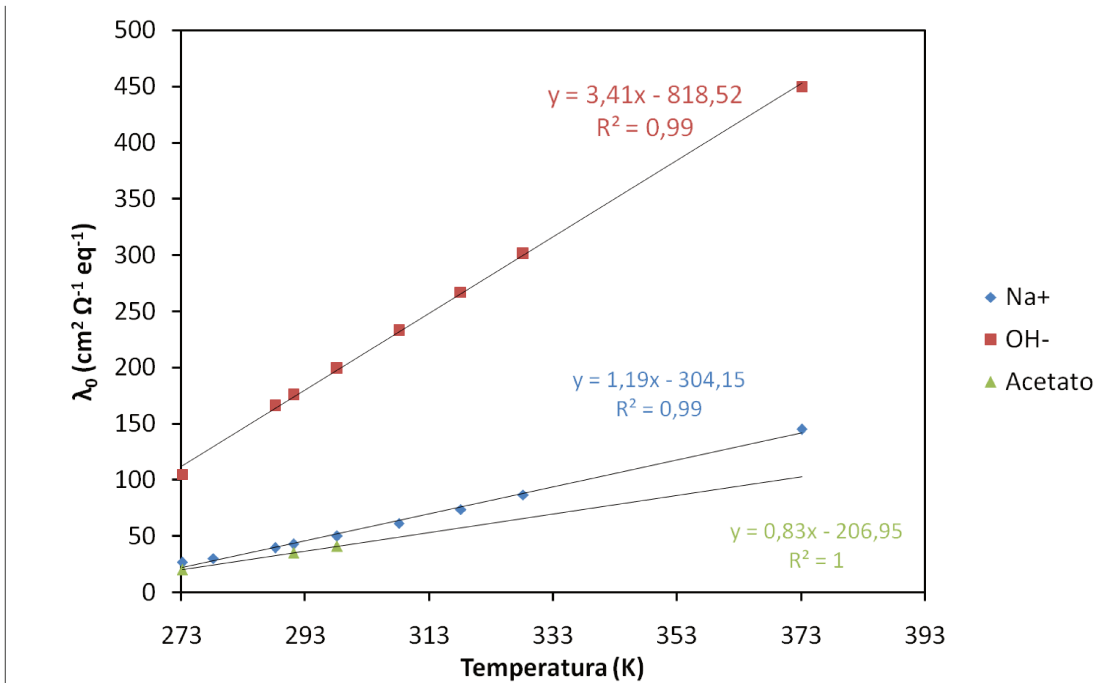
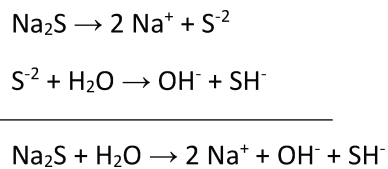


Figura 4.1. Conductancia equivalente para cada ión como una función de la temperatura.

Por otra parte, dado que no había datos disponibles en la literatura para los iones SH⁻, se adoptó un procedimiento diferente. Se prepararon en el laboratorio soluciones acuosas de Na₂S a diferentes concentraciones. Cuando se disuelve Na₂S en agua, se produce el ion SH⁻:



Se realizaron mediciones de conductividad a diferentes temperaturas de estas soluciones y los valores de conductancia resultantes se graficaron versus $C^{0,5}$ de acuerdo a la ley Kohlrausch-Onsager:

$$\Lambda_{\text{Na}_2\text{S}} = \Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}^0 - k \cdot c^{0,5} \quad (4.11)$$

Donde:

$\Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}$: conductividad molar del Na_2S
 $\Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}^0$: conductividad molar límite del Na_2S
 k : constante empírica
 c = concentración

Haciendo $c \rightarrow 0$, se obtuvo para cada temperatura el valor de $\Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}^0$. Después de esto, los valores de conductancia límite se representaron frente a los valores de temperatura correspondientes. Esto hizo posible obtener una expresión de $\Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}^0$ como una función de la temperatura. Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de disolución de Na_2S presentada anteriormente, la conductancia límite para el ion SH^- puede ser escrita como:

$$\lambda_{\text{SH}^-}^0 = \Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}^0 - 2 \cdot \lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{OH}^-}^0 \quad (4.12)$$

Como $\lambda_{\text{OH}^-}^0(T)$ y $\lambda_{\text{Na}^+}^0(T)$ son conocidas (expresiones 4.8 y 4.9), se encontró la conductancia límite para el ión SH^- como una función de la temperatura:

$$\lambda^0(\text{SH}^-) = 1,0367 \cdot T - 243,94 \text{ [cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}] \quad (4.13)$$

A través de la ecuación 4.7 y de las expresiones para la conductancia límite (4.9, 4.10 y 4.13) puede observarse que los coeficientes de difusión se relacionan aproximadamente en forma cuadrática con la temperatura.

4.3. Capilaridad efectiva (ECCSA)

El álcali produce reacciones químicas e hinchamiento al entrar en la madera. Las modificaciones del material afectan su capacidad de transporte. Se puede esperar una variación de los coeficientes de difusión de los reactantes de acuerdo con las condiciones y el grado de avance de la acción alcalina, concentración de reactivos y temperatura.

Stone (1957) comparó la conductividad de la madera sumergida en la solución de interés y la conductividad de la misma solución sin madera. Para una pieza de madera totalmente impregnada (hardwood) de 4 mm de espesor, Stone determinó la evolución de ECCSA por períodos de tiempo de más de 120 horas.

Inalbon en su tesis doctoral (2008) propuso un procedimiento diferente para estudiar ECCSA en madera de eucalipto. Se utilizó un conductímetro de laboratorio con un marco especialmente diseñado para medir ECCSA en láminas de madera. Este método permite mediciones dinámicas de ECCSA para obtener evoluciones en el tiempo que pueden relacionarse a las variables intervinientes en el fenómeno. Este mismo procedimiento se utiliza en la presente tesis para madera de *Pinus sylvestris*.

4.3.1 Procedimiento experimental

4.3.1.1 Materia prima

Se cortaron cubos de madera de *Pinus sylvestris* de 35 mm de lado y se impregnaron con agua destilada mediante la aplicación de, al menos, seis ciclos de vacío y liberación (-720 mm Hg), y

luego se almacenaron a -18°C . Este procedimiento es similar al descrito en el capítulo 3 (Sección 3.3.2.1), pero utilizando agua destilada en lugar de una solución de CuSO_4 .

Utilizando un micrótopo se obtuvieron láminas de $350\ \mu\text{m}$ de espesor de las caras radiales de los cubos y luego se almacenaron a 5°C en su estado húmedo hasta su uso.

4.3.1.2 Determinaciones de capilaridad efectiva

Se utilizó una celda de conductividad de laboratorio de cuatro electrodos (WTW-Tetra Con 325) en conjunto con un marco de PTFE. Este último se compone de dos partes que tienen una ventana de $25\ \text{mm}$ de lado. Cuando se monta el dispositivo, la lámina se apoya en una parte mientras la otra se coloca por encima para mantener la lámina plana y equidistante de los electrodos. Luego, el dispositivo se introdujo en la solución termostatazada (Figura 4.2). Como puede verse en la Figura 4.3, la lámina es sostenida por el marco, dejando en cada cara un área de $25\ \text{mm} \times 25\ \text{mm}$ en contacto con la solución. Se aplicó un movimiento manual continuo en el dispositivo para homogeneizar la solución. Se midió la conductividad y se almacenó automáticamente cada 30 segundos utilizando un conductímetro de laboratorio WTW inoLab Cond 730. También se realizaron mediciones de la conductividad de la solución.

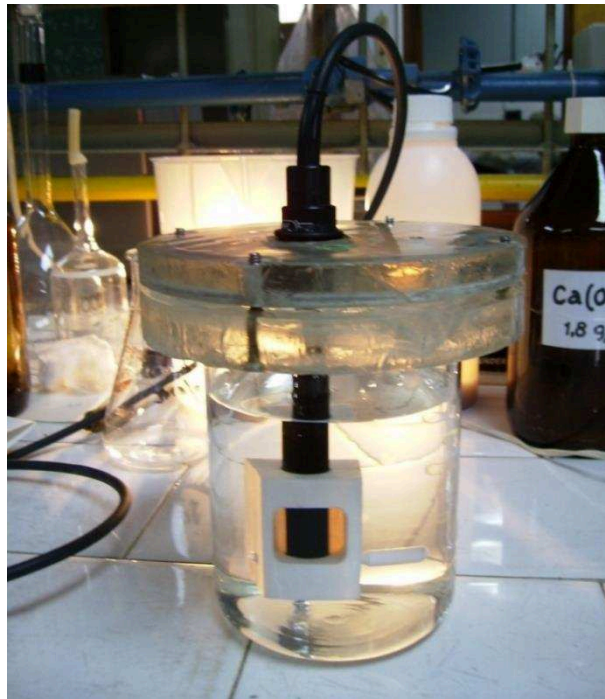


Figura 4.2. Foto del conductímetro inmerso en la solución.

Las láminas de madera cortadas en dirección radial permiten la determinación de la conductividad específica en la dirección tangencial, mientras que las láminas cortadas en dirección transversal permiten la determinación en la dirección radial.

El dispositivo hizo posible la determinación de la conductividad de la lámina y su evolución en el tiempo a medida que la madera sufría la acción del álcali. Antes y después de cada determinación, se midió el espesor de la lámina en tres posiciones diferentes con un tornillo Palmer de $0,001\ \text{mm}$ de precisión. No se encontraron cambios significativos en el espesor debido al álcali. Después de cada determinación, la lámina se lavó en agua destilada durante 1 h.

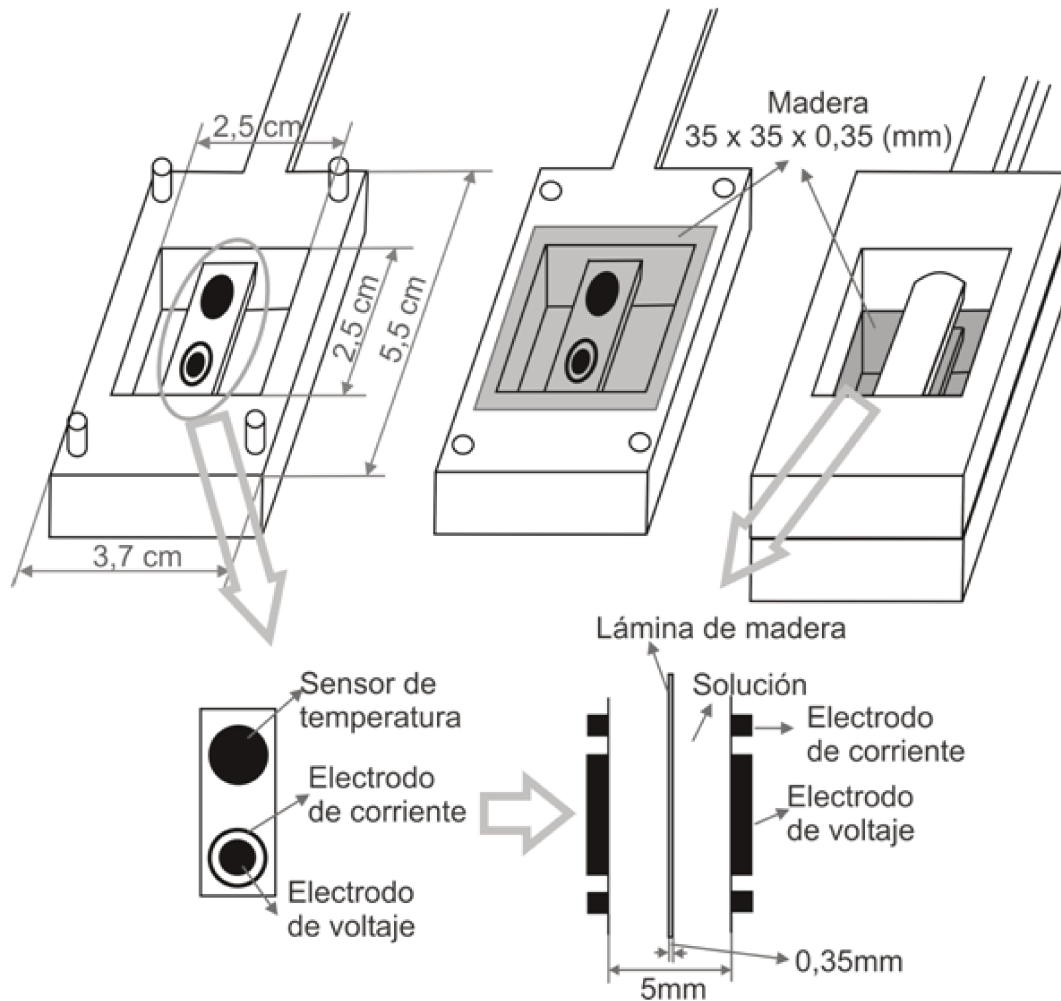


Figura 4.3. Dispositivo usado para las mediciones de ECCSA. Se muestran detalles de los electrodos y de la disposición de la lámina. La madera es sostenida por el marco, dejando dos caras planas de 25 mm x 25 mm en contacto con la solución y equidistantes de los electrodos. (Inalbon, 2008).

Para calcular la ECCSA, se midieron la conductividad de la solución y después la conductividad de la lámina. Se consideraron los circuitos eléctricos formados por los electrodos del conductímetro y la solución con y sin la presencia de la lámina de madera (Figura 4.4.a y 4.4.b respectivamente).

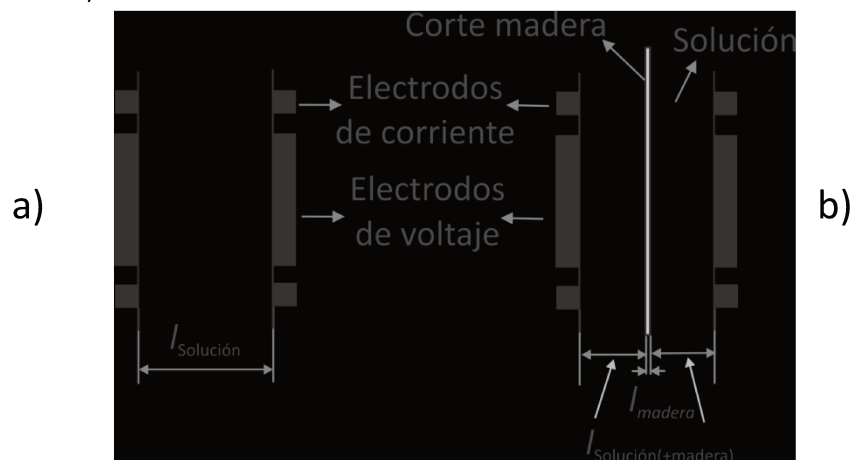


Figura 4.4. Esquema del circuito eléctrico formado en las determinaciones. a) Medición de la conductividad de la solución. b) Medición de la conductividad de la lámina más la solución circundante.

4.3.1.2.a. Caso 1. Presencia exclusiva de solución entre los electrodos

Cuando solamente hay solución presente, el circuito puede ser representado por la Figura 4.5. En este caso, la resistencia del circuito total es igual a la resistencia proporcionada por la solución entre los dos electrodos.



Figura 4.5. Esquema representando el circuito eléctrico para la determinación de la conductividad de la solución (Caso 1).

$$R_{T1} = R_{\text{solución}}$$

R : resistencia (ohm)

R_{T1} : resistencia eléctrica total Caso 1 (ohm)

$R_{\text{solución}}$: resistencia eléctrica de la solución entre los electrodos (ohm)

Teniendo en cuenta que la resistencia eléctrica es la inversa de la conductividad y que la conductividad es igual al producto de la conductividad eléctrica específica y el área de los electrodos:

$$R = K^{-1}, \rightarrow K_{\text{solución}} = K_{T1} \quad (4.14)$$

K : conductividad (mho)

K_{T1} : conductividad total Caso 1 (mho)

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

$$K = \chi \cdot \frac{s}{l} \quad (4.15)$$

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

s : área de los electrodos (cm²)

l : distancia que separa ambos electrodos (cm)

Con (4.12) y (4.13) se obtiene:

$$R_{\text{solución}} = \frac{1}{K_{\text{solución}}} = \frac{l_{\text{solución}}}{\chi_{\text{solución}} \cdot s} \quad (4.16)$$

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

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

$$\chi_{\text{solución}} = \frac{l_{\text{solución}} \cdot K_{T1}}{s} = \frac{l_{\text{total}} \cdot K_{T1}}{s} \quad (4.17)$$

l_{total} : distancia total entre los electrodos (cm)

4.3.1.2.b. Caso 2. Madera y solución entre los electrodos

Cuando la madera y la solución están presentes entre los electrodos se puede suponer que las resistencias están en un circuito en serie (Figura 4.6).

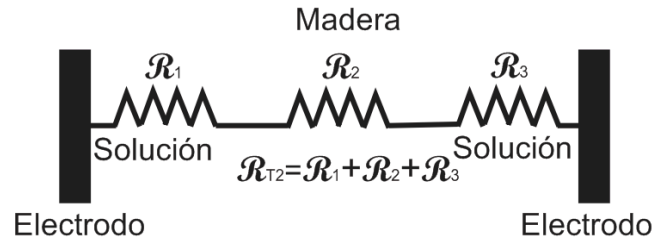


Figura 4.6. Esquema que representa el circuito eléctrico para la determinación de la conductividad de la lámina de madera y la solución (Caso 2).

En este caso la resistencia total equivale a la suma de las resistencias que ofrecen la solución y la lámina de madera entre los electrodos.

$$R_{T2} = R_1 + R_2 + R_3 \quad (4.18)$$

Dado que las capas de solución en ambos lados de la lámina son iguales (la lámina se coloca equidistante de los dos electrodos), las resistencias ofrecidas por estas capas son las mismas.

$$R_1 = R_3 = R_{\text{solución(+madera)}} \quad (4.19)$$

$$R_2 = R_{\text{madera}} \quad (4.20)$$

$$R_{T2} = 2 \cdot R_{\text{solución(+madera)}} + R_{\text{madera}} \quad (4.21)$$

R_{madera} : resistencia eléctrica de la madera (ohm)

$$\frac{1}{K_{T2}} = \frac{2}{K_{\text{solución(+madera)}}} + \frac{1}{K_{\text{madera}}} \quad (4.22)$$

K_{T2} : conductividad medida en el Caso 2 (solución más la madera) (mho)

$K_{\text{solución(+madera)}}$: conductividad de la capa de solución a ambos lados de la lámina de madera entre los electrodos (mho)

K_{madera} : conductividad de la lámina de madera (mho)

$$\frac{1}{K_{T2}} = R_{T2} = \frac{2 \cdot l_{\text{solución(+madera)}}}{\chi_{\text{solución}} \cdot S} + \frac{l_{\text{madera}}}{\chi_{\text{madera}} \cdot S} \quad (4.23)$$

$l_{\text{solución(+madera)}}$: espesor de la capa de solución a ambos lados de la madera entre los electrodos (cm)

l_{madera} : espesor de la lámina de madera (cm)

χ_{madera} : conductividad específica de la madera (mho . cm⁻¹)

Resolviendo de (4.23):

$$\chi_{madera} = \frac{l_{madera}}{\left[\left(\frac{1}{K_{T2}} \right) - \left(\frac{2 \cdot l_{solución(+madera)}}{\chi_{solución} \cdot S} \right) \right]} \cdot S \quad (4.24)$$

Además:

$$2 \cdot l_{solución(+madera)} = l_{total} - l_{madera} \quad (4.25)$$

Reemplazando (4.23) en (4.22):

$$\chi_{madera} = \frac{l_{madera}}{\left[\left(\frac{1}{K_{T2}} \right) - \left(\frac{l_{total} - l_{madera}}{K_{T1} \cdot l_{total}} \right) \right]} \cdot S \quad (4.26)$$

Para calcular ECCSA, el valor de la conductividad de la lámina se divide por la conductividad de una capa de solución del mismo espesor que la lámina.

$$ECCSA = \frac{\text{conductividad de la madera}}{\text{conductividad de la solución}} \quad (4.27)$$

$$ECCSA = \frac{K_{madera}}{K_{solución}} = \frac{\chi_{madera} \cdot S \cdot l_{madera}}{\chi_{solución} \cdot S \cdot l_{madera}} \quad (4.28)$$

$$ECCSA = \frac{l_{madera}}{\left[\left(\frac{1}{K_{T2}} \right) - \left(\frac{l_{total} - l_{madera}}{K_{T1} \cdot l_{total}} \right) \right]} \cdot l_{total} \cdot K_{T1} \quad (4.29)$$

$$ECCSA = \frac{l_{madera}}{\left[\left(\frac{l_{total} \cdot K_{T1}}{K_{T2}} \right) - (l_{total} - l_{madera}) \right]} \quad (4.30)$$

$$ECCSA = \frac{l_{madera}}{\left[l_{total} \cdot \left(\frac{K_{T1}}{K_{T2}} - 1 \right) + l_{madera} \right]} \quad (4.31)$$

$$ECCSA = \frac{1}{\left[\frac{l_{total}}{l_{madera}} \cdot \left(\frac{K_{T1}}{K_{T2}} - 1 \right) + 1 \right]} \quad (4.32)$$

La ecuación (4.30) es la que fue utilizada para todos los cálculos de ECCSA en esta tesis.

4.3.2 ECCSA de madera bajo tratamiento (ECCSA_A) y ECCSA en una solución inerte (ECCSA_{inerte})

La ECCSA de la madera bajo la acción de un tratamiento alcalino se determinó para diferentes condiciones (Tabla 4.1) utilizando el dispositivo y el método descrito anteriormente. La conductividad se registró continuamente durante el tratamiento. También se realizaron mediciones de la conductividad de la solución, al principio y al final del experimento con el fin de comprobar que se puede considerar como constante como puede esperarse debido a la alta relación de licor a madera (1000 g de solución a la madera 0,2 g). Después del tratamiento las láminas se sumergieron inmediatamente en agua destilada. Después de lavarlas, se sumergieron

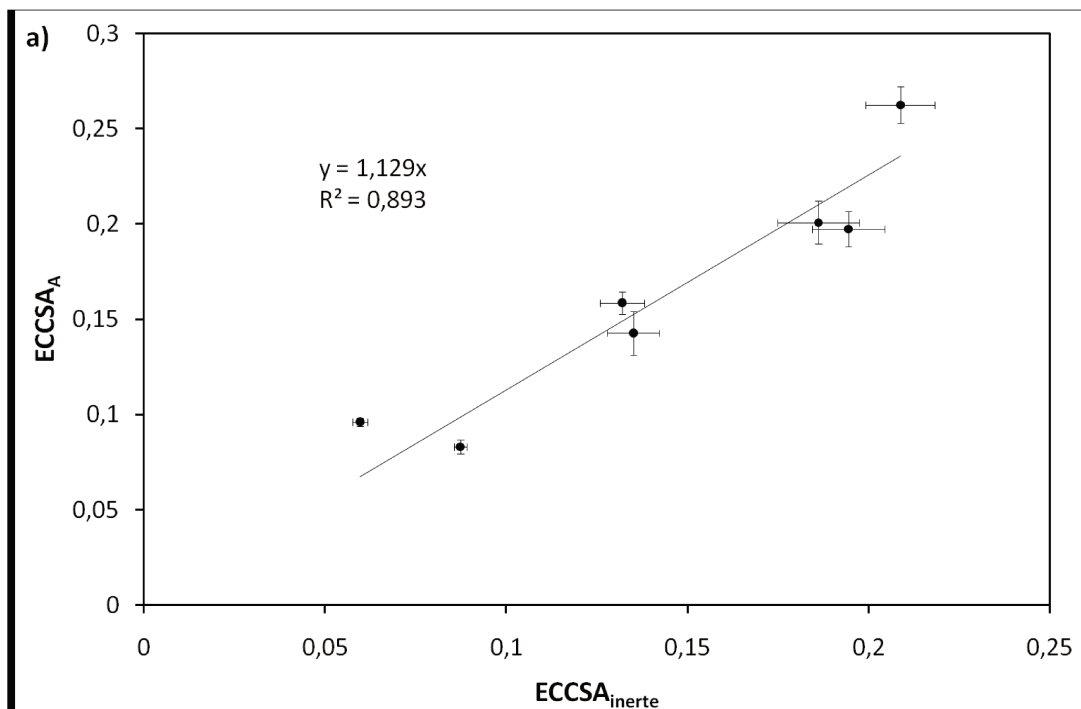
en solución de NaCl 0,1 N durante al menos 8 horas. Por último, se determinó la ECCSA a 20°C en una solución de NaCl de concentración similar. Para cada lámina, se realizaron tres mediciones de conductividad, en diferentes puntos de la misma. La ECCSA así determinada se denomina $ECCSA_{inerte}$ y es estable en el tiempo porque no tiene lugar ninguna reacción. Las mediciones se realizaron en cinco láminas para cada condición. Se consideraron direcciones tangencial y radial. También se realizaron mediciones de la conductividad de la solución, cada 10 láminas medidas en esa solución. Las tablas A.4.1.a y A.4.1.b en el apéndice muestran los resultados para ECCSA radial y tangencial.

