



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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

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

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

María Cristina INALBON

Ingeniera Química

2008

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

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

Miembros del Jurado:

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

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

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

AGRADECIMIENTOS:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Resumen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

INDICE

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

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

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

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

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

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