Tabla 4.1. Condiciones de los tratamientos para la determinaciones de $ECCSA_A/ECCSA_{inerte}$. El tiempo de tratamiento fue de 15 minutos en todos los casos.

Solución	Temperatura, °C	Dirección
0,01 M OH	20	T
0,1M OH	20 – 45 – 90	T + R
0,1M OH (25% S)	45	T
0,31 M OH	90	T
1M OH	45	T

S: Sulfidez (%). T: tangencial. R: radial.

La Figura 4.7 muestra los valores de $ECCSA_A$ determinados directamente al final de los tratamientos en las condiciones mostradas en la Tabla 4.2 versus los valores de ECCSA correspondientes obtenidos después en NaCl a 20°C ($ECCSA_{inerte}$).



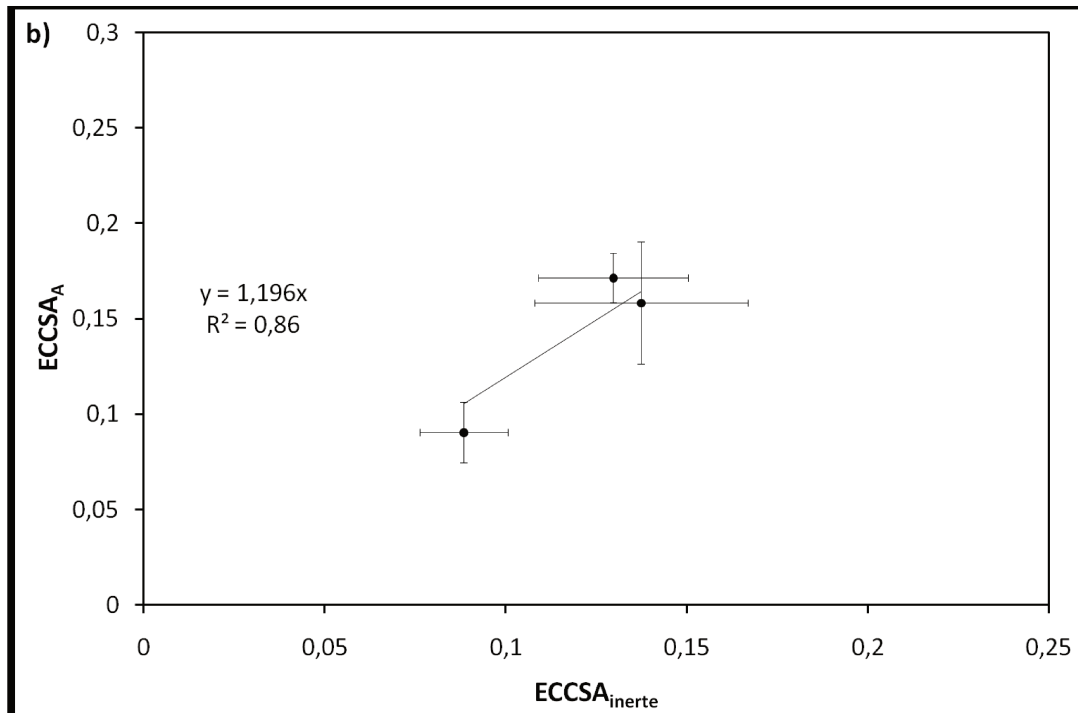


Figura 4.7. Capilaridad efectiva bajo la acción del álcali (ECCSA_A) versus ECCSA_{inerte}, mostrando la regresión lineal. a) Dirección tangencial. b) Dirección radial

Como fue previamente obtenido por Inalbon y col. (2013) para madera de eucalipto, se puede establecer una relación lineal con independencia de la condición del tratamiento. La ecuación de correlación obtenida se muestra en el gráfico.

El gráfico muestra también que la mayor parte del efecto del tratamiento alcalino (el aumento de ECCSA_A) permanece después de que el álcali se elimina. Esto significa que los efectos de las reacciones químicas en la capacidad de transporte de iones son irreversibles. En otras palabras, los cambios en la ECCSA no son sólo un "efecto de swelling alcalino". Otra observación es que la incertidumbre de las mediciones en dirección radial es mayor en comparación con a la dirección tangencial. Esto puede explicarse con la Figura 4.8. Del lado izquierdo, las láminas radiales (ECCSA tangencial) se ven mucho más uniformes que las de la derecha, que son láminas tangenciales (ECCSA radial). Al cortar en la cara radial del cubo, se toman varios anillos de crecimiento anuales lo que contribuye a obtener una lámina representativa. Una lámina tangencial tiene partes de unos pocos anillos anuales que podrían tener diferentes propiedades.

Como resultado de esta diferencia en la variabilidad se decidió trabajar sólo con láminas radiales, con el fin de obtener resultados más representativos y porque para láminas tangenciales se requeriría un gran número de experiencias. De aquí en adelante, sólo se considerarán láminas radiales (ECCSA tangencial).

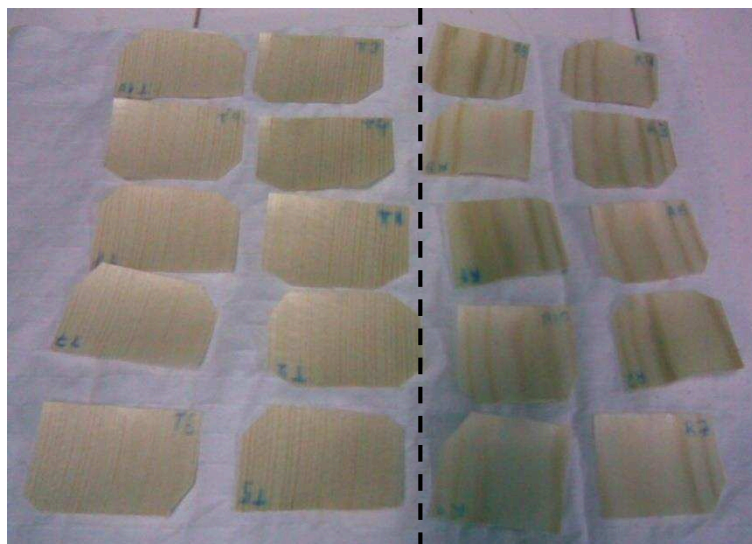


Figura 4.8. Izquierda: láminas radiales (ECCSA tangencial). Derecha: láminas tangenciales (ECCSA radial).

4.3.3 Efectos de las variables en ECCSA_A

Como se indica en el Capítulo 3, las láminas se colocaron en una cesta de malla de acero inoxidable con compartimentos internos para mantenerlas separadas. Las láminas en las canastas fueron tratadas en una solución termostatazada con temperaturas de hasta 90°C, o tratadas en un digestor para temperaturas más altas. Cuando se alcanzó el tiempo de tratamiento, las cestas con las láminas se transfirieron a agua destilada fría para su lavado. La Tabla 4.2 muestra las condiciones de los diferentes experimentos.

Tabla 4.2. Variables consideradas para el análisis experimental de ECCSA_A tangencial. La sulfidez fue 25% en todos los casos.

Temperatura (°C)	50-70-90	90	110-130
Tiempo (min)	5-10-20-40	5-10-20-40	10-20-40
OH ⁻ (mol/L)	0,01-0,1-1	1,55	0,1

Luego, las láminas se sumergieron en una solución 0,1N de NaCl por al menos 8 hrs. Finalmente, la ECCSA_{inerte} se determinó en esta solución.

Cada tratamiento se realizó en cinco láminas. El valor de ECCSA_A para cada lámina fue calculado usando la relación ECCSA_{inerte}/ECCSA_A.

La Tabla A.4.2 en el apéndice resume los resultados mostrando la concentración de álcali, temperatura y tiempo de tratamiento y los valores correspondientes para ECCSA, GGM (galactoglucomanano) y acetilos.

4.3.4 Evolución de ECCSA durante tratamiento alcalino

La ECCSA_A determinada en láminas tratadas con una solución de NaOH y Na₂S bajo algunas de las condiciones que se indican en la Tabla 4.2 se muestran en la Figura 4.9. Como se ha demostrado anteriormente por Inalbon y col. (2013) para madera de eucalipto, la ECCSA_A se incrementa gradualmente. A mayor concentración de OH⁻ y mayor temperatura, el aumento en la ECCSA es mayor y más rápido.

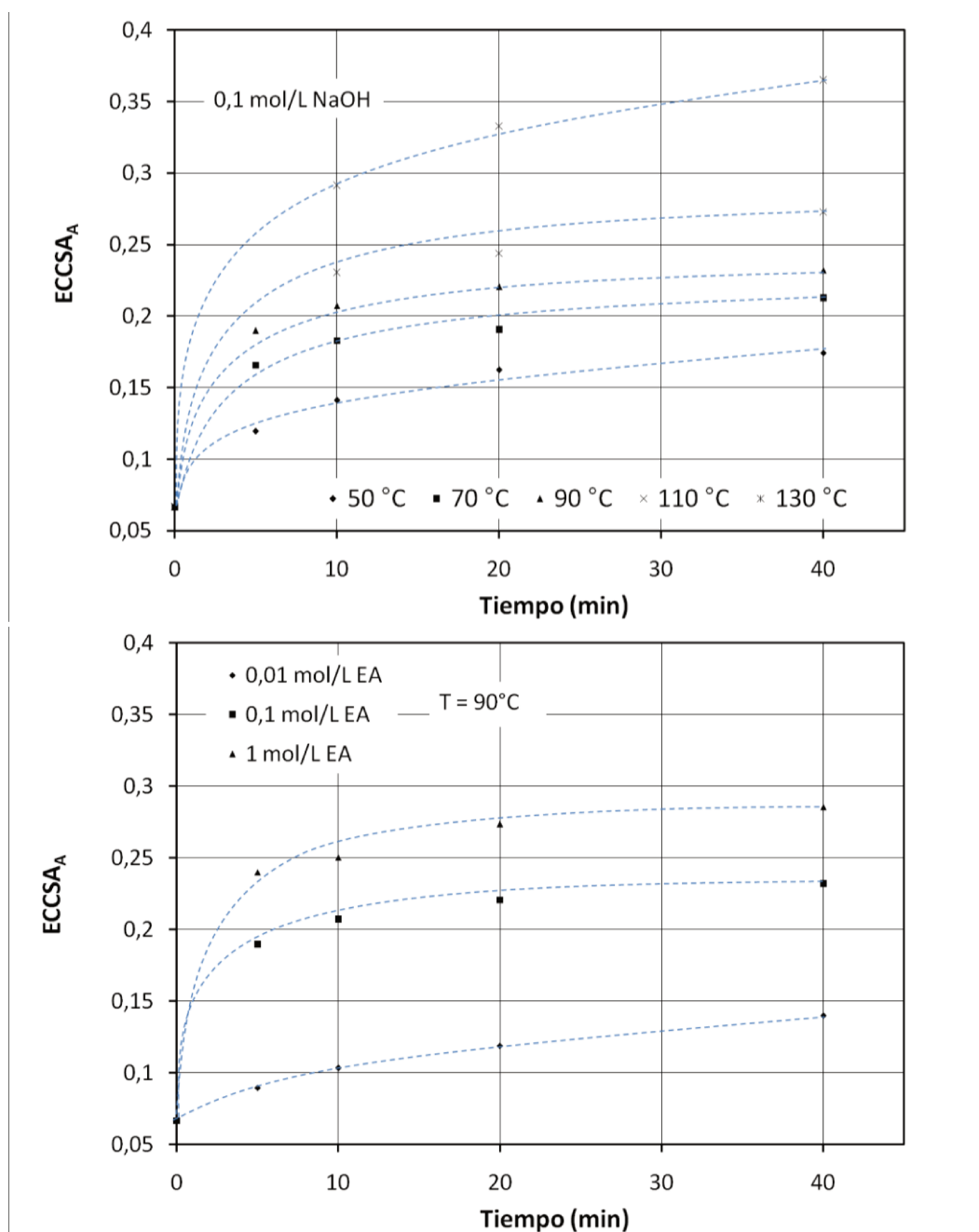


Figura 4.9. Evolución de ECCSA_A para condiciones seleccionadas

4.3.5. Expresión de la dependencia de ECCSA_A con las variables

La dependencia de ECCSA_A con la temperatura, el tiempo, y la concentración de hidróxido es compleja y difícil de ser expresada matemáticamente.

Los contenidos de acetilos y GGM se determinaron después de las determinaciones de ECCSA. La Tabla 4.3 muestra los experimentos para los que se determinó el contenido de azúcar. En los casos en los que no fue posible contar con datos experimentales tanto de acetilos como de GGM, se realizó una simulación con las cinéticas presentadas en el Capítulo 3, y se adoptó estos datos como contenido de las especies mencionadas.

Tabla 4.3. Condiciones para las cuales se realizó determinación de azúcares.

Temperatura (°C)	50-70-90	90	110-130
Tiempo (min)	5-20-40	5-20-40	10-20-40
OH ⁻ (mol/L)	1	0,1	0,1

Los valores de ECCSA_A pueden ser mejor relacionados con los grados de reacción. La Figura 4.10 muestra ECCSA_A como una función del contenido de acetilo y de GGM. Se puede observar que es posible distinguir tres regiones diferentes. Una corresponde a condiciones moderadas de tratamiento para las que el contenido GGM es aproximadamente constante (GGM≈0,96). En este caso, el aumento de ECCSA_A puede ser relacionado, en gran parte, a la reacción de deacetilación. Otra región corresponde a condiciones intensas y / o tratamientos largos para los cuales la deacetilación es completa y los cambios en ECCSA se pueden relacionar principalmente a la degradación de GGM. Por último, existe una región intermedia para la cual ambas reacciones (deacetilación y las pérdidas GGM) son relevantes para la ECCSA_A.

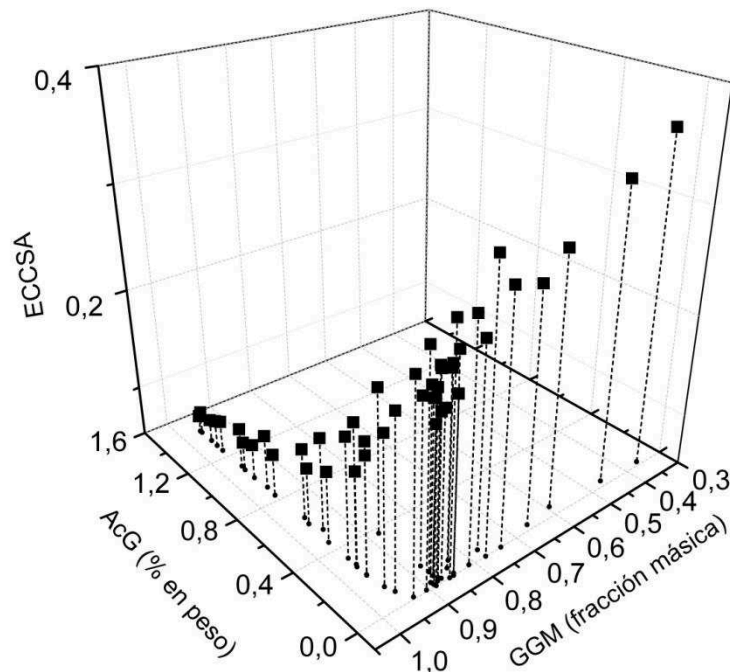


Figura 4.10. Capilaridad efectiva en álcali (ECCSA_A) en función de contenido de acetilos y GGM.

La situación aquí difiere de la que fue encontrada por Inalbon (2013) para madera de eucalipto donde los cambios de ECCSA se refieren únicamente al grado de deacetilación. El contenido de grupos acetilo de madera de pino nativo (1,45% en peso) es casi la mitad de la de eucalipto. Ambas reacciones son relevantes para el nivel de la capacidad de transporte de iones de la madera debido al menor contenido de acetilo, la menor estabilidad de las hemicelulosas y las condiciones más intensas.

Se puede obtener una expresión para ECCSA_A como una función del contenido de acetilos y GGM y la temperatura con un ajuste aceptable para la difusión iónica tangencial:

$$ECCSA_A = C + f_1(AcG, T) + f_2(GGM, T)$$

$$ECCSA_A = 0,573 + [0,224*AcG - 0,0013*AcG*T + 0,0002*(AcG^2)*T] + [-0,867*GGM^2 - 0,0018*GGM*T + 0,0033*(GGM^2)*T] \quad (4.33)$$

$$R^2_{ajustado} = 98,0 \%$$

La ecuación 4.33 es una expresión simple que incluye los efectos de todas las variables (temperatura, tiempo y concentración de hidróxido) utilizando la temperatura y dos variables dependientes (los grados de reacción). Se conocen las expresiones cinéticas de ambas reacciones, por lo tanto, la ecuación 4.33 es una expresión de $ECCSA_A$ muy útil para un balance de masa diferencial en un modelado riguroso del fenómeno para la madera considerada.

4.4. Conclusiones

Como se ha demostrado anteriormente por otros autores para madera de eucalipto, el "área transversal capilar efectiva" bajo la acción alcalina ($ECCSA_A$) puede estimarse a partir de la $ECCSA$ medida después del tratamiento en solución de cloruro de sodio a temperatura ambiente ($ECCSA_{Inerte}$). Este método es fácil de realizar y permite obtener resultados fiables en un tiempo relativamente corto.

La variación de $ECCSA_A$ pudo expresarse como una función de la temperatura, grado de deacetilación y grado de degradación de GGM. Para condiciones de tratamiento suaves, la deacetilación es la reacción principal con la cual puede relacionarse el aumento de $ECCSA_A$. Para condiciones más intensas, cuando la deacetilación es completa, el grado de degradación de GGM es determinante para la $ECCSA_A$.

La relación no lineal encontrada entre $ECCSA_A$, el contenido GGM y grado de deacetilación es muy útil para expresar los coeficientes de difusión de los iones en un balance de masa diferencial, necesaria para un modelado riguroso de la operación de impregnación industrial.

4.5. Referencias

- 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.
- Fanz, F. P.; Kollmann, W.; Côté, A. Jr. (1975). *Principles of Wood Science and Technology: Solid Wood*. Springer-Verlag. New York.
- Inalbon, M. C. (2008). Mecanismo y velocidad de impregnación alcalina de maderas. Tesis Doctoral, FIQ, UNL, Santa Fe, Argentina.
- Inalbon, M. C.; Mussati, M. C.; Zanuttini, M. A. (2009). Experimental and theoretical analysis of the alkali impregnation of eucalyptus wood. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (10), 4791-4795.
- Inalbon, M. C.; Montagna, P.; Galvan, M. V.; Demonte, L.; Zanuttini, M. (2013). Wood capillarity and deacetylation during eucalyptus alkaline impregnation. Sulphidity effects and comparison between transverse directions. *Holzforschung*, 67 (1), 41-46.
- 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.
- Newman, J. (1973). *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall. ISBN 0-13-248922-8.
- Perry, R.; Chilton, H.; Cecil, H. (1989). *Chemical Engineer's Handbook*. Fifth edition, Chapter 3. (en Español). McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. ISBN 0-07-049478-9.
- Robinson, R. A.; Stokes, R. H. (1959). *Electrolyte Solutions*. Second edition (revised): 465. Butterworths, London 1959. ISBN 0-408-18490-6.
- 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. (1957). The Effective Capillary Cross-Sectional area of Wood as a Function of pH. *Tappi*, 40 (7): 539-543.
- Stone, J. E.; Green, H. V. (1958). Penetration and diffusion into Hardwoods. *Tappi*, 42 (8): 700-709.
- Synder, K.; Marchand, J. (2001). Effect of speciation on the apparent diffusion coefficient in nonreactive porous systems. *Cement and Concrete Research*, 31 (12): 1837-1845.

4.6. Apéndice A.4

Tabla A.4.1.a. Mediciones ECCSA_A y ECCSA_{inerte} en sentido radial.

Condiciones	Lámina	ECCSA _A	Promedio ECCSA _A	ECCSA _A SD	ECCSA _{inerte}			Promedio ECCSA _{inerte}	ECCSA _{inerte} SD
0,1 M 20°C	R1	0,079	0,091	0,016	0,065	0,073	0,085	0,088	0,012
	R2	0,097			0,079	0,093	0,115		
	R3	0,084			0,098	0,089	0,087		
	R4	0,115			0,091	0,100	0,098		
	R5	0,077			0,085	0,079	0,086		
0,1 M 45°C	R11	0,195	0,158	0,032	0,168	0,181	0,152	0,137	0,029
	R12	0,143			0,151	0,116	0,098		
	R13	0,120			0,127	0,111	0,088		
	R14	0,188			0,150	0,166	0,183		
	R15	0,145			0,125	0,118	0,125		
0,1 M 90°C	R16	0,182	0,172	0,013	0,119	0,116	0,121	0,130	0,021
	R18	0,156			0,103	0,109	0,121		
	R19	0,182			0,177	0,130	0,125		
	R20	0,167			0,152	0,140	0,144		

SD = desviación estándar

Tabla A.4.1.b. Mediciones de ECCSA_A y ECCSA_{inerte}

Condiciones	Lámina	ECCSA _A	Promedio ECCSA _A	ECCSA _A SD	ECCSA _{inerte}			Promedio ECCSA _{inerte}	ECCSA _{inerte} SD
0,1 M 20°C	T1	0,081	0,083	0,004	0,088	0,088	0,085	0,087	0,002
	T2	0,085			0,087	0,088	0,087		
	T3	0,081			0,088	0,088	0,082		
	T4	0,079			0,087	0,089	0,089		
	T5	0,088			0,088	0,089	0,087		
0,1 M 45°C	T12	0,134	0,143	0,012	0,118	0,133	0,139	0,135	0,007
	T13	0,151			0,141	0,131	0,128		
	T14	0,155			0,142	0,139	0,131		
	T15	0,131			0,138	0,142	0,139		
0,1 M 90°C	T16	0,209	0,197	0,009	0,210	0,203	0,194	0,194	0,010
	T17	0,199			0,193	0,187	0,186		
	T18	0,191			0,189	0,187	0,212		
	T19	0,202			0,207	0,202	0,186		
1 M 45°C	T20	0,186	0,184	0,006	0,178	0,189	0,191	0,207	0,010
	T21	0,194			0,222	0,211	0,208		
	T22	0,183			0,202	0,212	0,210		
	T23	0,185			0,217	0,208	0,197		
	T24	0,181			0,223	0,204	0,202		
0,1 M - 25% S 45°C	T25	0,179	0,159	0,006	0,204	0,196	0,186	0,132	0,006
	T26	0,151			0,132	0,125	0,126		
	T27	0,154			0,132	0,127	0,131		
	T28	0,164			0,139	0,134	0,126		
	T29	0,161			0,145	0,127	0,127		
0,01 M 20°C	T30	0,164	0,096	0,003	0,141	0,136	0,131	0,060	0,002
	T31	0,095			0,059	0,059	0,061		
	T32	0,096			0,056	0,057	0,060		

	T33	0,099			0,061	0,060	0,059		
	T34	0,092			0,057	0,060	0,063		
	T35	0,098			0,064	0,061	0,059		
0,31 M 90°C	T36	0,178			0,211	0,201	0,210		
	T37	0,171			0,215	0,215	0,221		
	T38	0,175	0,173	0,005	0,215	0,213	0,219	0,212	0,007
	T39	0,178			0,220	0,209	0,197		
	T40	0,165			0,224	0,210	0,206		
1 M 45°C repetición	T6	0,205			0,188	0,199	0,172		
	T7	0,208			0,203	0,200	0,184		
	T8	0,191	0,201	0,007	0,172	0,176	0,172	0,186	0,011
	T9	0,195			0,178	0,179	0,187		
	T10	0,205			0,186	0,201	0,195		
0,31 M 90°C repetición	T7	0,289			0,214	0,208	0,197		
	T8	0,239	0,263	0,020	0,197	0,203	0,217	0,209	0,009
	T9	0,263			0,221	0,219	0,208		
	T10	0,260			0,216	0,214	0,219		

Tabla A.4.2. Determinación en láminas de ECCSA_A, AcG y GGM.

EA (mol/L)	Tiempo (min)	Temperatura (K)	GGM (fracción peso)	AcG (g Acetilos/100g madera)	ECCSA _A
0,01	0	323	0,960	1,451	0,067
0,01	5	323	0,960	1,436	0,072
0,01	10	323	0,960	1,302	0,077
0,01	20	323	0,960	1,254	0,081
0,01	40	323	0,960	0,993	0,085
0,01	0	343	0,960	1,451	0,067
0,01	5	343	0,960	1,352	0,073
0,01	10	343	0,960	1,069	0,079
0,01	20	343	0,959	0,837	0,092
0,01	40	343	0,958	0,593	0,106
0,01	0	363	0,960	1,451	0,067
0,01	5	363	0,958	1,098	0,090
0,01	10	363	0,957	0,902	0,103
0,01	20	363	0,954	0,636	0,119
0,01	40	363	0,947	0,529	0,140
0,1	0	323	0,960	1,451	0,067
0,1	5	323	0,960	0,452	0,120
0,1	10	323	0,960	0,270	0,141
0,1	20	323	0,959	0,210	0,162
0,1	40	323	0,959	0,213	0,174
0,1	0	343	0,960	1,451	0,067
0,1	5	343	0,958	0,330	0,166
0,1	10	343	0,957	0,283	0,183
0,1	20	343	0,954	0,121	0,191
0,1	40	343	0,947	0,074	0,213
0,1	0	363	0,960	1,451	0,067
0,1	5	363	0,878	0,369	0,190
0,1	10	363	0,876	0,118	0,207

0,1	20	363	0,874	0,073	0,221
0,1	40	363	0,845	0,045	0,232
1	0	323	0,960	1,451	0,067
1	5	323	0,875	0,047	0,190
1	10	323	0,872	0,029	0,202
1	20	323	0,869	0,017	0,206
1	40	323	0,849	0,000	0,216
1	0	343	0,960	1,451	0,067
1	5	343	0,888	0,026	0,217
1	10	343	0,888	0,016	0,218
1	20	343	0,887	0,010	0,227
1	40	343	0,886	0,000	0,246
1	0	363	0,960	1,451	0,067
1	5	363	0,878	0,016	0,240
1	10	363	0,844	0,010	0,250
1	20	363	0,811	0,006	0,274
1	40	363	0,738	0,000	0,285
0,1	0	383	0,960	1,451	0,067
0,1	10	383	0,831	0,075	0,230
0,1	20	383	0,774	0,046	0,244
0,1	40	383	0,660	0,028	0,273
0,1	0	403	0,960	1,451	0,067
0,1	10	403	0,593	0,050	0,291
0,1	20	403	0,461	0,030	0,333
0,1	40	403	0,361	0,019	0,365
1,55	0	363	0,960	1,451	0,067
1,55	5	363	0,932	0,010	0,246
1,55	10	363	0,905	0,006	0,265
1,55	20	363	0,857	0,000	0,278
1,55	40	363	0,774	0,000	0,315

Capítulo 5:

Perfiles experimentales de impregnación

5. Perfiles experimentales de impregnación

5.1. Introducción

El fenómeno de impregnación es un proceso complejo, ya que implica: a) desplazamiento de aire en la dirección longitudinal y penetración de líquidos, b) difusión de reactivos, c) reacciones con álcali y d) swelling y modificación de la capilaridad efectiva para la difusión como consecuencia de las reacciones químicas.

El desplazamiento de aire y la penetración de líquidos se puede lograr si se aplica un tratamiento previo de vapor e impregnación a presión. Malkov y col. (2001-a) estudiaron para la madera de coníferas el efecto de la vaporización en el rendimiento de impregnación, llegando a la conclusión de que no se necesitan tiempos demasiados largos para llegar a un nivel de impregnación de líquido cerca de la saturación.

El espesor es la distancia más corta para la difusión en la astilla. Se ha demostrado que es la dimensión crítica en los procesos de fabricación de pasta (Gullichsen y col., 1992; Gullichsen y col., 1995). La influencia del espesor de las astillas sobre la uniformidad de la pulpa Kraft obtenida ha sido demostrada por numerosos autores (Borlew y Miller, 1970; Akhtaruzzaman y Virkola, 1979; Gullichsen y col., 1992; Gullichsen y col., 1995). Como consecuencia, la dirección radial y la tangencial son de particular interés para la difusión en la impregnación de la madera.

Como reacciones se deben considerar la deacetilación y la degradación de hemicelulosas. Se demostró que a temperaturas de hasta 90°C durante la impregnación de álamo (Zanuttini y Marzocchi, 2003) y eucalipto (Zanuttini y col., 2003), la reacción principal es la deacetilación. Esta junto con la reacción de los grupos ácidos constituye la parte principal del consumo de álcali en hardwoods. Sin embargo, para softwoods existe otra reacción, la degradación de carbohidratos, que también es relevante en especial si se consideran temperaturas más altas. De hecho, como se explica anteriormente en esta tesis, para *Pinus sylvestris* (Capítulo 3) la degradación de galactoglucomanos a temperaturas superiores a 90°C, produce pérdidas significativas de carbohidratos. En pasos secundarios, los azúcares se degradan según las diversas reacciones de fraccionamiento que se presentaron en el Capítulo 3. La degradación implica consumo de álcali adicional.

En una madera saturada de líquido, la impregnación alcalina puede ser analizada como una difusión con reacción. Se ha indicado que, durante la impregnación de madera de álamo saturada con líquido a baja temperatura, las fuertes restricciones que afectan a la difusión en la madera y el consumo de álcali debido a reacciones químicas se combinan para dar lugar a un perfil de la concentración de reactivo en madera en forma de escalón (Zanuttini y col., 2003). En estas condiciones, se demostró que se establece un frente de reacción que se desplaza hacia el centro y que determina la separación entre una zona externa hinchada de una zona interior no reaccionada (Zanuttini y Marzocchi, 2003).

En este capítulo, se determinan perfiles de impregnación en dirección tangencial. Se consideró vaporado previo e impregnación bajo presión, ambas condiciones orientadas a alcanzar un alto nivel de penetración de líquido. Las concentraciones de iones hidróxido, sulfhidrato y sodio, así como el contenido de grupos acetilos y el contenido de líquido se determinaron en posiciones consecutivas de la interfase líquido-madera.

5.2. Procedimiento experimental

5.2.1. Materia prima utilizada

Se cortaron cubos de 3,5 cm de lado a partir de discos de madera de *Pinus sylvestris* secos al aire de 3,5 cm de altura. La Figura 5.1 muestra una foto de la disposición de los cubos en los discos, que poseen dos caras tangenciales y dos caras aproximadamente radiales. Los cubos se sumergieron en agua destilada y se sometieron a ciclos de vacío y alivio hasta que se perdió su flotabilidad, generalmente después de 6 ciclos.

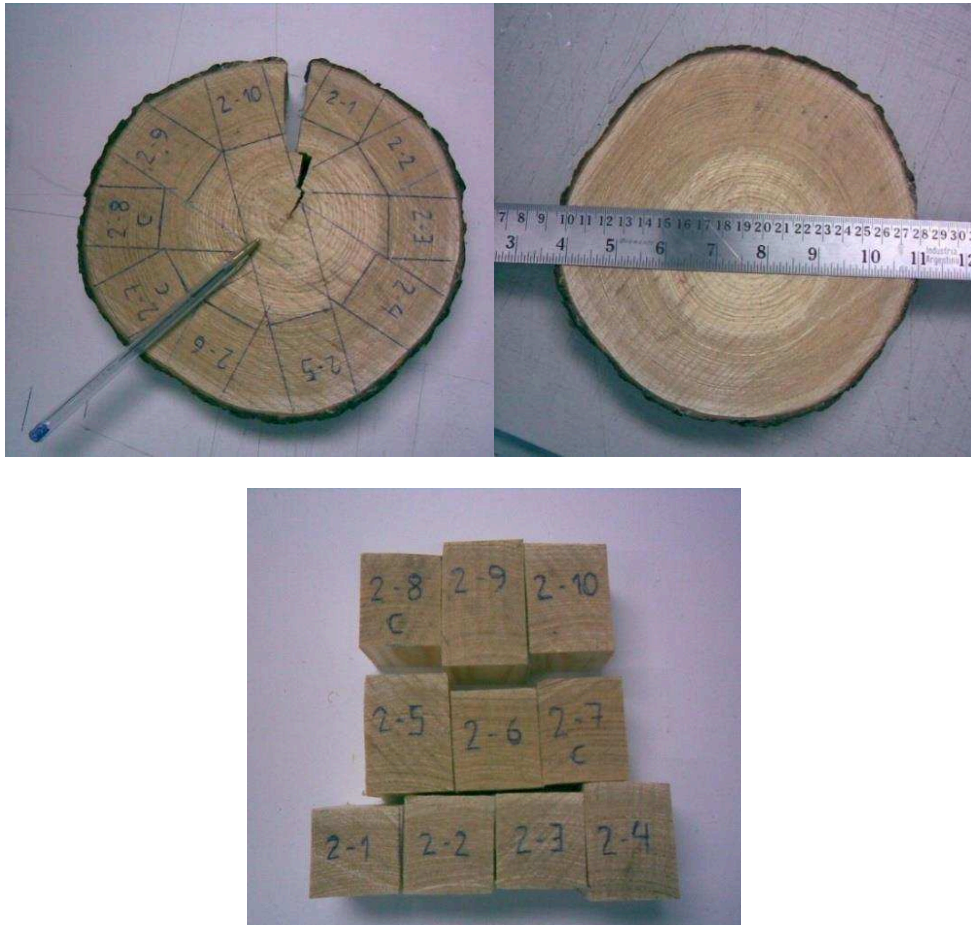


Figura 5.1. Fotos mostrando la disposición de los cubos en un disco, y los cubos luego de ser cortados.

Para lograr que las caras tangenciales de los cubos sean paralelas a la dirección de la fibra, dichas caras fueron frenteadas con un micrótopo. En todo momento se evitó el secado de las muestras y estas fueron almacenadas a -10°C hasta su uso. Se supone que la congelación rápida de los bloques no produce cambios importantes en la estructura del material.

5.2.2. Tratamientos: impregnación

Se eligieron condiciones de tratamiento para cubrir rangos de temperatura, concentración y tiempo similares a los aplicados durante la impregnación industrial.

La Tabla 5.1 muestra las condiciones aplicadas en las experiencias.

Tabla 5.1. Condiciones de los tratamientos para la impregnación de cubos

Temperatura (°C)	105	130	105	130
Tiempo (min)	15-30	10-20-30	30	10
Álcali efectivo (mol/L)	0,5	0,5	1,55	1,55

5.2.2.3. Etapas de los tratamientos

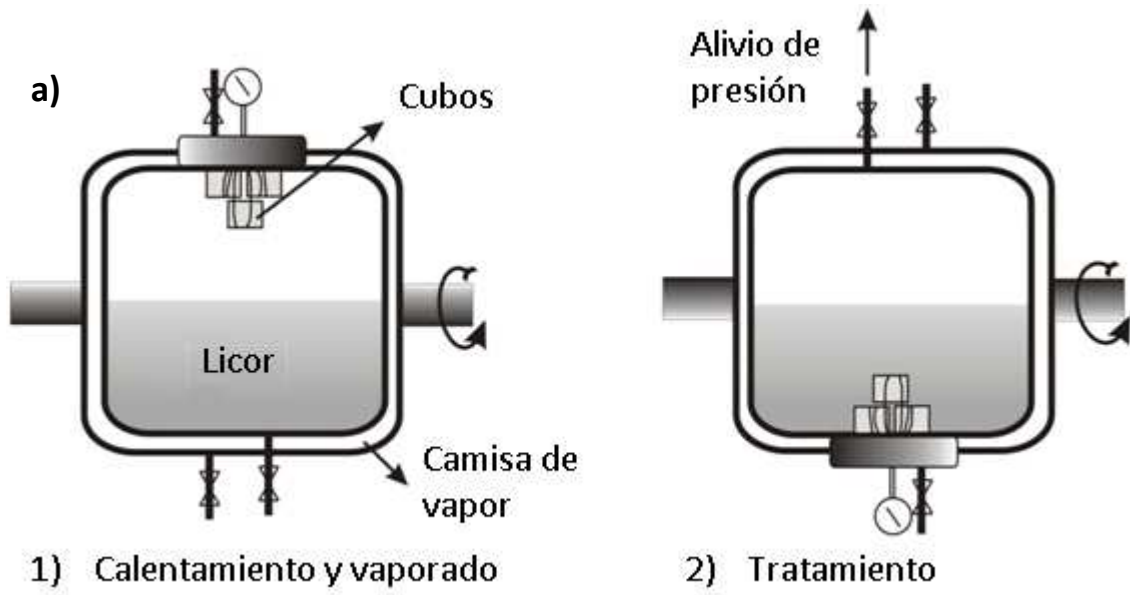
Los tratamientos se llevaron a cabo en las siguientes etapas:

- Carga del licor de impregnación al digestor. Se sujetaron los cubos de madera a la parte superior del digestor utilizando un alambre de acero inoxidable y asegurando que cada cara de los cubos quedara expuesta al tratamiento (Figura 5.2).



Figura 5.2. Cubos de madera sujetos a la tapa del digestor.

- Cerrado del reactor y calentamiento hasta 100°C. En esta etapa se realizaron alivios intermitentes de presión con el fin de permitir el escape de aire y crear una atmósfera de vapor de agua en la parte superior del reactor.
- Vaporado de las muestras, a 100°C durante 10 minutos. Posición (1) del digestor mostrada en la Figura 5.3.a.
- Calentamiento del licor hasta la temperatura pre-fijada para el tratamiento. Posición (1).
- Inmersión de las muestras en el licor de impregnación (concentración y temperatura de acuerdo con el tratamiento). El digestor se hizo girar 180° (Posición (2) mostrada en la Figura 5.3.a) y se presurizó a 6 bar mediante introducción de N₂.
- Etapa de impregnación. El reactor se movió en vaivén para permitir la homogeneización del licor. Se aplicaron diferentes tiempos de tratamiento.
- Apertura del reactor e inmersión inmediata de los bloques en nitrógeno líquido (Figura 5.4). Al hacer esto, la temperatura cae drásticamente y las reacciones y la difusión de los reactivos se detiene dentro de los cubos. Después de esto, los bloques se mantuvieron a -10°C hasta que se analizaron.



b)



Figura 5.3. a) Esquema mostrando las posiciones (1) y (2). b) Fotografía del reactor.



Figura 5.4. Termo conteniendo los cubos siendo sumergidos en nitrógeno líquido.

5.2.3. Análisis

Los cubos de madera que fueron almacenados a bajas temperaturas se procesaron rápidamente. En primer lugar, las caras impregnadas que no son de interés para el análisis fueron retiradas (caras radiales y longitudinales) (Figura 5.5). Las caras tangenciales se cortaron con un micrómetro. Se obtuvieron láminas subsecuentes de 200 micrones de espesor (Figura 5.6). Esta operación se llevó a cabo en el menor tiempo posible con el fin de mantener la baja temperatura y la humedad del material. Las láminas se pesaron inmediatamente y se colocaron en un pequeño recipiente conteniendo 20 ml de agua destilada con indicador verde de bromocresol (BCG). Con el fin de determinar el contenido de SH⁻ y álcali de las láminas, estas se neutralizaron cuantitativamente de acuerdo con SCAN N2:63 utilizando HCl 0,005 M. Esta valoración se llevó a cabo en etapas, de manera que fuese posible la difusión del álcali desde la lámina a la solución. Los recipientes se mantuvieron cerrados para evitar la carbonatación del álcali por el CO₂ del aire. Después de que el color de la solución cambió de azul a verde claro, se añadieron 5 ml de formaldehído neutralizado a cada recipiente. Después de 1 minuto, se añadió fenolftaleína (Figura 5.7) y la titulación continuó hasta que la solución se volvió transparente.

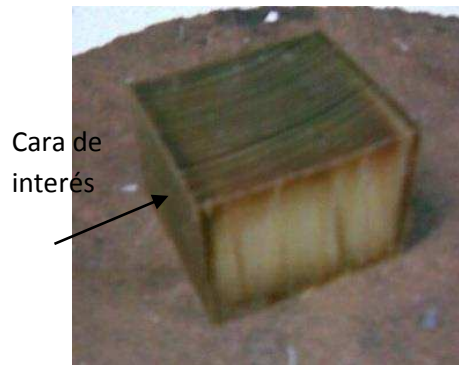


Figura 5.5. Cubo con la cara impregnada de interés. Puede observarse que las otras caras se cortaron hasta que se vio un cambio en el color de la madera indicando que no había licor de impregnación.



Figura 5.6. Fotografías mostrando cómo se obtuvieron las láminas a partir de los cubos.



Figura 5.7. Fotografía de los recipientes conteniendo las láminas y la solución luego de que se agregó fenolftaleína.

Para la determinación del perfil de OH^- , no se considera el álcali reversible por lignina. Se considera que la mayoría de la lignina que contiene los hidroxilos fenólicos libres es solubilizada durante el tratamiento alcalino, por lo que no estará presente en las láminas de madera tituladas.

Las láminas se secaron al aire en un ambiente acondicionado al 50% de humedad y luego se pesaron. Se calculó el contenido de líquido de la madera tratada (L de solución/Kg madera seca) y la concentración de álcali y SH^- como mol/L de solución en madera.

Después de la determinación de OH^- y SH^- , una alícuota de la solución de titulación de cada lámina se separó y se almacenó a 5°C . Luego algunas muestras seleccionadas se utilizaron para la determinación de la concentración de iones de sodio por espectroscopia de absorción atómica. El contenido de sodio determinado en esta solución se utilizó para calcular la concentración de sodio en las láminas, considerando el volumen de agua añadida y el agua presente en la madera como la humedad inicial.

Finalmente, se llevó a cabo la determinación de contenido de acetilo por DRIFT-FTIR en láminas secadas al aire, usando el método descrito en el Capítulo 3.

5.3 Resultados

La Figura 5.9 muestra los perfiles obtenidos para madera de pino tratada con NaOH 0,45 mol/L (28,9% S) a 105°C durante 30 minutos. Los perfiles de concentración de hidroxilo, sulfhidrato y acetilos (mol/L) y el contenido de agua ($\text{g H}_2\text{O/g}$ madera) de las láminas se muestran como una función de la distancia desde la interfase licor/madera en μm .

Se puede observar en la gráfica que los perfiles de hidroxilo y acetilo definen una zona de transición entre 2000 y 2600 μm . Desde esta zona a la parte interna de la astilla no hay iones OH^- y el contenido de acetilo es el mismo que el de la madera sin tratar. Por otro lado, desde esta zona a la parte externa de la astilla casi no existen grupos acetilo. También hay una disminución en la concentración interfacial de OH^- , teniendo en cuenta que la concentración de licor fue de 0,45 mol/L. Esto indica la existencia de restricciones a la difusión de los iones relacionadas con el efecto Donnan (La teoría de Donnan se presenta en el Capítulo 6). En consecuencia, se pueden distinguir tres zonas. La primera de ellas está comprendida entre la interfase líquido-madera y la zona de reacción donde se puede encontrar un fenómeno principalmente difusivo. La segunda es la zona de reacción, donde se consumen los grupos OH^-

y acetilos. Por último, la tercera zona es donde el álcali aún no ha llegado y en consecuencia la madera está intacta.

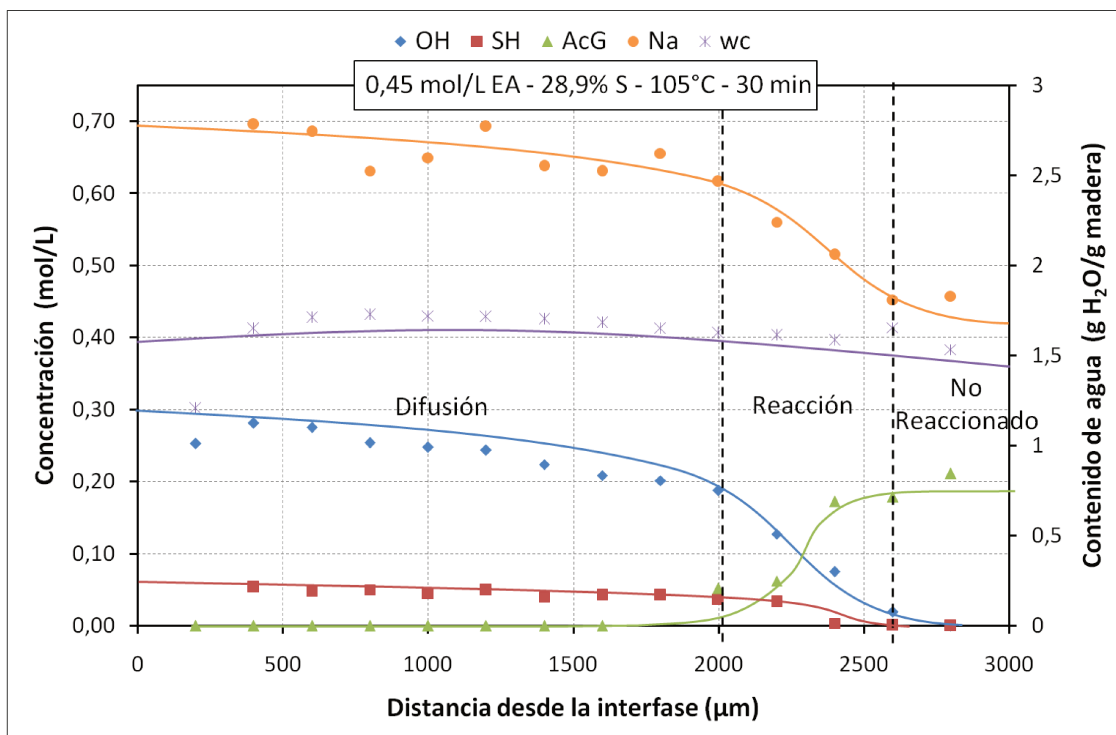


Figura 5.9. Perfiles de impregnación para madera de pino.

Se puede notar un menor contenido de OH⁻ y de agua en la interfase licor-madera, que corresponde a la primera lámina obtenida del cubo impregnado. La razón de esto podría ser la evaporación del agua de la madera, a pesar de que los análisis se realizaron tan rápido como fue posible. Además de evaporación, en el caso de OH⁻, la concentración más baja que se encuentra en la interfase podría estar relacionada con la carbonatación. Este mismo fenómeno se ha encontrado en el resto de las experiencias de impregnación, lo que sugiere que es probable que exista una mayor concentración de OH⁻ en la interfase.

El perfil de contenido de agua a lo largo de la astilla es bastante constante, en el orden de 1,65 g H₂O/g madera. Teniendo en cuenta que el material de partida fue madera secada al aire, el aumento en el contenido de líquido es notable. Aunque el vaporado previo y la impregnación a presión se utilizaron en todos los casos, este contenido de agua uniforme no se pudo obtener en todas las experiencias. La Figura 5.10 muestra otra experiencia de impregnación en la que se encuentran perfiles similares a los presentados en la Figura 5.9. En este caso, el contenido de agua en la zona cerca de la interfase es inferior a 1,65 g H₂O/g madera obtenido antes, probablemente debido a la evaporación. Cuando se alcanza el centro de la astilla, el contenido de agua disminuye de nuevo, lo que sugiere que no se logró un vaporado completo. Sin embargo, un frente de reacción se puede distinguir en la región entre 2000-2400 μm.

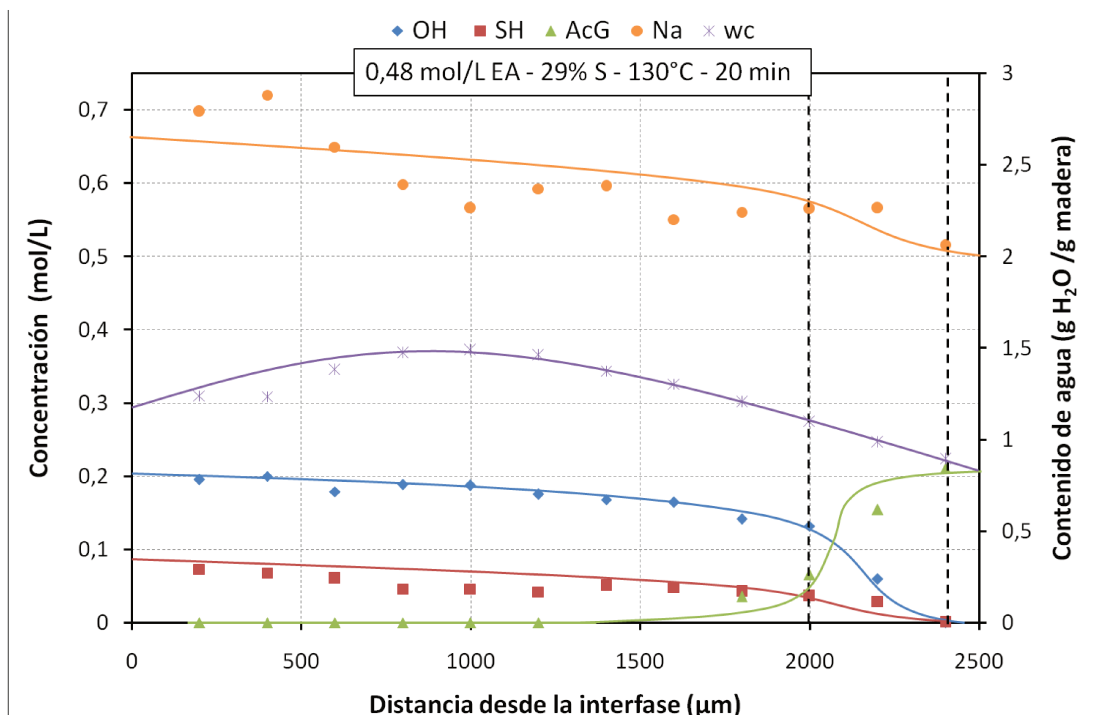


Figura 5.10. Perfiles de impregnación para madera de pino.

5.3.1. Tiempo de impregnación

La Figura 5.11 muestra los perfiles de impregnación para experiencias utilizando NaOH 0,48 mol/L (28,6% S) a 130°C y diferentes tiempos de tratamiento. Considerando que el frente de impregnación es donde la concentración de OH⁻ es cero, está claro el avance del frente de impregnación con el tiempo. Después de 10 minutos el frente alcanzó 2100 μm, después de 20 minutos estaba a 2400 μm y finalmente después de 30 minutos el frente estaba a 2900 μm de la interfase. Los perfiles de SH⁻ no se muestran para facilitar la lectura de la figura.

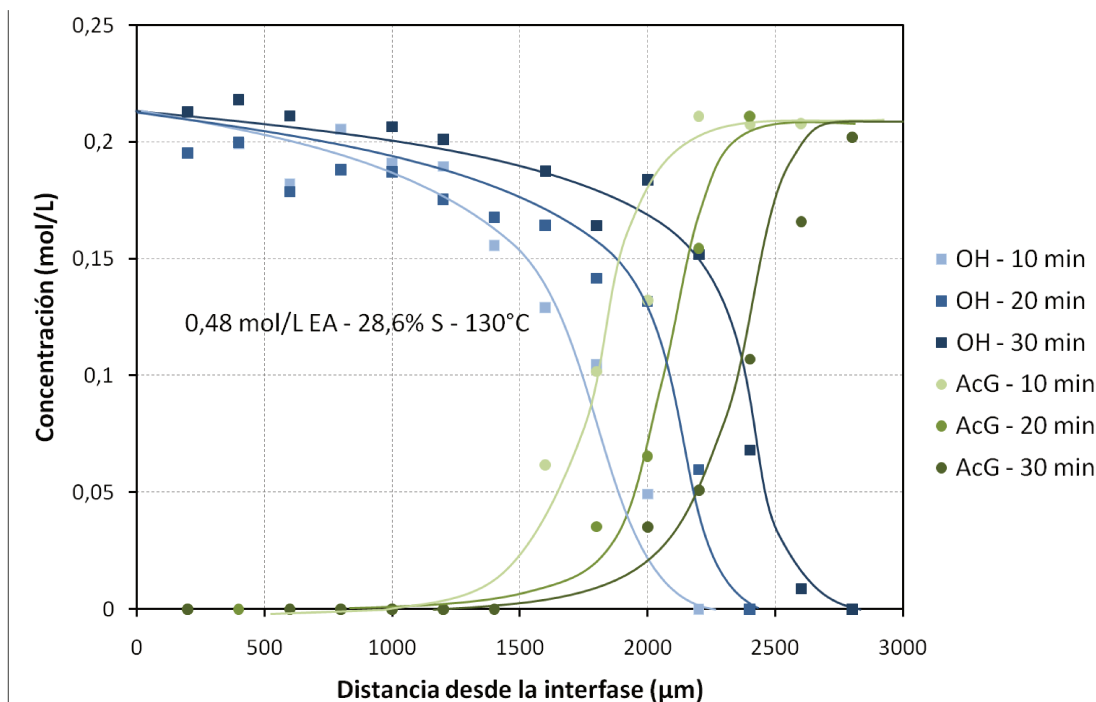


Figura 5.11. Perfiles de impregnación en bloques de madera de pino a diferentes tiempos.

5.3.2. Temperatura de impregnación

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de impregnación se muestra en la Figura 5.12. Los resultados de las experiencias a 105 y 130°C muestran que la temperatura tiene poca incidencia en la posición del frente de impregnación para un tratamiento de 30 minutos, al menos en este rango de temperatura. Una temperatura más alta aumenta las tasas de reacción química (deacetilación, degradación de GGM) y la difusión de iones. Sin embargo este efecto se aprecia muy poco en las experiencias realizadas.

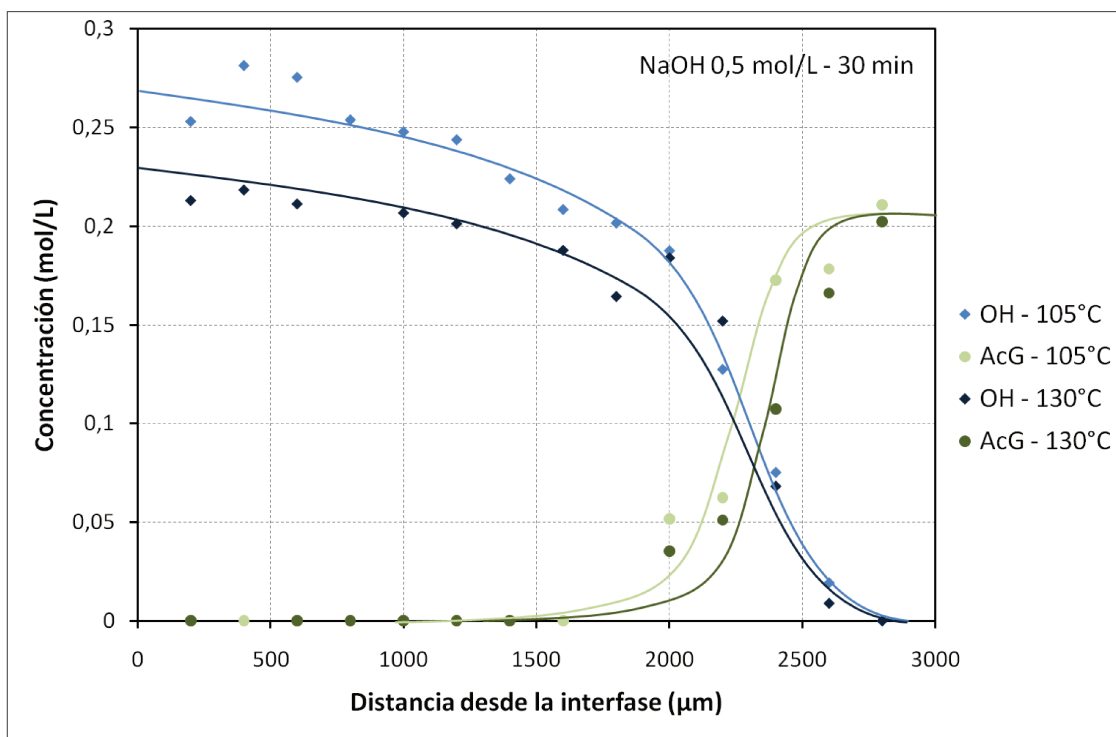


Figura 5.12. Perfiles de impregnación en cubos de madera de pino a diferentes temperaturas.

5.4. Referencias

Akhtaruzzaman, A. F.; Virkola, N. E. (1979). Influence of chip dimensions in Kraft pulping. *Paperi ja Puu*, 61 (10), 578-580.

Borlew, P.; Miller, R. (1970). Chip thickness: A critical dimension in Kraft pulping. *Tappi*, 53 (11), 2107-2111.

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.

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.

SCAN standard method N2:88. Total, active and effective alkali. Titration with indicators.

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. *Holzforschung*, 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): 3131-3137.

Capítulo 6: Modelado

6. Modelado

En este capítulo se modela la impregnación de la madera por los reactivos de un pulpado alcalino. El fenómeno de impregnación alcalina se considera en la dirección tangencial de la madera. El caso que se analiza es madera que tiene una permeabilidad aceptable y donde el proceso se realiza con licor a presión después de un adecuado vaporado. Estas condiciones permiten considerar que la impregnación alcalina se lleva a cabo en madera saturada de líquido.

6.1. Introducción

Varios autores han modelado el fenómeno de impregnación con licores de cocción, pero pocos consideraron reacciones químicas y los cambios que produce el álcali en las propiedades de transporte de la madera.

Kimpe y col. (1999) propusieron un modelo tridimensional para la predicción de los mecanismos de penetración, difusión y reacción en pulpado quimimecánico y quimitemomecánico. Estos autores consideraron difusión según la segunda ley de Fick y un coeficiente de difusión dependiente sólo de la temperatura, hipótesis que son bastante lejanas del fenómeno real.

Malkov y col. (2003) modelaron la penetración de agua en astillas de madera de pino usando un coeficiente de permeabilidad que es directamente proporcional a la presión exterior y la temperatura e inversamente proporcional al cuadrado del grado de penetración. Los autores indicaron que el modelo era válido sólo a temperaturas bajas y sin vaporado previo.

Walkush y Gustafson (2002) presentaron un modelo para digestores de pulpado comerciales. Los autores afirmaron que el modelo predijo con exactitud el comportamiento de los digestores continuos. Se han desarrollado numerosos modelos para la digestión Kraft completa, siendo el modelo de Gustafson el más conocido. Sin embargo, estos modelos analizan el proceso global en lugar de considerar los perfiles de concentración dentro de las astillas de madera. No detallan el primer paso: la impregnación.

Costanza y col. (2001) derivaron un modelo unidireccional para la difusión en madera teniendo en cuenta un coeficiente de difusión dependiente de la temperatura y la deacetilación como la única reacción química. Costanza y Zanuttini (2004) modelaron la impregnación de madera de eucalipto teniendo en cuenta los coeficientes de difusión en función de la temperatura y de la concentración y la deacetilación como la única reacción química. Los perfiles de concentración que obtuvieron fueron bastante similares a los obtenidos experimentalmente para temperaturas por debajo de 90°C.

Por último, Inalbon en su tesis doctoral (2008) modeló el fenómeno de impregnación de madera de eucalipto con más rigor. Se tuvieron en cuenta reacciones químicas como deacetilación y la hidrólisis de ésteres y lactonas y se consideraron además los cambios en las propiedades de transporte de la madera. Para esto, se utilizó el concepto de capilaridad efectiva, que se presentó anteriormente en el Capítulo 4.

En este capítulo, el modelo de Inalbon es adaptado para el estudio de la impregnación kraft de *Pinus sylvestris*. Se añaden al análisis las reacciones de degradación de galactoglucomanos, así como la ionización de grupos hidroxilo fenólicos. El modelo se resuelve numéricamente y las simulaciones se comparan con los resultados experimentales. Se utilizan los conceptos que se

presentaron en los Capítulos 3 y 4 y finalmente se propone una resolución numérica del modelo matemático para obtener perfiles similares a los detallados en el Capítulo 5.

6.2. Hipótesis iniciales

Se asumen las siguientes hipótesis y consideraciones:

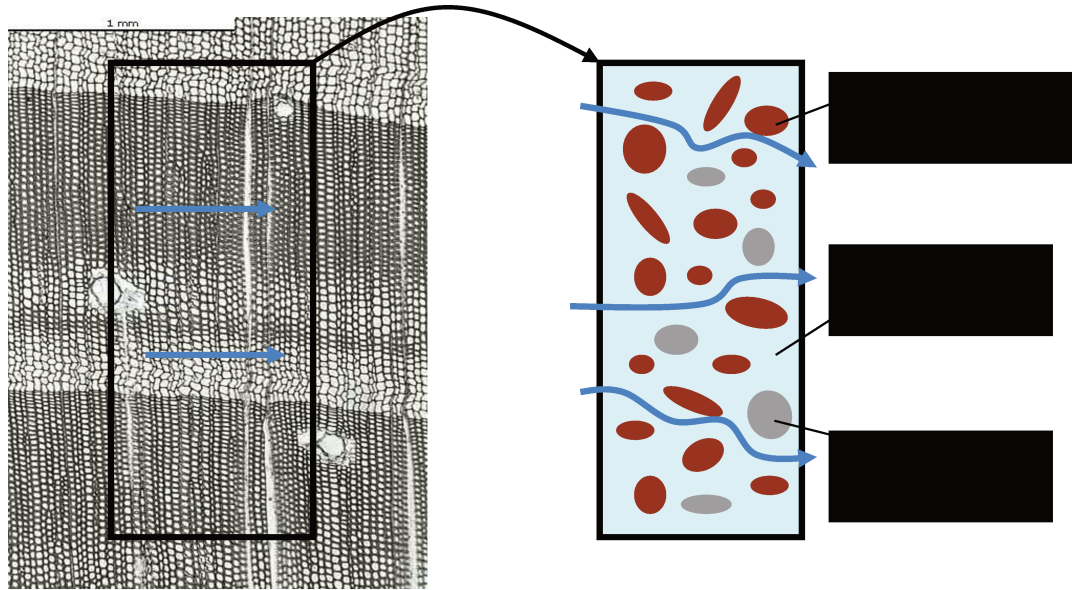
1) Madera saturada de agua: se considera que la madera ha sido previamente vaporada y luego impregnada bajo presión, una práctica común en el pulpado industrial. El vaporado precalienta la madera y desplaza el aire desde el interior de la astilla, como se indica en el Capítulo 4. Malkov y col. (2001) demostraron que un tiempo de vaporado apropiado conduce a alta absorción de líquido cuando la astilla se sumerge luego en una solución acuosa bajo presión (6,0 bar). Estos autores dieron mucha importancia al efecto de eliminación de aire producido por el vapor de agua resultante del calentamiento. Cinco minutos de vaporado son suficientes para llegar a una saturación de líquido de 90,4%, mientras que 10 minutos producen 93,7% de la saturación (Malkov y col., 2001).

Los resultados presentados en el Capítulo 5 sobre impregnación de bloques de madera de *Pinus sylvestris* mostraron que después de un adecuado vaporado es posible tener perfiles de agua casi planos en el interior de los cubos.

A pesar de que es evidente que el líquido presente en los huecos como los lúmenes de las fibras constituyen una contribución importante para la difusión, las especies químicas también difunden a través de paredes de las fibras. Esto fue indicado por Stone (1957), en relación a la impregnación alcalina en la dirección transversal. Claramente la presencia de líquido es necesaria para la difusión en la pared.

Para madera de *Pinus sylvestris*, el máximo contenido líquido alcanzado en las experiencias (reportado en el Capítulo 5) es aproximadamente de 1,6 gH₂O/g madera, valor que será adoptado para el modelado.

2) Madera como continuo: La madera más el líquido que la satura se consideran como un material homogéneo de propiedades uniformes que son una combinación de las propiedades del líquido y el sólido. Las burbujas de aire ocupan parte del volumen de las cavidades, pero no existen en madera saturada de agua (hipótesis 1).



Micrografía de madera de *Pinus sylvestris*.

Fuente: <http://www.woodanatomy.ch>

a) Difusión en dirección transversal

b) Modelado como continuo

Figura 6.1. Modelado de la difusión iónica en madera.

En modelos unidireccionales como el considerado en esta tesis, el concepto de continuo implica suponer concentraciones y propiedades promedio a lo largo de cada plano transversal a la dirección de impregnación.

Para el análisis de la difusión alcalina, Marchand y col. (2002) consideraron que el transporte de las especies en sólidos porosos tiene lugar en la fracción saturada de líquido del material poroso, donde los iones son libres de moverse. Los autores propusieron para la descripción del fenómeno un enfoque de homogeneización (REV = Representative Elementary Volume, por sus siglas en inglés) que no requiere un conocimiento detallado de la estructura del material y las nuevas variables que aparecen en las ecuaciones representan cantidades que son posibles de medir en la práctica real. Las dimensiones del REV deben ser más grandes que la escala de la estructura microscópica del sólido poroso y más pequeñas que el fenómeno macroscópico.

El enfoque continuo en nuestra situación es aceptable porque las distancias de impregnación, es decir medio espesor de astilla, pueden estar entre 1200-5000 μm . En este trabajo se considera que un enfoque de homogeneización adecuado hace al problema más fácil de resolver pero mantiene la representatividad del fenómeno al mismo tiempo.

La Figura 6.1.a muestra una imagen de la madera en estudio (dirección transversal). La porosidad de los lúmenes es continua, debido a que hay conexión entre los lúmenes a través de la porosidad de la pared celular.

3) No hay adsorción de reactivos: se considera que la concentración en la pared es la misma que en los poros y las superficies. Probablemente se adsorbe NaOH en el material celulósico a bajas temperaturas ($T < 50^\circ\text{C}$), pero se supone que a temperaturas moderadas ($90\text{-}130^\circ\text{C}$) la adsorción es insignificante.

4) Los fenómenos que tienen lugar en el sistema son:

- Difusión debido a diferencias en el potencial químico de las especies.

- Reacciones químicas.

Las reacciones que se consideran son: a) deacetilación, b) hidrólisis de los ésteres y lactonas produciendo grupos ácidos ionizados fijos a la estructura de la madera, c) ionización de los OH fenólicos de la lignina y d) degradación de galactoglucomananos.

- Relajación. Las propiedades de difusión del material cambian local y dinámicamente por el álcali como se muestra en el Capítulo 4. Este efecto se considera mediante los cambios en capilaridad efectiva.

5) Sistema isotérmico: Esta hipótesis es aceptable porque durante el vaporado la madera es precalentada a una temperatura similar a la de la solución de impregnación. Sin embargo, no se consideran los efectos térmicos producidos por reacciones químicas o por dilución del álcali.

6) La teoría de Donnan es válida para analizar la diferencia entre las concentraciones de iones en la madera y los licores externos que tiene lugar debido a la existencia de grupos ácidos y otros iones aniónicos fijos a la pared celular de la madera. Suponiendo que el potencial químico y el coeficiente de actividad de cada especie móvil son iguales en ambos lados de la interfase, y descartando cualquier gradiente de presión osmótica, se puede considerar una relación constante λ_D entre las concentraciones dentro y fuera de la madera (C^I y C^O respectivamente):

$$\lambda_D = \frac{C_{Na^+}^I}{C_{Na^+}^O} = \frac{C_{OH^-}^O}{C_{OH^-}^I} = \frac{C_{SH^-}^O}{C_{SH^-}^I}$$

Asumiendo una condición de equilibrio, las concentraciones dentro de la madera se pueden estimar si se conocen las concentraciones en el licor externo (C_i^O) y la concentración de grupos ácidos ($C_{AG^-}^I$) y hidróxidos fenólicos libres de la lignina ($C_{PHO^-}^I$) dentro de la madera.

7) No hay restricción al transporte de iones del licor externo hacia la superficie de la madera.

6.3. Modelado matemático

La Figura 6.2 es un esquema de una astilla que muestra la dirección de impregnación de interés. La impregnación se supone simétrica y por lo tanto el modelado considerará medio espesor de astilla.

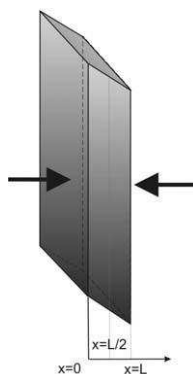


Figura 6.2. Figura representando una astilla de madera y sus dimensiones principales. Las flechas indican la dirección principal de impregnación.

En esta sección se presenta un modelado matemático riguroso del fenómeno de impregnación. Toda la información introducida en los capítulos anteriores se toma en consideración: Los contenidos de grupos acetilo y galactoglucomanos junto con las cinéticas correspondientes, así como las reacciones reversibles de ionización de hidroxilos fenólicos y de ionización de los grupos ácidos presentes en forma de ésteres y lactonas. Los dos últimos son considerados como reacciones acopladas a la deacetilación es decir, tienen el mismo grado de reacción. El objetivo es obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales que representen el transporte de iones a lo largo del espesor de la astilla, teniendo en cuenta las diferentes especies químicas, sus propiedades de difusión y participación en las reacciones químicas. Este sistema de ecuaciones se resuelve mediante un método de diferencias finitas en Matlab.

6.3.1 Sistema de ecuaciones diferenciales

Las especies iónicas consideradas en este trabajo se muestran en la Tabla 6.1.

	Especie	Notación
1	Ión hidroxilo	OH
2	Ión sulfhidrato	SH
3	Ión acetato	Acetate
4	Ión sodio	Na
5	Grupo ácido	AG
6	Grupo acetilo	AcG
7	Grupo ácido sin reaccionar	UAG
8	Extremo reductor	GR
9	Grupo eliminado	GE
10	Productos de hidrólisis	Pdeg
11	Galactoglucomanos	GGM
12	Ión hidrógeno	Hplus
13	Grupos OH fenólicos libres	PhOH

La expresión de balance de masa general a partir del cual se deriva el modelo es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla N_i = R_i \quad (6.1)$$

C_i = concentración de la especie i (mol . L⁻¹)

t = tiempo (min)

N_i = flujo molar de la especie i (mol . dm⁻² . min⁻¹)

R_i = velocidad de reacción de la especie i (mol . L⁻¹ . min⁻¹)

La Tabla 6.2 resume los términos de velocidad de reacción R_i para cada especie, los cuales fueron presentados en el Capítulo 3.

Tabla 6.2. Expresiones de la velocidad de reacción para las distintas especies.

Especie	R _i	Unidades
OH ⁻	$R_{OH^-} = -v_{OH} \cdot k \cdot (C_{acetilo})^n \cdot (C_{NaOH})^m - 1.5 \cdot R_{GE}$	mol · L ⁻¹ · min ⁻¹
SH ⁻	0	-
Na ⁺	0	-
Acetato	$R_{Acetato} = k \cdot (C_{acetilo})^n \cdot (C_{NaOH})^m$	mol · L ⁻¹ · min ⁻¹
AcG	$R_{AcG} = -k \cdot (C_{acetilo})^n \cdot (C_{NaOH})^m$	mol · L ⁻¹ · min ⁻¹
AG	$R_{AG} = v_{AG} \cdot R_{Acetato}$	mol · L ⁻¹ · min ⁻¹
UAG	$R_{UAG} = -v_{AG} \cdot R_{Acetato}$	mol · L ⁻¹ · min ⁻¹
GGM	0	-
H ⁺	0	-
GE	$R_{GE} = \frac{d[G_E]}{dt} = k_P \cdot a \cdot (H^+ + K_2) \cdot [G_R]_t$	g GE · g madera ⁻¹ · min ⁻¹
GR	$R_{GR} = \frac{d[G_R]_t}{dt} = -k_S \cdot a \cdot K_2 \cdot [G_R]_t$	g GR · g madera ⁻¹ · min ⁻¹
Pdeg	$R_{Pdeg} = \frac{d[P]}{dt} = k_H \cdot \frac{K_A \cdot ([G_{IS}] - [P])}{[H^+] + K_A}$	g Pdeg · g madera ⁻¹ · min ⁻¹
PhOH	$R_{PhOH} = v_{PhOH} \cdot R_{Acetato}$	mol · L ⁻¹ · min ⁻¹

El factor estequiométrico *v* surge de considerar que la hidrólisis de ésteres y lactonas y la ionización de los hidroxilos fenólicos de la lignina son reacciones que consumen álcali, además de la reacción de deacetilación. Su tasa de velocidad se considera instantánea, pero la presencia del ión OH⁻ es una condición necesaria para que estas reacciones tengan lugar. En consecuencia, si el contenido original de acetilos, hidroxilos fenólicos y grupos ácidos de madera de pino son 338 eq/kg, 228 eq/kg y 92,2eq/kg respectivamente, *v*_{AG} (y *v*_{UAG}), *v*_{PhOH} y *v*_{OH} se calculan de la siguiente manera:

$$v_{OH} = 1 + \frac{92,2 \text{ (eq/kg)} + 228 \text{ (eq/kg)}}{338 \text{ (eq/kg)}} = 1,95$$

$$v_{PhOH} = \frac{228 \text{ (eq/kg)}}{338 \text{ (eq/kg)}} = 0,67$$

$$v_{AG} = \frac{92,2 \text{ (eq/kg)}}{338 \text{ (eq/kg)}} = 0,27$$

El contenido de GGM viene del siguiente balance de masa:

$$GGM = [G_{IS}] - [GE] - [Pdeg] \tag{6.2}$$

Donde G_{IS} es la fracción molar de carbohidrato insoluble en álcali determinada a una concentración de iones hidroxilo dada a 20°C después de 240 min.

El balance de masas general (expresión 6.1) se aplica a todas las especies excepto para el contenido de GGM y concentración de H^+ . Esta última se calcula a partir del producto iónico del agua:

$$H^+ = \frac{K_w}{OH^-} \quad (6.3)$$

El término $-1.5 \cdot R_{GE}$ en el término de velocidad de reacción para OH^- considera el álcali consumido por las reacciones de fraccionamiento de carbohidratos descritas en el Capítulo 3. El valor de 1.5 es un estimado para este consumo, debido a que la cinética para las reacciones de degradación es desconocida. La conversión de unidades desde $g \text{ GE} \cdot g \text{ madera}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ a $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ se realizó según:

$$R_{GE} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{0,158 \frac{g \text{ GGM}}{g \text{ madera}} \cdot 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^3}}{180 \frac{g \text{ ISA}}{\text{mol}}} \cdot \frac{1}{wc} \cdot R_{GE} (g \text{ GE} \cdot g \text{ madera}^{-1} \cdot \text{L}^{-1})$$

0,158 es el contenido inicial de GGM en madera

wc = contenido de agua en la madera ($g \text{ H}_2\text{O}/g \text{ madera}$)

ISA = ácido isosacarínico

El flujo molar en la ecuación (6.1) se puede escribir como:

$$N_i = -u_i \cdot C_i \cdot \nabla \mu_i + C_i \cdot v \quad (6.4)$$

u_i = movilidad iónica ($\text{mol} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

μ_i = potencial electroquímico ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

v = velocidad convectiva de la solución ($\text{dm} \cdot \text{min}^{-1}$)

Como se considera que no hay flujo de líquido hacia el centro de la astilla, es decir, que no hay convección, el flujo molar se reduce a:

$$N_i = -u_i \cdot C_i \cdot \nabla \mu_i \quad (6.5)$$

La ecuación de Nernst-Einstein (Newman, 1978) relaciona la movilidad iónica con el coeficiente de difusión:

$$u_i = \frac{D_i^{\text{eff}}}{R \cdot T} \quad (6.6)$$

D_i^{eff} = coeficiente de difusión efectivo ($\text{dm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)

R = constante universal de los gases ideales = 8,314 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

El potencial electroquímico puede ser expresado como (Samson, 1999):

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot C_i^0) + z_i \cdot F \cdot \phi \quad (6.7)$$

μ_i^0 = potencial estándar (J . mol⁻¹)

γ_i = coeficiente de actividad (adimensional)

z_i = carga del ión (adimensional)

ϕ = potencial eléctrico (V)

F = constante de Faraday = 96485 (J . V⁻¹ . eq⁻¹)

El gradiente de potencial es (Newman, 1978):

$$\nabla \mu_i = R \cdot T \cdot \nabla \ln C_i + z_i \cdot F \cdot \nabla \phi + R \cdot T \cdot \nabla \ln \gamma_i \quad (6.8)$$

En este caso, se considera solución ideal. Por lo tanto, el logaritmo del coeficiente de actividad es igual a 1 por lo que su gradiente es nulo. En consecuencia, la ecuación (6.8) se simplifica a:

$$\nabla \mu_i = R \cdot T \cdot \nabla \ln C_i + z_i \cdot F \cdot \nabla \phi \quad (6.9)$$

Combinando las expresiones (6.9) y (6.6) con la (6.5), el flujo molar se reescribe como:

$$N_i = - \frac{D_i^{\text{eff}}}{R \cdot T} \cdot C_i \cdot (R \cdot T \cdot \nabla \ln C_i + z_i \cdot F \cdot \nabla \phi) \quad (6.10)$$

Como se mencionó anteriormente, la dirección de interés en la impregnación es a lo largo del espesor de la astilla. La expresión tridimensional (6.10) se puede simplificar a:

$$N_i = - \frac{D_i^{\text{eff}}}{R \cdot T} \cdot C_i \cdot \left(R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln C_i}{\partial x} + z_i \cdot F \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (6.11)$$

Considerando que:

$$\frac{\partial \ln C_i}{\partial x} = \frac{1}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (6.12)$$

La ecuación (6.11) puede simplificarse aún más:

$$N_i = - \left(D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{z_i \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot C_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (6.13)$$

Para encontrar una expresión de $\frac{\partial \phi}{\partial x}$, se considera que la corriente eléctrica es igual a:

$$I = F \cdot \sum_{i=1}^{i=i} z_i \cdot N_i \quad (6.14)$$

Como no circula corriente eléctrica, $I = 0$ en la ecuación (6.14). Reemplazando el flujo molar N_i de la ecuación (6.13) produce:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \frac{R \cdot T}{F} \frac{\sum_{i=1}^{i=i} z_i \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum_{i=1}^{i=i} z_i^2 \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot C_i} \quad (6.15)$$

Reemplazando la ecuación (6.15) en la (6.13):

$$N_i = - \left(D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} - z_i \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot C_i \cdot \frac{\sum_{i=1}^{i=i} z_i \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum_{i=1}^{i=i} z_i^2 \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot C_i} \right) \quad (6.16)$$

Finalmente, usando (6.16) en (6.1) y reordenando los términos:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = R_i + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} - z_i \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot C_i \cdot \frac{\sum_{i=1}^{i=i} z_i \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum_{i=1}^{i=i} z_i^2 \cdot D_i^{\text{eff}} \cdot C_i} \right) \quad (6.17)$$

La ecuación (6.17) es la expresión completa del balance de masa para una especie que fue resuelto utilizando MATLAB. En la resolución, se utilizaron las cinéticas de reacción de la Tabla 6.2 junto con el coeficiente de difusión efectivo expresado según las ecuaciones 4.6 a 4.13 del Capítulo 4.

6.3.2. Condiciones iniciales y de contorno

6.3.2.1. Condiciones iniciales

La presencia de una derivada temporal en el sistema de ecuaciones requiere valores iniciales de concentración para cada especie. La Tabla 6.3 presenta la condición inicial para todas las especies.

Tabla 6.3. Condiciones iniciales dentro de la astilla.

Especie	Condición inicial	Unidades
OH ⁻	OHzero = 10 ⁻⁷	mol/L
SH ⁻	SHzero = 0	mol/L
Na ⁺	Nazero = AGzero = 0,044	mol/L
Acetato	Acetatezero = 0	mol/L
AcG	AcGzero = 0,21	mol/L
AG	AGzero = 0,044	mol/L
UAG	UAGzero = 0,056	mol/L
H ⁺	Hpluszero = 10 ⁻⁷	mol/L
GGM	G _{IS} = 0,96	Fracción en peso*
GE	GEzero = 0	Fracción en peso*
GR	GRzero = 0,0075	Fracción en peso*
Pdeg	Pdegzero = 0	Fracción en peso*
PhOH	PhOHzero = 0,228	mol/kg

* referida a madera original

La concentración molar de grupos ácidos (AG), grupos ácidos sin reaccionar (UAG) y grupos acetilo (ACG) se calculó a partir del contenido de agua de la madera:

$$AG(\text{mol/L}) = \frac{71,0 \left(\frac{\text{meq}}{\text{kg madera}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} \right)}{1,6 \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g madera}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{g madera}}{\text{kg madera}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{meq}}{\text{mol}} \right)} = 0,044 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$UAG(\text{mol/L}) = \frac{92,2 \left(\frac{\text{eq}}{\text{kg}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} \right)}{1,6 \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g madera}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{g madera}}{\text{kg madera}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{meq}}{\text{mol}} \right)} = 0,057 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$AcG(\text{mol/L}) = \frac{1,4514 \left(\frac{\text{g AcG}}{100 \text{ g madera}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} \right)}{1,6 \left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g madera}} \right) \cdot 43 \left(\frac{\text{g AcG}}{\text{mol AcG}} \right)} = 0,21 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

Los contenidos iniciales de AcG, AG y UAG se determinaron en el Capítulo 3.

Las concentraciones iniciales de GGM, GE, GR y Pdeg se adoptan de Paananen y col. (2010). Para GGM, el valor G_{IS} es la fracción en peso promedio de carbohidratos insolubles en álcali determinado a varias concentraciones de iones hidroxilo a 20°C después de 240 minutos de tratamiento. Como no hay grupos eliminados o productos de degradación en el comienzo, el valor inicial es cero. Por último, la condición inicial para GR es igual al recíproco del grado de polimerización (DP°). Paananen y col. adoptaron DP° como un promedio de valores publicados, lo que resulta en GRzero = 0,0075.

6.3.2.2. Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno tienen que ser especificadas para los iones móviles, tales como OH⁻, SH⁻, Na⁺, y acetatos. El término de flujo molar de la ecuación (6.1) implica derivadas espaciales $\partial C_i/\partial x$ y $\partial N_i/\partial x$ que necesitan una condición de contorno para cada una.

La primer condición de contorno (BC 1) se define en la interfase líquido-madera ($x = 0$). De acuerdo con la teoría de Donnan, la concentración en el lado de la madera de la interfase se puede obtener de la concentración correspondiente en el licor:

$$C_{\text{licor}} = C_{\text{interfase}} \cdot \lambda_D \quad (\text{iones negativos}) \quad (6.18)$$

$$C_{\text{interfase}} = C_{\text{licor}} \cdot \lambda_D \quad (\text{iones positivos}) \quad (6.19)$$

donde λ_D es el coeficiente de Donnan.

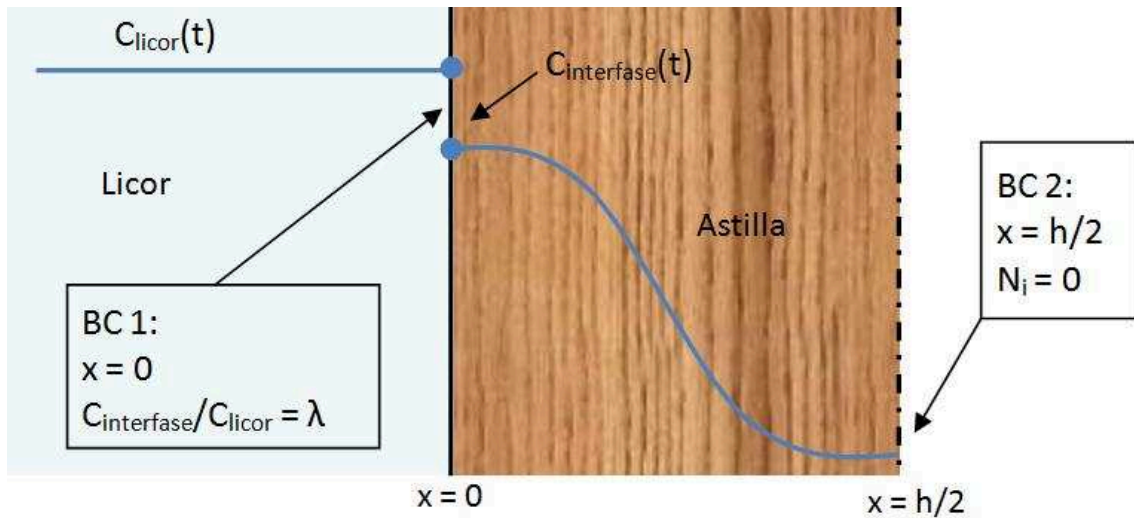


Figura 6.3. Esquema que muestra un perfil de concentración de un ion genérico. En la interfase licor-madera existe una discontinuidad en la concentración (en este caso se trata de un ión negativo).

Las ecuaciones (6.18) y (6.19) expresan que para la interfase, los iones negativos tienen una concentración interfacial del lado de la madera que es inferior a la del licor ($\lambda_D > 1$). Lo contrario ocurre para los iones positivos. El coeficiente de Donnan se calcula a partir de un balance de carga que tiene que ser satisfecho en cualquier lugar de la madera incluida la superficie. El balance involucra especies cargadas fijas y móviles:

$$z_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}|_I + z_{\text{SH}^-} \cdot C_{\text{SH}^-}|_I + z_{\text{Acetato}^-} \cdot C_{\text{Acetato}^-}|_I + z_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Na}^+}|_I + z_{\text{AG}^-} \cdot C_{\text{AG}^-}|_I + z_{\text{PHO}^-} \cdot C_{\text{PHO}^-}|_I = 0 \quad (6.20)$$

donde z_{OH^-} , z_{SH^-} , z_{Na^+} , y z_{Acetato^-} son las cargas correspondientes de cada ion y el subíndice I denota la concentración en el lado de la madera de la interfase. La concentración de la interfase para el acetato se considera cero, basado en la hipótesis de que la tasa de transferencia de la interfase al licor es muy alta debido a la baja concentración de esta especie en el licor.

Sustituyendo las concentraciones del lado de la madera en (6.20) por las que están del lado del licor de las ecuaciones (6.18) y (6.19):

$$z_{OH^-} \cdot \frac{C_{OH^-}|_o}{\lambda_D} + z_{SH^-} \cdot \frac{C_{SH^-}|_o}{\lambda_D} + z_{Na^+} \cdot C_{Na^+}|_o \cdot \lambda_D + z_{AG^-} \cdot C_{AG^-}|_I = 0 \quad (6.21)$$

donde el subíndice “o” indica la concentración en el licor. Como los grupos ácidos están fijos, la concentración en la fase de licor es cero, y en consecuencia no hay necesidad de una condición de contorno para esta especie (la concentración del lado de la madera se obtiene a partir de la ecuación (6.1)). Despejando λ_D y reordenando los términos:

$$\lambda = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\alpha} \quad (6.22)$$

donde

$$\alpha = z_{OH^-} \cdot C_{OH^-}|_o + z_{SH^-} \cdot C_{SH^-}|_o \quad (6.23)$$

$$\beta = z_{AG^-} \cdot C_{AG^-}|_I \quad (6.24)$$

$$\gamma = z_{Na^+} \cdot C_{Na^+}|_o \quad (6.25)$$

La característica especial de esta condición de contorno es que varía con el tiempo. La razón de esto es el cambio en los grupos ácidos del lado de la madera y la variación de concentración externa de licor. Las concentraciones de OH^- , SH^- y Na^+ en la solución dependen del tiempo debido a la acumulación y el consumo de las especies dentro de las astillas. Esto significa que las concentraciones de especies en el licor necesitan ser calculadas como una función del tiempo:

$$C_{OH^-}|_o(t) = EA - \left(\frac{2 \cdot wc}{h \cdot r_{LW}} \right) \left[\int_0^h C_{OH^-}(t) dx - \int_0^h u_{OH^-} [C_{AcG^0} - C_{AcG}(t)] dx - \int_0^h 1,5 \cdot G_E(t) dx \right] \quad (6.26)$$

$$C_{SH^-}|_o(t) = \frac{S \cdot EA}{(200-S)} - \left(\frac{2 \cdot wc}{h \cdot r_{LW}} \right) \left[\int_0^h C_{SH^-}(t) dx \right] \quad (6.27)$$

$$C_{Na^+}|_o(t) = EA + \frac{S \cdot EA}{(200-S)} - \left(\frac{2 \cdot wc}{h \cdot r_{LW}} \right) \left[\int_0^h C_{Na^+}(t) dx \right] \quad (6.28)$$

donde

EA: álcali efectivo (mol/L)

S: sulfidez (%)

wc = contenido de agua (g H₂O / g madera)

r_{LW} = relación licor madera (adimensional)

h = medio espesor de astilla (cm)

EA , $\frac{S \cdot EA}{(200-S)}$, y $EA + \frac{S \cdot EA}{(200-S)}$ son las concentraciones iniciales para OH^- , SH^- , and Na^+ respectivamente. Los términos:

$$\int_0^h C_i(t) dx$$

representan las acumulaciones de las especies i dentro de la astilla.
En el caso de los iones hidroxilo, la integral

$$\int_0^h v_{OH} [C_{AcG^0} - C_{AcG}(t)] dx$$

calcula el consumo de OH-debido a la deacetilación y la hidrólisis de ésteres y lactonas.

En total, el consumo de álcali debido a la hidrólisis de ésteres y lactonas y la ionización de hidroxilos fenólicos representa un consumo adicional de 95% de álcali.

Por último, el consumo de álcali debido a reacciones de fraccionamiento de ácidos isosacarínicos se calcula con el último término de la ecuación (6.26):

$$- \int_0^h 1.5 \cdot G_E(t) dx$$

donde G_E debe ser expresado en mol/L.

El término $\frac{2 \cdot w_C}{h \cdot r_{LW}}$ en las ecuaciones 6.26 a 6.28 es un factor que relaciona la concentración de las especies en la fase licor con aquella dentro de las astillas. Se multiplica por 2 para tener en cuenta el consumo de todo la astilla, y no sólo por la mitad de ella.

La segunda condición de contorno (BC 2) tiene que ser especificada para el flujo molar de cada especie. Suponiendo perfiles de impregnación simétricos para ambos lados de la astilla en la dirección de interés, la condición de contorno implica flujo cero en $x = h / 2$ (la mitad de la astilla). Haciendo $N_i = 0$ en la ecuación (6.13) y re-organizando los términos:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = - \frac{z_i \cdot C_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (6.29)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = - z_i \cdot C_i \cdot \frac{\sum_{i=1}^{i=i} z_i \cdot D_i^{eff} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum_{i=1} z_i^2 \cdot D_i^{eff} \cdot C_i} \quad (\text{en } x = h) \quad (6.30)$$

6.4. Resolución numérica

6.4.1. Aproximación de derivadas

6.4.1.1. Derivadas de primer orden

La aproximación de derivadas por diferencias finitas desempeña un papel central en los métodos de diferencias finitas para la solución numérica de ecuaciones diferenciales. Comúnmente se consideran tres formas de diferencias: hacia adelante, hacia atrás, y diferencias centradas. La diferencia hacia adelante es una expresión de la forma:

$$\Delta_f f(x) = f(x+h) - f(x) \quad (6.31)$$

Dependiendo de la aplicación, h puede ser variable o constante.

Una diferencia hacia atrás utiliza los valores de la función en x y $x - h$, en lugar de los valores en x y $x + h$:

$$\Delta_b f(x) = f(x) - f(x-h) \quad (6.32)$$

Finalmente, las diferencias centradas están dadas por:

$$\Delta_c f(x) = f\left(x+\frac{1}{2}h\right) - f\left(x-\frac{1}{2}h\right) \quad (6.33)$$

La derivada de una función f en un punto x se define por el límite:

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (6.34)$$

Si h tiene un valor fijo (distinto de cero) en lugar de aproximarse a cero, entonces el lado derecho de la ecuación anterior se escribiría:

$$\frac{f(x+h) - f(x)}{h} = \frac{\Delta_f f(x)}{h} \quad (6.35)$$

Por lo tanto, la diferencia hacia adelante dividida por h se aproxima a la derivada cuando h es pequeño (segmento \overline{AC} en la Figura 6.4):

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (6.36)$$

De la misma manera, diferencias hacia atrás (segmento \overline{BA}) y centradas (segmento $\overline{B'C'}$) pueden ser usadas para aproximar derivadas.

El error en las aproximaciones se puede derivar del teorema de Taylor. Suponiendo que f es continuamente diferenciable, para la diferencia hacia adelante el error es:

$$\frac{\Delta_f f(x)}{h} - f'(x) = O(h) \quad (h \rightarrow 0) \quad (6.37)$$

La misma fórmula vale para la diferencia hacia atrás:

$$\frac{\Delta_b f(x)}{h} - f'(x) = O(h) \quad (6.38)$$

Sin embargo, la diferencia central produce una aproximación más precisa. Su error es proporcional al cuadrado del espaciado (si f es dos veces continuamente diferenciable):

$$\frac{\Delta_c f(x)}{h} - f'(x) = O(h^2) \quad (6.39)$$

6.4.1.2. Derivadas de mayor orden

De manera análoga se pueden obtener aproximaciones de diferencias finitas para derivadas de orden superior. Mediante el uso de la fórmula (6.36) para $f'(x + h/2)$ y $f'(x - h/2)$ y aplicando la fórmula de diferencia centrada para la derivada de f' en x , se obtiene la aproximación de la segunda derivada por diferencias centradas:

$$f''(x) \approx \frac{f(x+h) - 2 \cdot f(x) + f(x-h)}{h^2} \quad (6.40)$$

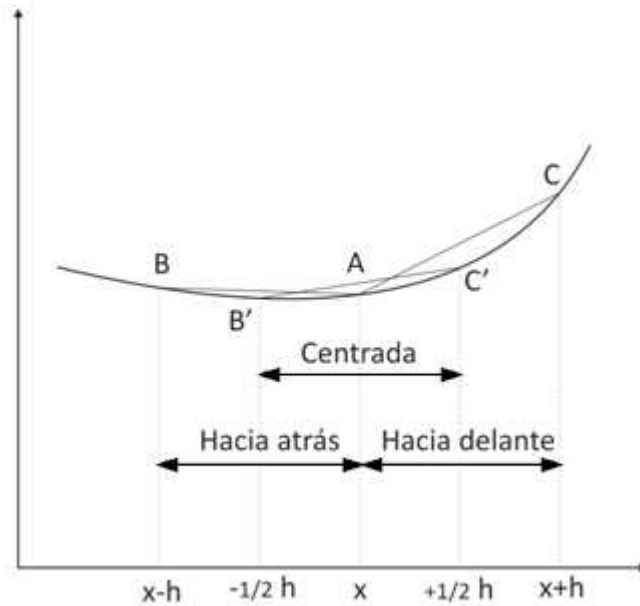


Figura 6.4. Gráfica que muestra las diferentes maneras de aproximar una derivada en un dado x .

6.4.2. Método de diferencias finitas

6.4.2.1. Ecuaciones diferenciales

Una aplicación importante de las diferencias finitas es en análisis numérico, especialmente en ecuaciones diferenciales, las cuales tienen como objetivo la solución numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias o parciales. La idea es reemplazar las derivadas que aparecen en la ecuación diferencial por diferencias finitas que las aproximen. Los métodos resultantes se denominan métodos de diferencias finitas.

La discretización del dominio espacial (medio espesor de astilla) se realizó por división en N_x segmentos idénticos mientras que el dominio del tiempo (tiempo de impregnación) se dividió en N_{time} segmentos.

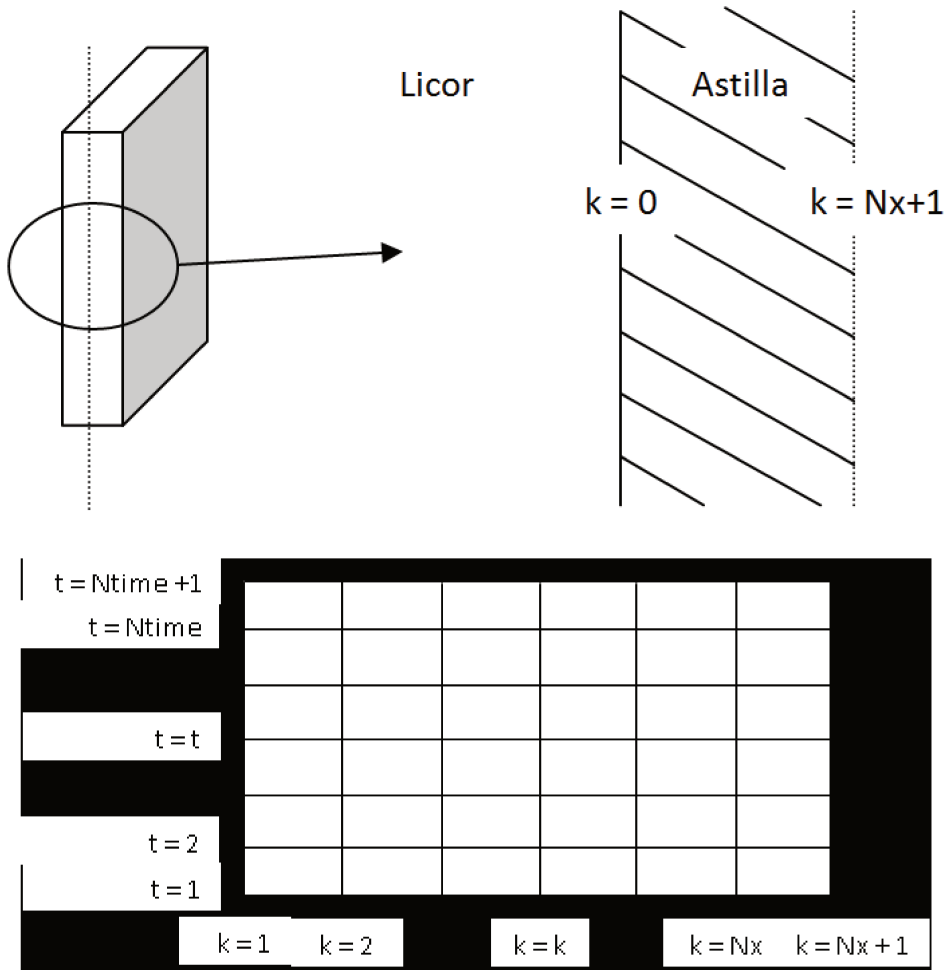


Figura 6.5. Arriba: Discretización del espesor de la astilla. Abajo: discretización de las variables espacio y tiempo.

Dividir los dominios produce $N_{time}+1 \times N_x+1$ nodos sobre los cuales se resuelve la versión discretizada del modelo de impregnación.

Se consideraron matrices con N_x+1 columnas y $N_{time}+1$ filas que contienen los valores discretizados de las concentraciones de las especies que existen en cada nodo de la red espacio-tiempo. Para propósitos de resolución numérica, todas las especies se ordenaron en un arreglo tridimensional de la forma:

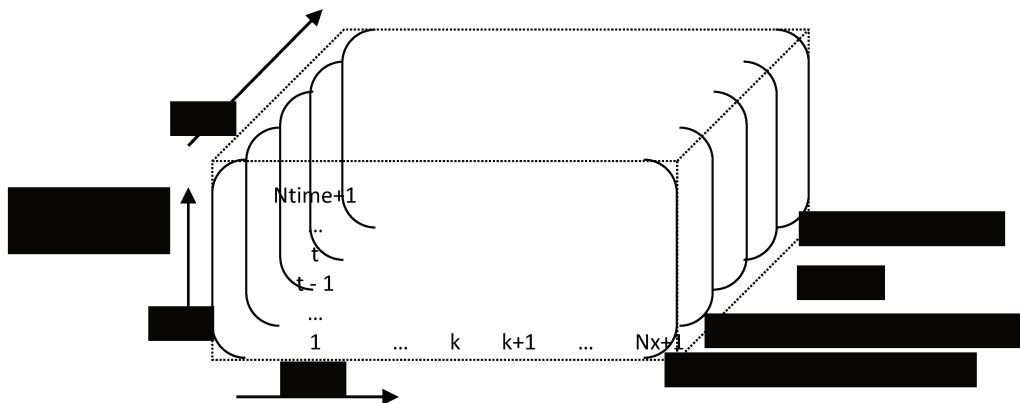


Figura 6.6. Arreglo tridimensional que reúne las variaciones en el espacio y tiempo de las diferentes especies.

Otras variables que son sólo dependientes del tiempo, tales como la concentración de OH⁻, SH⁻ y Na⁺ en el licor o el coeficiente de Donnan fueron representados por arreglos unidimensionales.

La aplicación de diferencias finitas al balance general (ecuación 6.1) da:

$$(C_i)_k^{t+1} = (C_i)_k^t - \Delta t \cdot \frac{(N_i)_{k+\frac{1}{2}}^t - (N_i)_{k-\frac{1}{2}}^t}{\Delta x} + \Delta t \cdot (R_i)_k^t \quad (6.41)$$

donde

$$\Delta x = \frac{h}{N_x}$$

$$\Delta t = \frac{\text{Tiempo impregnación}}{N_{\text{time}}}$$

Se utilizaron diferencias hacia adelante para la derivada respecto al tiempo y centradas para el flujo molar. $(C_i)_k^t$ se refiere a la concentración C de la especie en el nodo de posición k y a un tiempo t. El mismo razonamiento se aplica al resto.

El flujo molar flux es:

$$(N_i)_{k+\frac{1}{2}}^t = - (D_i)_{k+\frac{1}{2}}^t \cdot \frac{(C_i)_{k+1}^t - (C_i)_k^t}{\Delta x} + \dots$$

$$\dots + z_i \cdot (D_i)_{k+\frac{1}{2}}^t \cdot (C_i)_k^t \cdot \frac{\sum_{i=1}^{i=i} z_i \cdot (D_i)_{k+\frac{1}{2}}^t \cdot \frac{(C_i)_{k+1}^t - (C_i)_k^t}{\Delta x}}{\sum_{i=1}^{i=i} z_i^2 \cdot (D_i)_{k+\frac{1}{2}}^t \cdot (C_i)_k^t} \quad (6.42)$$

$$(N_i)_{k-\frac{1}{2}}^t = - (D_i)_{k-\frac{1}{2}}^t \cdot \frac{(C_i)_k^t - (C_i)_{k-1}^t}{\Delta x} + \dots$$

$$\dots + z_i \cdot (D_i)_{k-\frac{1}{2}}^t \cdot (C_i)_k^t \cdot \frac{\sum_{i=1}^{i=i} z_i \cdot (D_i)_{k-\frac{1}{2}}^t \cdot \frac{(C_i)_k^t - (C_i)_{k-1}^t}{\Delta x}}{\sum_{i=1}^{i=i} z_i^2 \cdot (D_i)_{k-\frac{1}{2}}^t \cdot (C_i)_k^t} \quad (6.43)$$

Los coeficientes de difusión efectivos en los nodos k+1/2 y k-1/2 son:

$$(D_i)_{k+\frac{1}{2}}^t = (\text{ECCSA})_{k+\frac{1}{2}}^t \cdot D_i^\circ \quad (6.44)$$

$$(D_i)_{k-\frac{1}{2}}^t = (\text{ECCSA})_{k-\frac{1}{2}}^t \cdot D_i^\circ \quad (6.45)$$

El superíndice "eff" de "efectiva" en $(D_i)_{k-\frac{1}{2}}^t$ ha sido omitido para mayor claridad. Por último, los valores de ECCSA en los nodos k+1/2 y k-1/2 se calculan como la media entre los nodos k+1 y k y entre los nodos k-1 y k, respectivamente:

$$(ECCSA)_{k+\frac{1}{2}}^t = \frac{1}{2} [(ECCSA)_{k+1}^t + (ECCSA)_k^t] \quad (6.46)$$

$$(ECCSA)_{k-\frac{1}{2}}^t = \frac{1}{2} [(ECCSA)_k^t + (ECCSA)_{k-1}^t] \quad (6.47)$$

6.4.2.2. Condiciones de borde

La versión discretizada de la condición de borde en $x = 0$ no es tan diferente de la versión continua.

$$(C_1)_1^t = \frac{OHout(t)}{\lambda_D(t)} \quad (6.48)$$

$$(C_2)_1^t = \frac{SHout(t)}{\lambda_D(t)} \quad (6.49)$$

$$(C_4)_1^t = Naout(t) \cdot \lambda_D(t) \quad (6.50)$$

El subíndice $k=1$ indica que la condición de contorno se aplica en el primer elemento del vector en la dimensión k , es decir, la interfase licor-madera.

Para la segunda condición de contorno, las derivadas en la expresión (6.30) tienen que ser discretizadas:

$$(C_i)_{N_x+1}^t = (C_i)_{N_x+1}^t + \Delta x \cdot z_i \cdot (C_i)_{N_x}^t \cdot \frac{\sum_{i=1}^{i=i} z_i \cdot (D_i)_{N_x-\frac{1}{2}}^t \cdot \frac{(C_i)_{N_x}^t - (C_i)_{N_x-1}^t}{\Delta x}}{\sum_{i=1}^{i=i} z_i^2 \cdot (D_i)_{N_x-\frac{1}{2}}^t \cdot (C_i)_{N_x}^t} \quad (6.51)$$

6.4.3. Esquema de resolución en Matlab

La resolución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales discretizadas que modela la impregnación se realizó usando Matlab. La secuencia de comandos de Matlab resultante se puede resumir de la siguiente manera:

<p>% Especificación de parámetros</p> <p>Se definen todos los parámetros que se utilizarán. Por ejemplo la temperatura, álcali efectivo, sulfidez, energías de activación, coeficientes de difusión, etc.</p>
<p>% Condiciones iniciales</p> <p>Se construyen todas las variables como vectores, matrices o arreglos tridimensionales, dependiendo del tipo de variable. Se especifica el valor inicial para cada uno de ellos, de acuerdo con lo que se presenta en la Tabla 6.3.</p>
<p>% Lazo de tiempo</p> <p>En el interior de este bucle, los cálculos se realizan a cada paso de tiempo, a partir de t=1 a t=Ntime.</p>
<p>% Condición de contorno #1</p> <p>Como la condición de contorno # 1 es dependiente del tiempo, se calculan las concentraciones de especies en el momento k= 1 (junto con el coeficiente de Donnan) al principio de este bucle de tiempo.</p>
<p>% Cálculos auxiliares</p> <p>Antes del bucle espacial que sigue a continuación, se realizan varios cálculos a lo largo de la astilla. Las variables que se determinan en esta parte son: $(ECCSA)_{k+\frac{1}{2}}^t$, $(ECCSA)_{k-\frac{1}{2}}^t$, $(D_i)_{k+\frac{1}{2}}^t$, $(D_i)_{k-\frac{1}{2}}^t$, $(N_i)_{k+\frac{1}{2}}^t$, $(N_i)_{k-\frac{1}{2}}^t$, and $(R_i)_k^t$.</p>
<p>% Lazo espacial</p> <p>Para cada tiempo t, la ecuación 6.43 calcula el valor de $(C_i)_k^{t+1}$ para cada especie, desde k=2 a k=Nx.</p>
<p>% Condición de contorno #2</p> <p>De acuerdo a la ecuación (6.52), se calculan los valores de $(C_i)_{Nx+1}^t$.</p>

El código de Matlab completo puede encontrarse en el apéndice.

6.4.4. Resultados

6.4.4.1. Perfiles de impregnación

En esta sección se comparan los perfiles obtenidos por simulaciones con los perfiles de impregnación experimentales presentados en el Capítulo 5.

6.4.4.1.a. Caso 1

Este caso fue presentado en la Figura 5.9 (Capítulo 5). Las condiciones experimentales fueron:

Álcali efectivo: 0,456 mol NaOH/L

Sulfidez: 28,9% S

Temperatura: 105°C

Tiempo de impregnación: 30 minutos

Para la simulación se consideraron las condiciones iniciales que aparecen en la Tabla 6.3. Los parámetros de la simulación fueron:

Medio espesor de astilla: 0,5 cm

Nx (número de elementos) = 50

Paso espacial: 0,01 cm

Paso temporal: 0,01 min

Los resultados pueden verse en la imagen siguiente:

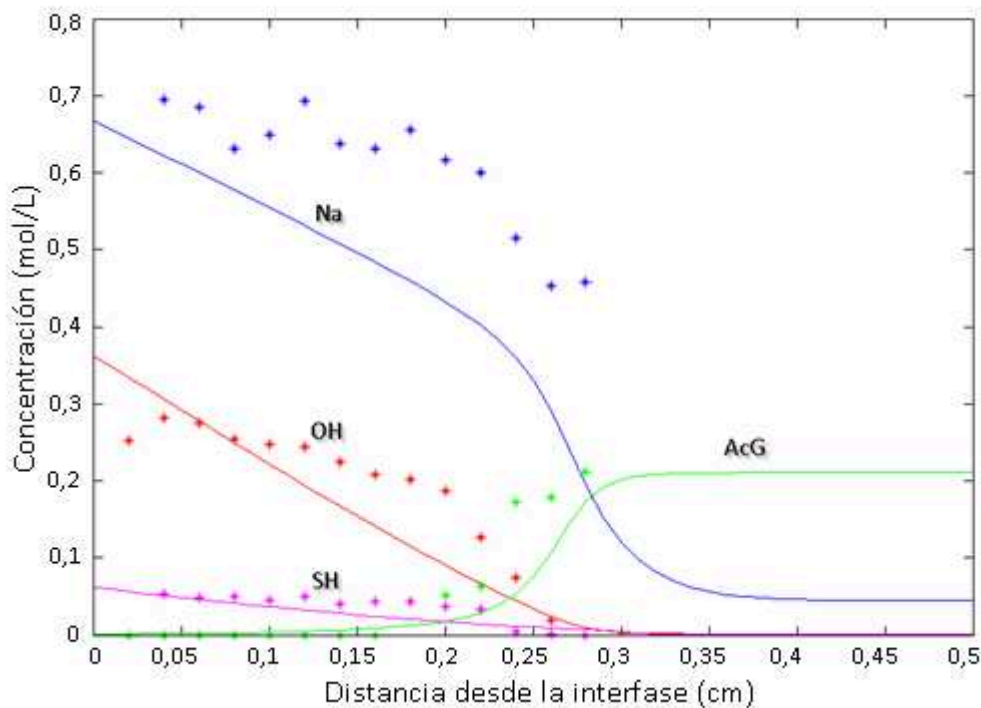


Figura 6.7. Perfiles de impregnación experimentales (puntos) y simulados (líneas) (EA: 0,456 mol NaOH /L, S: 28,9%, T: 105°C, Tiempo: 30 minutos).

La simulación tomó 19,8 segundos para una CPU con un procesador Intel Core 2 Duo T5600 (@ 1,83 GHz) con 2 GB de RAM.

La predicción de la forma del perfil de OH⁻ del modelo es algo diferente a la experimental. Los valores experimentales en la zona cerca de la frontera de la astilla pueden ser descartados debido a que el CO₂ presente en el aire neutraliza el álcali. Hay que tener en cuenta que el perfil experimental de hidroxilo no se corrige teniendo en cuenta el retorno de álcali por parte de los hidroxilos fenólicos libres de la lignina. Esto es porque, de hecho, las reacciones de ionización que sufren estos grupos son más lentas que la deacetilación. Se obtendría un perfil falso si la cantidad total de equivalentes de hidroxilos se sustrajera del perfil. En el modelo, ya que no se disponía de la cinética, la ionización se considera como acoplada a la deacetilación.

La concentración de sodio, que debe ser equivalente a la suma de las concentraciones de los iones negativos, es siempre mayor que la concentración de hidroxilo.

El modelo puede ser utilizado para simular la evolución en el tiempo de cualquiera de las especies mencionadas en la Tabla 6.1 y muchas otras variables de impregnación, como la tasa de deacetilación. En el caso de galactoglucomananos por ejemplo, se obtuvieron diferentes perfiles de degradación para diferentes tiempos. Como se observa, después de 30 minutos de tratamiento, la degradación de GGM alcanza el 35% en la frontera de la astilla. Para la comparación, la degradación de GGM se calculó en la frontera de la astilla pero utilizando los parámetros del modelo de degradación de GGM que aparecen en el trabajo de Paananen. Los resultados se muestran en la Figura 6.8 con asteriscos y se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 6.6. Degradación de GGM en el borde de la astilla para el Caso 1.

Tiempo (min)	Parámetros originales (Paananen)	Parámetros nuevos (Capítulo 3)
10	0,8229	0,8159
20	0,7255	0,7117
30	0,6551	0,6362

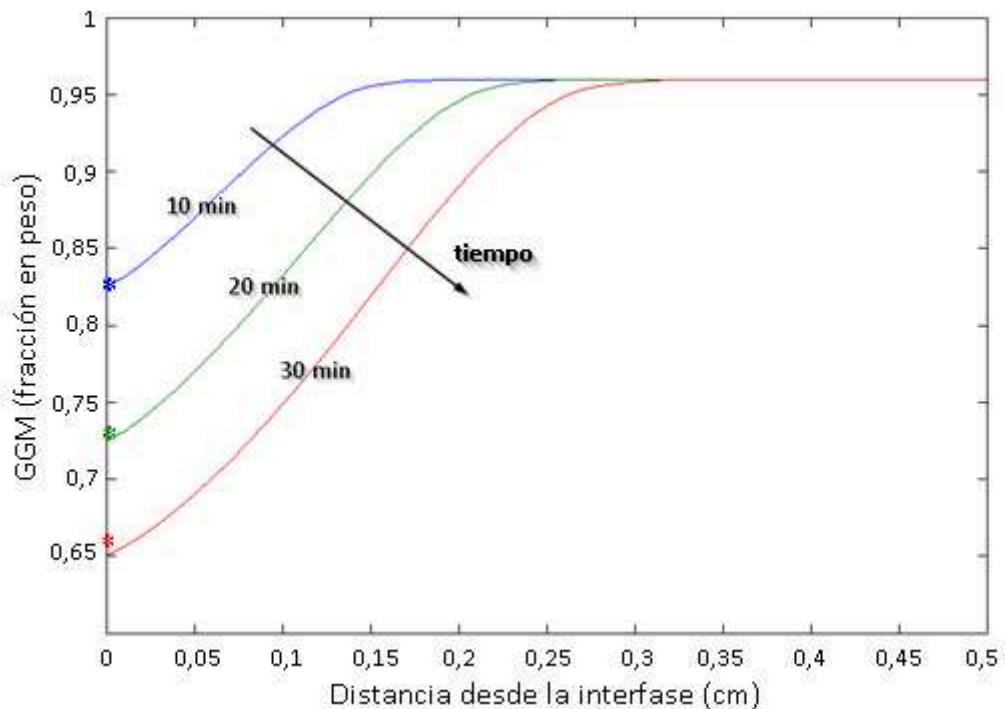


Figura 6.8. Perfiles de GGM simulados a diferentes tiempos (EA: 0,456 mol NaOH/L, S: 28,9%, T: 105°C)

6.4.4.1.b Caso 2

Este caso corresponde a la Figura 5.10 del Capítulo 5. Las condiciones experimentales fueron:

Álcali efectivo: 0,486 mol NaOH/L

Sulfidez: 28,6% S

Temperatura: 130°C

Tiempo de impregnación: 20 minutos

La simulación se llevó a cabo en forma similar al caso anterior, dando como resultado lo siguiente:

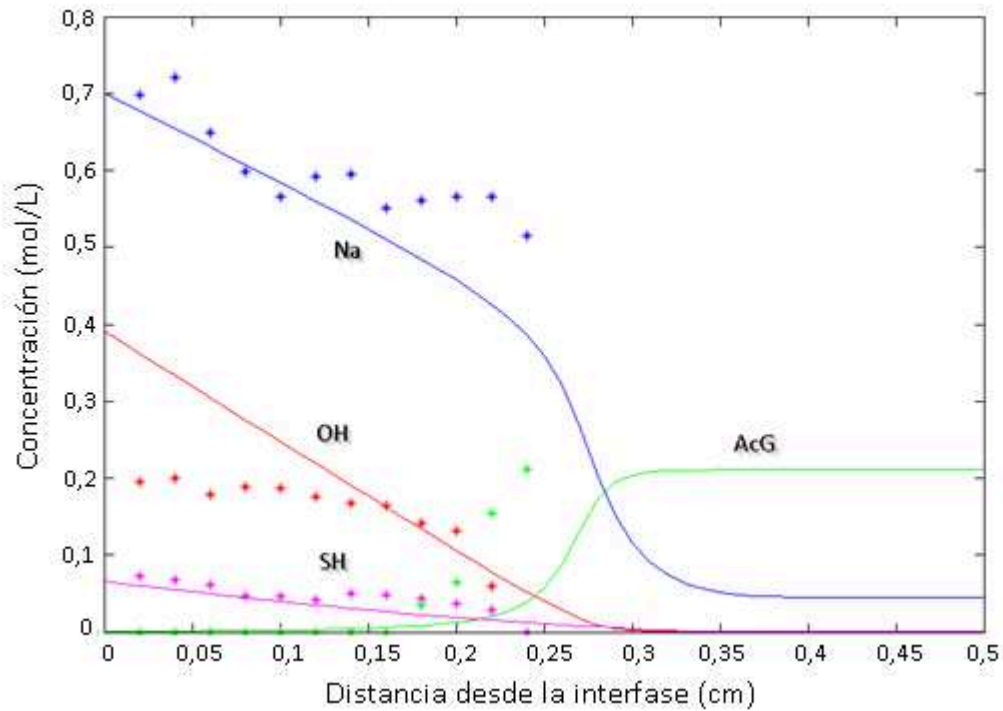


Figura 6.9. Perfiles de impregnación experimentales (puntos) y simulados (líneas) (EA: 0,486 mol NaOH /L, S: 28,6%, 130°C, 20 minutos).

La simulación tomó 8,7 segundos utilizando una CPU con un procesador Intel Core 2 Duo T5600 (@ 1,83 GHz) con 2 GB de RAM.

Comparando esta simulación con la anterior, se puede observar que el perfil de Na^+ se predice mejor en este caso. La concentración de sodio, que debe ser equivalente a la suma de las concentraciones de los iones negativos, es siempre claramente mayor que la concentración de hidroxilo. Al igual que en el caso anterior el perfil de acetilos simulados está bastante por delante de los datos experimentales.

Como el caso anterior, el perfil de hidroxilo no se corrigió por el retorno de álcali por parte de los hidroxilos fenólicos libres.

De la misma manera que en el Caso 1, se pueden obtener varios perfiles de degradación de GGM. Valores de degradación de GGM también simulados en la frontera de la astilla y calculados a partir de los parámetros de Paananen y col. se muestran en la Figura 6.10 como asteriscos. La Tabla 6.7 compara los valores calculados a partir de los parámetros mencionados con los obtenidos con el nuevo conjunto de parámetros del Capítulo 3.

Tabla 6.7. Degradación de GGM en el borde de la astilla para el Caso 2.

Tiempo (min)	Parámetros originales (Paananen)	Parámetros nuevos (Capítulo 3)
5	0,6011	0,5925
10	0,4999	0,4717
15	0,4500	0,4260
20	0,4173	0,4036

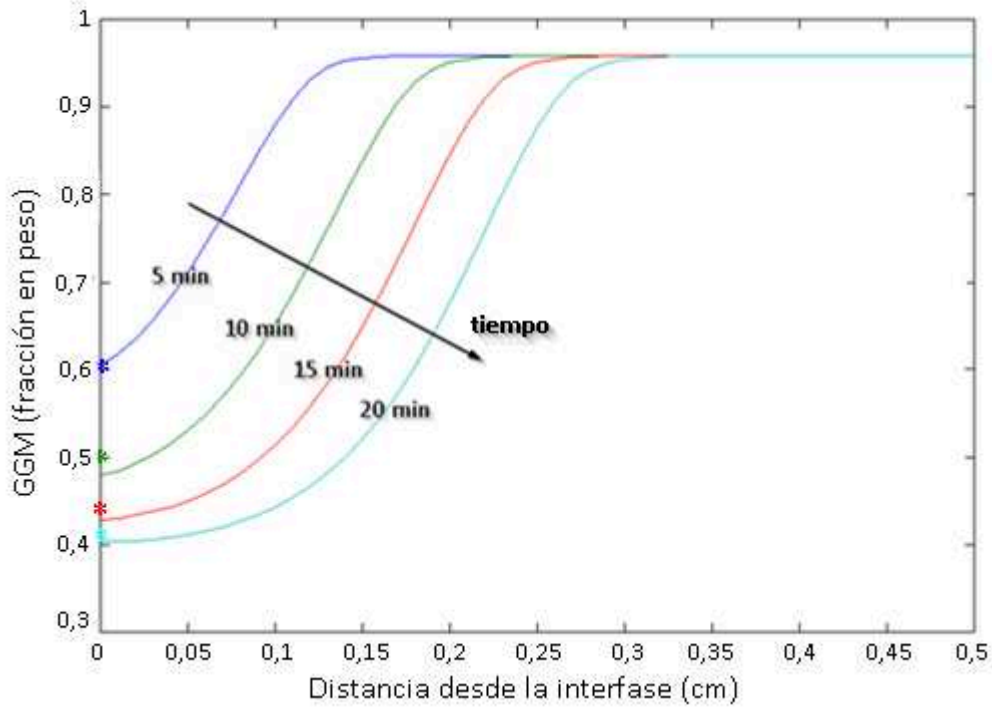


Figura 6.10. Perfiles de GGM simulados a diferentes tiempos (EA: 0,486 mol NaOH/L, S: 28,6%, 130°C)

La tasa de deacetilación puede ser trazada junto con los perfiles de acetilo utilizando el modelo. La Figura 6.11 muestra cómo la tasa máxima de velocidad coincide con el punto de inflexión del perfil de acetilo. La forma del pico no es perfecta debido al paso espacial utilizado en la simulación. Una mejor simulación podría ser obtenida utilizando un paso más pequeño pero aumentando al mismo tiempo el tiempo requerido de cálculo. Con tiempos de impregnación largos, la velocidad máxima es menor debido a que la concentración de álcali en el final del tratamiento es baja.

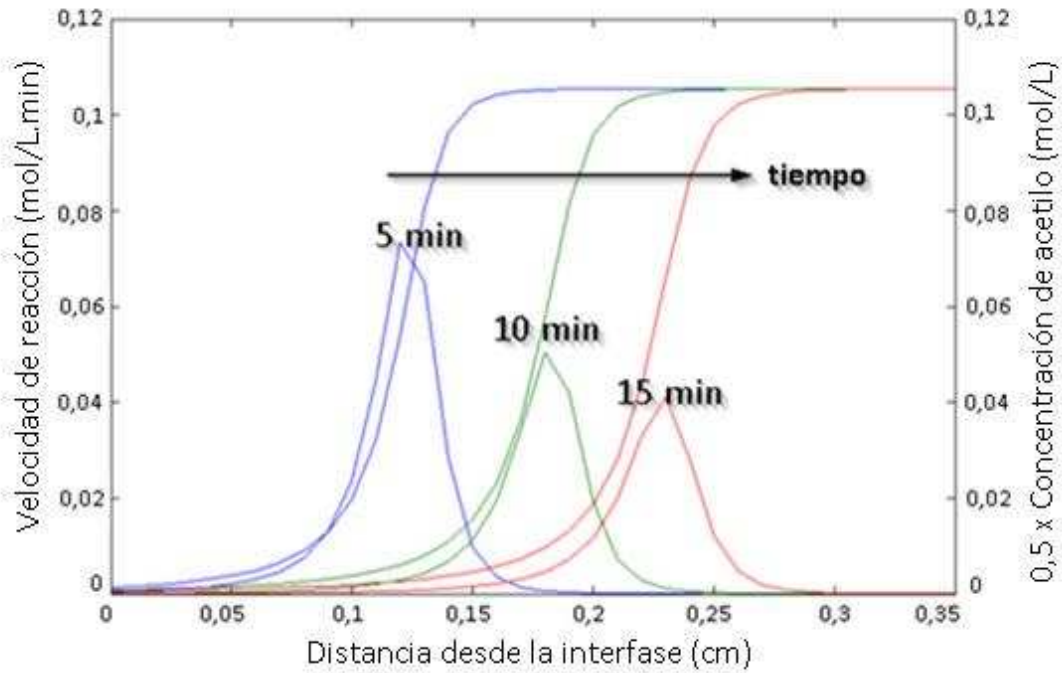


Figura 6.11. Perfiles de contenido de grupos acetilos y velocidad de reacción simulados para tres tiempos (EA: 0,486 mol NaOH /L, S: 28,6%, T: 130°C)

El efecto de la temperatura en la impregnación también puede ser analizado utilizando el modelo. Para una concentración de álcali dada, una temperatura más alta acelera levemente el proceso de impregnación.

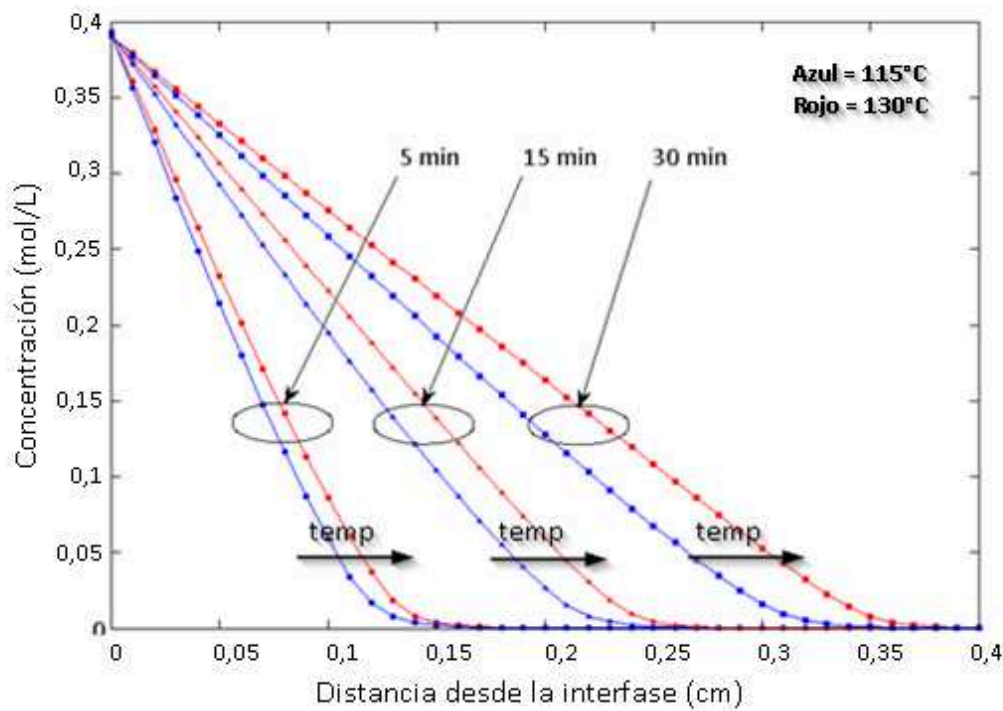


Figura 6.11. Perfiles simulados de OH⁻ a diferentes tiempos y temperaturas (EA: 0,486 mol NaOH /L, S: 28,6%).

Finalmente, otra forma de analizar la validez del modelo consiste en comparar la posición experimental y simulada del frente de impregnación. Se consideró la posición del frente como la distancia en la que la concentración de OH⁻ es cero, aunque otros criterios posibles podrían haber sido la distancia desde la interfase en la que el contenido de acetilo es la mitad de la inicial.

La siguiente tabla muestra las diferentes posiciones del frente de impregnación obtenido en varias experiencias de impregnación:

Tabla 6.8. Posiciones experimentales del frente de impregnación

Tratamiento	Distancia desde la interfase (cm)
0,486 mol/L - 130°C - 10min	0,22
0,486 mol/L - 130°C - 20min	0,24
0,486 mol/L - 130°C - 30min	0,30
0,456 mol/L - 105°C - 15min	0,22
0,456 mol/L - 105°C - 30min	0,28

La Figura 6.12 muestra las posiciones del frente de impregnación simuladas frente a los resultados experimentales. La precisión es aceptable en tiempos de impregnación y temperatura bajos pero a temperaturas más altas que la precisión es menor.

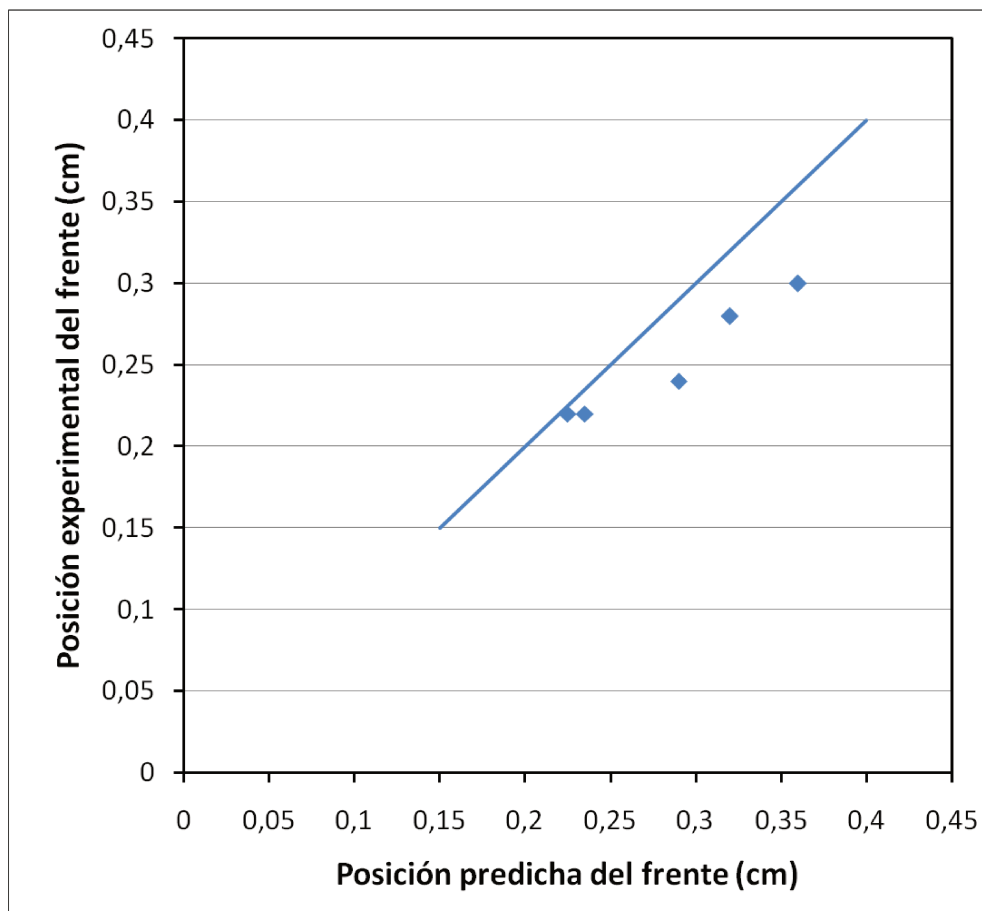


Figura 6.12. Posiciones del frente de impregnación experimentales versus simuladas.

Se necesitan experiencias de impregnación adicionales para analizar la validez del modelo, pero al nivel de desarrollo actual el mismo permite evaluar el efecto de la temperatura y la

concentración de álcali en el desarrollo del proceso, incluyendo los perfiles de concentración de álcali y de degradación de GGM.

El modelo propuesto permite analizar el efecto de las principales variables de proceso (concentración externa álcali, temperatura, tiempo, y el espesor de astilla). Se pueden determinar los tiempos de impregnación característicos para cada conjunto de condiciones de operación.

El nivel de impregnación se puede predecir para diferentes espesores de astilla.

En el rango de las variables de proceso aquí investigado, un aumento en la concentración acelera el proceso de impregnación más que un aumento de la temperatura.

6.5. Referencias

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

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

Inalbon, M. C. (2008). Mecanismo y velocidad de impregnación alcalina de maderas. Tesis Doctoral, FIQ, UNL, Santa Fe, Argentina.

Kimpe, E.; Morin, F.; 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.

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. Hubbard, A., Marcel Dekker. p. 3466-3471.

Newman, J. (1973). *Electrochemical Systems*. Prentice Hall. ISBN 0-13-248922-8

Paananen, M.; Tamminen, T.; Nieminen, K. and Sixta, H. (2010). Galactoglucomannan stabilization during the initial kraft cooking of Scots pine. *Holzforschung*, 64: 683-692.

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.

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

Walkush, K.; Gustafson, R. (2002). Application of pulping models to investigate the performance of commercial continuous digesters, *Solutions!*. *Tappi Journal*, 1 (5): 13-19.

6.6. Apéndice A.6

Código de Matlab completo del modelo.

```
function
[OH, SH, AcG, Na, Acetate, AG, UAG, ECCSA, Hplus, RateAcG, DonnanCoeff, OHout, SHout, Naout
, R, C, GGM, xnod, Nmenos, Nmas, Dmas, Dmenos, ConsGGM] = modelo_c_3

% PARAMETERS

% Species
% 1 = OH
% 2 = SH
% 3 = Acetate
% 4 = Na
% 5 = AG
% 6 = AcG
% 7 = UAG
% 8 = GR
% 9 = GE
% 10 = P

% others = Hplus, GGM, Alpha,
tic;

z = [-1 -1 -1 1 -1 0 0 0 0 0]; % ions' charges vector

Thickness = 0.5; % half chip thickness (cm)
rLW = 500; % Liquor to wood ratio

%T = 358; % Temperature (K)

%Liquor
EA = 0.486; % Effective alkali (mol/L)
S = 28.6; % Sulphidity (%)

R = 8.3143; % Universal gas constant (J/mol.K)
F = 96485; % Faraday's constant J/(V.mol)
wc = 1.6; % water content in wood (g H2O / g wood)

m = 1.53597; % kinetic exponential factor for OH in deacetylation
n = 2.3958; % kinetic exponential factor for AcG in deacetylation
Aacg = 11231800; % Arrenius' constant for deacetylation
Eacg = 4495.33; % Activation energy for deacetylation divided by R

Apeel = 1.670205983538136e+15; % Arrenius' constant for peeling
Astop = 1.129791273507009e+14; % Arrenius' constant for stopping
Ahydro = 1.202934884665974e+12; % Arrenius' constant for hydrolysis
Ep = 1.16727587278e+05; % Activation energy for peeling reactions
Es = 1.14013300374e+05; % Activation energy for stopping reactions
Eh = 9.91013611506e+04; % Activation energy for hydrolysis reactions
K1 = 1.573434882555420e-13; % ionization constant neutral-monoanion
K2 = 2.947157904108748e-15; % ionization constant mono-dianion
Ka = 4.861002285912919e-14; % acid dissociation constant
Kw = 1e-14; % dissociation constant of water

a = 1/(wc*4.3); % conversion factor (mol/L) to (g AcG /100 g wood)
LambdaOH = 3.4079*T - 818.52; % ion mobility (cm2/ohm.mol)
LambdaSH = 1.0367*T - 243.94;
LambdaNa = 1.195*T - 304.15;
LambdaAcetate = 0.8312*T - 206.52;
DOHliq = (R*60/(F^2))*T*LambdaOH; % ion diffusion coefficient (cm2/min)
DSHliq = 0.000000053515*T*LambdaSH;
DNaliq = 0.000000053515*T*LambdaNa;
DAcetateliq = 0.000000053515*T*LambdaAcetate;
Dliq = [DOHliq DSHliq DAcetateliq DNaliq 0 0 0 0 0 0];
```

```

kAcG = Aacg*(a^(1-n))*exp(-Eacg/T); % kinetic constant for deacetylation
(1/min)*[(g/100g)^(1-n)]*[(mol/L)^(-m)]
kp = Apeel*exp(-Ep/(R*T)); % propagation rate constant
ks = Astop*exp(-Es/(R*T)); % termination rate constant
kh = Ahydro*exp(-Eh/(R*T)); % hydrolysis rate constant

OHzero = 1e-7; % Initial OH concentration in wood (mol/L)
SHzero = 0; % Initial SH concentration in wood (mol/L)
AcGwzero = 1.4514; % Initial AcG concentration in wood (g AcG/100 g wood)
AcGzero = AcGwzero/(wc*4.3); % Initial AcG concentration in wood (mol/L)
AGzero = 0.071; % Initial AG concentration in wood (mol/kg)
PhOHzero = 0.228; % Phenolic hydroxyl groups (mol/kg)
UAGzero = 0.0922+PhOHzero; % Initial UAG concentration in wood (mol/kg)
% In this model PhOH are combined together with UAG
% (both have the same mass balance and reaction term)

Acetatezero = 0; % Initial Acetate concentration in wood (mol/L)
Gis = 0.96; % GGM mole fraction insoluble in alkali
GRzero = 0.0075; % Initial GR mole fraction in wood
GEzero = 0; % Initial GE mole fraction in wood
Pdegzero = 0; % Initial Pdeg mole fraction in wood
Hpluszero = 1e-7; % Initial H+ concentration in wood (mol/L)
stoi = UAGzero*1000/(338); %stoichiometric factor

% generates nodes of the grid
% number of elements (Nx)
% uniformly distributed nodes
Nx = 50;
xnod = (0:Nx)/Nx*Thickness;

h = Thickness/Nx; % space step
dt = 0.01; % time step
ntime = 5000; % total time steps

% INITIAL CONDITIONS

% Vector initialization
ConsGGM = zeros(ntime+1,Nx+1);

AccOH = zeros(1,ntime+1); ChemOH = zeros(1,ntime+1); AccSH = zeros(1,ntime+1);
AccNa = zeros(1,ntime+1); OHout = zeros(1,ntime+1); SHout = zeros(1,ntime+1);
Naout = zeros(1,ntime+1); DonnanCoeff = zeros(1,ntime+1);

ECCSAmas = zeros(ntime+1,Nx+1); ECCSAmenos = zeros(ntime+1,Nx+1);

Dmas = zeros(ntime+1,Nx+1,10); Dmenos = zeros(ntime+1,Nx+1,10);

NummasN = zeros(ntime+1,Nx+1,10); NummenosN = zeros(ntime+1,Nx+1,10);
Nummas = zeros(ntime+1,Nx+1); Nummenos = zeros(ntime+1,Nx+1);
DenmasN = zeros(ntime+1,Nx+1,10); DenmenosN = zeros(ntime+1,Nx+1,10);
Denmas = zeros(ntime+1,Nx+1); Denmenos = zeros(ntime+1,Nx+1);

Potmas = zeros(ntime+1,Nx+1); Potmenos = zeros(ntime+1,Nx+1);

Nmas = zeros(ntime+1,Nx+1,10); Nmenos = zeros(ntime+1,Nx+1,10);

% Liquor phase initial conditions
OHout(1) = EA;
SHout(1) = (S*EA/(200-S));
Naout(1) = EA+(S*EA/(200-S));

% Wood initial conditions
AG = ones(1,Nx+1).*(AGzero/wc);
AcG = ones(1,Nx+1).*AcGzero;
UAG = ones(1,Nx+1).*(UAGzero/wc);
AcGw = ones(1,Nx+1).*AcGwzero;
Acetate = ones(1,Nx+1)*Acetatezero;
GE = ones(1,Nx+1)*GEzero;
GR = ones(1,Nx+1)*GRzero;

```

```

Pdeg = ones(1,Nx+1)*Pdegzero;
Hplus = ones(1,Nx+1).*Hpluszero;
Alpha = ones(1,Nx+1).*(K1/(Hpluszero^2+K1*Hpluszero+K1*K2));

% Donnan coefficient parameters
aa = Naout(1);
bb = -AG(1);
cc = -Naout(1);

DonnanCoeffminus(1) = (-bb(1) - (bb(1)^2 - 4*aa(1)*cc(1))^0.5)/(2*aa(1));
DonnanCoeffplus(1) = (-bb(1) + (bb(1)^2 - 4*aa(1)*cc(1))^0.5)/(2*aa(1));
Donnan = [DonnanCoeffminus(1),DonnanCoeffplus(1)];
DonnanCoeff(1) = max(Donnan);

OH = ones(1,Nx+1).*OHzero;
SH = ones(1,Nx+1).*SHzero;
Na = ones(1,Nx+1).*(AGzero/wc);

OH(1) = OHout(1)/DonnanCoeff(1);
SH(1) = SHout(1)/DonnanCoeff(1);
Na(1) = Naout(1)*DonnanCoeff(1);

Hplus(1) = Kw./(OH(1));
Alpha(1) = K1/((Hplus(1))^2+K1*Hplus(1)+K1*K2);

RateAcG = zeros(ntime+1,Nx+1);
RateAcG(1,1) = kAcG.*(AcG(1).^n).*(OH(1).^m); % Deacetylation rate
mol/(L.min)

GGM = Gis - GE - Pdeg;
ECCSA = (0.572716 - 0.866683.*(GGM.^2) - 0.0017703.*GGM.*T +
0.00325805.*(GGM.^2).*T + 0.223853.*AcGw - 0.0012731.*AcGw.*T +
0.000217812.*(AcGw.^2).*T);

ConsGGM(1,:) = 1.5*(79/90)*(1/wc)*kp*Alpha.*(Hplus+K2).*GR;
R = zeros(ntime+1,Nx+1,10);
R(1,:,1) = -(1+stoi).*RateAcG(1,:) - ConsGGM(1,:);
R(1,:,2) = zeros(1,Nx+1); R(1,:,3) = RateAcG(1,:);
R(1,:,4) = zeros(1,Nx+1); R(1,:,5) = stoi*RateAcG(1,:); R(1,:,6) = -
RateAcG(1,:); R(1,:,7) = -stoi*RateAcG(1,:);
R(1,:,8) = -ks*Alpha.*K2.*GR; R(1,:,9) = +kp*Alpha.*(Hplus+K2).*GR;
R(1,:,10) = +kh*Ka.*(GGM-Pdeg)./(Hplus+Ka);

C = zeros(ntime+1,Nx+1,10);
C(1,:,1) = OH; C(1,:,2) = SH; C(1,:,3) = Acetate;
C(1,:,4) = Na; C(1,:,5) = AG; C(1,:,6) = AcG; C(1,:,7) = UAG;
C(1,:,8) = GR; C(1,:,9) = GE; C(1,:,10) = Pdeg;

for t = 1:ntime % TIME LOOP

% Boundary condition #1

% Accumulation and chemical consumptions
AccOH(t+1) = trapz(xnod,C(t,:),1));

ChemOH(t+1) = trapz(xnod,(1+stoi).*(C(1,1:Nx+1,6)-C(t,1:Nx+1,6))) +
trapz(xnod,1.5*(79/90)*(1/wc)*(C(1,1:Nx+1,9)));

AccSH(t+1) = trapz(xnod,C(t,:),2));

AccNa(t+1) = trapz(xnod,(C(t,:),4) - C(1,:),4));

OHout(t+1) = EA - (2*wc/(Thickness*rLW))*AccOH(t+1) -
(2*wc/(Thickness*rLW))*ChemOH(t+1);

SHout(t+1) = (EA*S/(200-S)) - (2*wc/(Thickness*rLW))*AccSH(t+1);

Naout(t+1) = EA + (EA*S/(200-S)) - (2*wc/(Thickness*rLW))*AccNa(t+1);

```

```

% Calculations at k=1 (chip border)
RateAcG(t,1) = kAcG.* (C(t,1,6).^n).*((C(t,1,1)).^m);

C(t+1,1,5) = C(t,1,5) + dt*stoi*RateAcG(t,1);

aa = Naout(t+1);
bb = -C(t+1,1,5);
cc = -Naout(t+1);

DonnanCoeffminus = (-bb(1) - (bb(1)^2 - 4*aa(1).*cc(1)).^0.5)./(2*aa(1));
DonnanCoeffplus = (-bb(1) + (bb(1)^2 - 4*aa(1).*cc(1)).^0.5)./(2*aa(1));
Donnan = [DonnanCoeffminus,DonnanCoeffplus];
DonnanCoeff(t+1) = max(Donnan);

C(t+1,1,1) = OHout(t+1)/DonnanCoeff(t+1);
C(t+1,1,2) = SHout(t+1)/DonnanCoeff(t+1);
C(t+1,1,3) = 0;
C(t+1,1,4) = Naout(t+1)*DonnanCoeff(t+1);

C(t+1,1,6) = C(t,1,6) - dt*RateAcG(t,1);
if C(t+1,1,6)<0;
    C(t+1,1,6)=0;
else
    C(t+1,1,6)= C(t+1,1,6);
end

AcGw(t+1,1) = wc*4.3*C(t+1,1,6);

C(t+1,1,7) = C(t,1,7) - stoi*dt*RateAcG(t,1);

GGM(t,1) = Gis - C(t,1,9) - C(t,1,10);

ECCSA(t,1) = (0.572716 - 0.866683.*(GGM(t,1).^2) - 0.0017703.*GGM(t,1).*T +
0.00325805.*(GGM(t,1).^2).*T + 0.223853.*AcGw(t,1) - 0.0012731.*AcGw(t,1).*T +
0.000217812.*(AcGw(t,1).^2).*T);

Hplus(t,1) = Kw./((C(t,1,1)));
Alpha(t,1) = K1./(((Hplus(t,1)).^2)+K1.*Hplus(t,1)+K1*K2);
ConsGGM(t,1) = 1.5*(79/90)*(1/wc)*kp*Alpha(t,1).*(Hplus(t,1)+K2).*C(t,1,8);
R(t,1,1) = -(1+stoi).*RateAcG(t,1) - ConsGGM(t,1);
R(t,1,2) = 0; R(t,1,3) = RateAcG(t,1);
R(t,1,4) = 0; R(t,1,5) = stoi*RateAcG(t,1); R(t,1,6) = -RateAcG(t,1); R(t,1,7)
= -stoi*RateAcG(t,1);
R(t,1,8) = -ks*Alpha(t,1).*K2.*C(t,1,8); R(t,1,9) =
+kp*Alpha(t,1).*(Hplus(t,1)+K2).*C(t,1,8);
R(t,1,10) = +kh*Ka.*((GGM(t,1)-C(t,1,10))./(Hplus(t,1)+Ka));

C(t+1,1,8) = C(t,1,8) - dt*ks*Alpha(t,1).*K2.*C(t,1,8);
C(t+1,1,9) = C(t,1,9) + dt*kp*Alpha(t,1).*(Hplus(t,1)+K2).*C(t,1,8);
C(t+1,1,10) = C(t,1,10) + dt*kh*Ka.*((GGM(t,1)-C(t,1,10))./(Hplus(t,1)+Ka));

% Auxiliary calculations
RateAcG(t,:) = kAcG.*((C(t,:,1)).^m).*(C(t,:,6).^n);

for zz=1:Nx+1
if RateAcG(t,zz) > 0.00001, RateAcG(t,zz)= RateAcG(t,zz);
else RateAcG(t,zz) = 0;
end
end

Hplus(t,:) = Kw./((C(t,:,1)));
Alpha(t,:) = K1./(((Hplus(t,:)).^2)+K1.*Hplus(t,:)+K1*K2);
AcGw(t,:) = wc*4.3*C(t,:,6);
GGM(t,:) = Gis - C(t,:,9) - C(t,:,10);
ECCSA(t,:) = (0.572716 - 0.866683.*(GGM(t,:).^2) - 0.0017703.*GGM(t,:).*T +
0.00325805.*(GGM(t,:).^2).*T + 0.223853.*AcGw(t,:) - 0.0012731.*AcGw(t,:).*T +
0.000217812.*(AcGw(t,:).^2).*T);

```

```

ConsGGM(t,:) = 1.5*(79/90)*(1/wc)*kp*Alpha(t,:).*(Hplus(t,:)+K2).*C(t,:,8);
R(t,:,1) = -(1+stoi).*RateAcG(t,:) - ConsGGM(t,:);
R(t,:,2) = 0; R(t,:,3) = RateAcG(t,:);
R(t,:,4) = 0; R(t,:,5) = stoi*RateAcG(t,:); R(t,:,6) = -RateAcG(t,:); R(t,:,7)
= -stoi*RateAcG(t,:);
R(t,:,8) = -ks*Alpha(t,:).*K2.*C(t,:,8); R(t,:,9) =
+kp*Alpha(t,:).*(Hplus(t,:)+K2).*C(t,:,8);
R(t,:,10) = +kh*Ka.*((GGM(t,:)-C(t,:,10))./(Hplus(t,:)+Ka));

% SPACE LOOP

% For each node v, assigns an average ECCSA value
for v=2:Nx
    ECCSAmas(t,v) = 0.5*(ECCSA(t,v+1) + ECCSA(t,v));
    ECCSAmenos(t,v) = 0.5*(ECCSA(t,v) + ECCSA(t,v-1));
end

% For each species q, calculates the diffusion coefficient for
for q=1:10
    Dmas(t,:,q) = ECCSAmas(t,:).*Dliq(q);
    Dmenos(t,:,q) = ECCSAmenos(t,:).*Dliq(q);
    DenmenosN(t,:,q) = (z(q).^2).*Dmenos(t,:,q).*C(t,:,q);
    DenmasN(t,:,q) = (z(q).^2).*Dmas(t,:,q).*C(t,:,q);
end

for qq=1:10
    for ii=2:Nx
        NummenosN(t,ii,qq) = z(qq).*Dmenos(t,ii,qq).*(C(t,ii,qq) - C(t,ii-
1,qq))./(h);
        NummasN(t,ii,qq) = z(qq).*Dmas(t,ii,qq).*(C(t,ii+1,qq) -
C(t,ii,qq))./(h);
    end
end

    Nummenos(t,:) = sum(NummenosN(t,:,:),3);
    Nummas(t,:) = sum(NummasN(t,:,:),3);
    Denmenos(t,:) = sum(DenmenosN(t,:,:),3);
    Denmas(t,:) = sum(DenmasN(t,:,:),3);

    Potmenos(t,2:Nx) = Nummenos(t,2:Nx)./Denmenos(t,2:Nx);
    Potmas(t,2:Nx) = Nummas(t,2:Nx)./Denmas(t,2:Nx);

for i=1:10
    for k=2:Nx
        Nmenos(t,k,i) = -Dmenos(t,k,i).*(C(t,k,i) - C(t,k-1,i))./(h) +
z(i).*Dmenos(t,k,i).*C(t,k,i).*Potmenos(t,k);
        Nmas(t,k,i) = -Dmas(t,k,i).*(C(t,k+1,i) - C(t,k,i))./(h) +
z(i).*Dmas(t,k,i).*C(t,k,i).*Potmas(t,k);

        C(t+1,k,i) = C(t,k,i) - dt.*(1/h).*(Nmas(t,k,i) - Nmenos(t,k,i)) +
dt.*R(t,k,i);
    end
end

% Boundary condition #2

C(t+1,Nx+1,1) = C(t+1,Nx,1) + h*z(1).*C(t+1,Nx,1).*Potmenos(t,Nx);
C(t+1,Nx+1,2) = C(t+1,Nx,2) + h*z(2).*C(t+1,Nx,2).*Potmenos(t,Nx);
C(t+1,Nx+1,4) = C(t+1,Nx,4) + h*z(4).*C(t+1,Nx,4).*Potmenos(t,Nx);
C(t+1,Nx+1,3) = C(t+1,Nx,3) + h*z(3).*C(t+1,Nx,3).*Potmenos(t,Nx);

RateAcG(t+1,Nx+1) = kAcG.*((C(t,Nx+1,1)).^m).*(C(t,Nx+1,6).^n);

C(t+1,Nx+1,5) = C(t,Nx+1,5) + stoi*dt*RateAcG(t,Nx+1); %AG
C(t+1,Nx+1,6) = C(t,Nx+1,6) - dt*RateAcG(t,Nx+1); % AcG
C(t+1,Nx+1,7) = C(t,Nx+1,7) - stoi*dt*RateAcG(t,Nx+1); % UAG

```

```

Hplus(t,Nx+1) = Kw./((C(t,Nx+1,1)));
Alpha(t,Nx+1) = K1./(((Hplus(t,Nx+1)).^2)+K1.*Hplus(t,Nx+1)+K1*K2);
C(t+1,Nx+1,8) = C(t,Nx+1,8) - dt*ks*Alpha(t,Nx+1).*K2.*C(t,Nx+1,8); %GR
C(t+1,Nx+1,9) = C(t,Nx+1,9) +
dt*kp*Alpha(t,Nx+1).*(Hplus(t,Nx+1)+K2).*C(t,Nx+1,8); %GE
C(t+1,Nx+1,10) = C(t,Nx+1,10) + dt*kh*Ka.*((GGM(t,Nx+1)-
C(t,Nx+1,10))./(Hplus(t,Nx+1)+Ka)); %Pdeg

GGM(t+1,Nx+1) = Gis - C(t,Nx+1,9) - C(t,Nx+1,10); %GGM
AcGw(t+1,Nx+1) = wc*4.3*C(t+1,Nx,6);

ECCSA(t+1,Nx+1) = (0.572716 - 0.866683.*(GGM(t+1,Nx+1).^2) -
0.0017703.*GGM(t+1,Nx+1).*T + ...
0.00325805.*(GGM(t+1,Nx+1).^2).*T + 0.223853.*AcGw(t+1,Nx+1) -
0.0012731.*AcGw(t+1,Nx+1).*T + ...
0.000217812.*(AcGw(t+1,Nx+1).^2).*T);

end

% y = yellow    c = cyan    r = red    m = magenta
% k = black    g = green    b = blue

% * = asterisk    s = square    x = cross
% d = diamond    p = five pointed star    h = six pointed star

scal = 1/10;
plot(xnod,C(ntime, :, 1), 'r');
title('OH, SH, AcG and Na concentration profiles vs Thickness');
hold on
plot(xnod,C(ntime, :, 6), 'g');
plot(xnod,C(ntime, :, 4), 'b');
plot(xnod,C(ntime, :, 2), 'm');

% cube 4A 105°C 30 min
%OH
plot(0.2*scal,0.253,'r*'); plot(0.4*scal,0.281,'r*');
plot(0.6*scal,0.275,'r*'); plot(0.8*scal,0.254,'r*');
plot(1*scal,0.248,'r*'); plot(1.2*scal,0.244,'r*');
plot(1.4*scal,0.224,'r*'); plot(1.6*scal,0.208,'r*');
plot(1.8*scal,0.201,'r*'); plot(2*scal,0.187,'r*');
plot(2.2*scal,0.127,'r*'); plot(2.4*scal,0.075,'r*');
plot(2.6*scal,0.019,'r*'); plot(2.8*scal,0,'r*');

% SH
%plot(0.2*scal,0.1204,'m*');
plot(0.4*scal,0.0534,'m*');
plot(0.6*scal,0.0482,'m*'); plot(0.8*scal,0.0502,'m*');
plot(1*scal,0.0448,'m*'); plot(1.2*scal,0.0498,'m*');
plot(1.4*scal,0.04,'m*'); plot(1.6*scal,0.0427,'m*');
plot(1.8*scal,0.0426,'m*'); plot(2*scal,0.0369,'m*');
plot(2.2*scal,0.0332,'m*'); plot(2.4*scal,0.0034,'m*');
plot(2.6*scal,0.0008,'m*'); plot(2.8*scal,0,'m*');

%Na
%plot(0.2*scal,1.08,'b*');
plot(0.4*scal,0.6955,'b*');
plot(0.6*scal,0.6852,'b*'); plot(0.8*scal,0.6310,'b*');
plot(1*scal,0.6495,'b*'); plot(1.2*scal,0.6926,'b*');
plot(1.4*scal,0.6375,'b*'); plot(1.6*scal,0.6304,'b*');
plot(1.8*scal,0.6555,'b*'); plot(2*scal,0.6161,'b*');
plot(2.2*scal,0.5999,'b*'); plot(2.4*scal,0.5145,'b*');
plot(2.6*scal,0.4523,'b*'); plot(2.8*scal,0.4573,'b*');

plot(0.2*scal,0,'g*'); plot(0.4*scal,0,'g*');
plot(0.6*scal,0,'g*'); plot(0.8*scal,0,'g*');
plot(1*scal,0,'g*'); plot(1.2*scal,0,'g*');
plot(1.4*scal,0,'g*'); plot(1.6*scal,0,'g*');
plot(2*scal,0.0515,'g*');

```

```
plot(2.2*scal,0.0624,'g*'); plot(2.4*scal,0.173,'g*');  
plot(2.6*scal,0.178,'g*'); plot(2.8*scal,0.211,'g*');  
  
hold off  
toc;  
end
```


Capítulo 7: Conclusiones

7. Conclusiones finales

El estudio detallado del fenómeno de impregnación Kraft de madera *Pinus sylvestris*, sobre la base de resultados anteriores obtenidos por otros para eucalipto, hacen necesaria la consideración de varios aspectos:

✓ Como cabe esperar, la composición química de la madera tiene un papel relevante en el fenómeno de impregnación. La principal diferencia de la madera de pino cuando se compara con eucalipto es su contenido y características de hemicelulosas. Los galactoglucomananos (GGM) son más abundantes, mientras que el contenido de xilanos, acetilos y grupos ácidos es más baja. Esto afecta a la importancia de las reacciones químicas en las que intervienen. Los xilanos son bastante estables frente al peeling y las reacciones de hidrólisis alcalina, pero los GGM sufren grandes pérdidas a través de estas reacciones.

✓ Las propiedades de transporte de cada ion móvil en cada posición pueden ser descritas por el coeficiente de difusión de este ión en un medio líquido y la capilaridad efectiva dinámica local de la madera (ECCSA). La determinación experimental de la ECCSA se adoptó de trabajos previos pero se consideró una gama más amplia de condiciones. La degradación de GGM se incluyó como un factor determinante en la ECCSA durante la impregnación. La ECCSA se puede expresar como una función de la deacetilación, la degradación de GGM y la temperatura.

✓ El consumo de álcali y la cinética de las reacciones químicas más relevantes que tienen lugar durante la impregnación pudieron ser consideradas en el análisis. Para la cinética de deacetilación, se determinó una ley de potencia. Para la degradación de GGM, fue considerada la expresión cinética propuesta por otros, pero se ajustaron nuevos parámetros para extender su aplicación a condiciones más suaves. Se consideraron otras reacciones químicas y su consumo correspondiente: a) La hidrólisis de grupos ácidos presentes en forma de ésteres y lactonas y b) la ionización de hidroxilos fenólico libres presente en la lignina. Ambas fueron considerados como reacciones acopladas a la deacetilación. Se asumió que la disociación de las unidades terminales reductoras de las hemicelulosas y celulosa, que pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente, no ocurren a la temperatura de impregnación.

✓ El modelado matemático riguroso del fenómeno resultó en un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que fue resuelto por un método de diferencias finitas en Matlab. Se pueden analizar las contribuciones dinámicas al fenómeno de cada reacción y de la capilaridad y el efecto de las condiciones experimentales. Los resultados pueden ser mostrados claramente en diferentes formas.

✓ Los perfiles experimentales de las concentraciones de iones hidroxilo, sulfhidrato y sodio y el contenido de grupos acetilo pudieron ser determinados por corte de los bloques de madera impregnados. Sin embargo, no se pudieron obtener los perfiles de GGM porque la masa de las láminas de madera era demasiado baja para la determinación cromatográfica de carbohidratos. Una reducción de la escala del método de determinación de azúcares para el uso de muestras de madera más pequeñas podría permitir esa determinación.

✓ El modelo fue parcialmente validado. Se necesitan experiencias de impregnación adicionales y nuevos análisis de las hipótesis para lograr un mayor nivel de validación.

✓ Esta tesis permitió llegar a un modelo unidireccional capaz de simular el fenómeno de impregnación, pero para fines industriales varias modificaciones deben ser incluidas. Una distribución de espesores de astilla y un enfoque 3D pueden hacer que el modelo sea más representativo. Después de eso, el modelo podría ser usado para predecir el perfil de los reactivos en un recipiente de impregnación, así como los perfiles de los reactivos dentro de la madera. Esto último representa el estado de las astillas al comienzo de la etapa de delignificación, lo que puede ser crítico para el desempeño de todo el sistema de pulpado.