

ROL DE LA DIFUSIÓN EN LA IMPREGNACIÓN ALCALINA DE LATIFOLIADAS

INALBON M. Cristina, ZANUTTINI Miguel Ángel,
Instituto de Tecnología Celulósica y Centro de Materiales
Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.
Sgo. del Estero 2654. S3000AOJ Santa Fe - Argentina. Tel/Fax:54-342-452001
mzanutti@figus.unl.edu.ar

RESUMEN

En todo proceso de pulpado, tanto del tipo químico como quimimecánico, resulta necesario una adecuada etapa inicial de impregnación de las astillas de madera. La calidad de la impregnación afecta fuertemente a la homogeneidad del tratamiento químico y de esa manera también a la calidad de la pulpa obtenida. En trabajos previos se ha mostrado que las fuertes restricciones a la difusión de la madera original conducen a perfiles marcados tipo escalón en la concentración de álcali en la madera. Es de esperar que el parámetro de coeficiente de difusión varíe según las condiciones y estado de avance de la acción alcalina. En este trabajo se determina, en madera de álamo, la capilaridad efectiva en función de la concentración de álcali en el medio líquido exterior y del grado de avance de la acción química. Los resultados muestran un efecto marcado de la transformación de la madera por la acción local del álcali, esto es, por reacciones como la de deacetilación y por la disolución del material. Para la dirección transversal, el efecto de la concentración de álcali que es importante para madera cruda, tiene una incidencia menor a medida que la madera es atacada por el álcali. Las evidencias permiten evaluar los alcances y las limitaciones de la clásica teoría de la capilaridad efectiva propuesta por Stone en 1957 para la impregnación alcalina de latifoliadas. Los resultados aparecen como altamente útiles para explicar el fenómeno y para el modelado y/o la predicción de los tiempos necesarios para la impregnación alcalina de latifoliadas.

PALABRAS CLAVES

Impregnación alcalina, difusión alcalina, capilaridad efectiva, grupos acetilos, álamo.

INTRODUCCIÓN

La importancia de la impregnación en el pulpado ha sido reiteradamente analizada. Para el pulpado kraft, recientemente se ha mostrado que una impregnación más completa conduce a una pulpa más homogénea según lo indica una distribución más estrecha del número kappa de las fibras individuales (1).

El fenómeno implica penetración de líquidos y difusión de reactivos químicos. En el caso de la impregnación alcalina también implica reacciones químicas.

La difusión en la madera no puede analizarse como en un material inerte ya que el álcali la modifica químicamente, principalmente al componente hemicelulosa, lo cual puede hacer variar las propiedades de capacidad de difusión locales de la madera.

La difusión en la madera se ha analizado exitosamente considerando un sólido invariante para el caso de extracción de álcali desde madera impregnada o parcialmente digerida (2, 3) pero para la impregnación se deben considerar los cambios que tienen lugar en la madera a medida que el álcali llega.

La capacidad de transporte de la madera se ha estudiado en base a la analogía con la conductividad eléctrica. Para madera de latifoliada, los cambios producidos sobre la denominada capilaridad efectiva (conductividad eléctrica de la madera en relación a la conductividad del medio líquido) fueron

mostrados por Stone (4). Luego de promover la impregnación por vacío y dejando la pieza de madera por periodos de hasta 120 horas, se realizó la medición de la conductividad eléctrica sobre un espesor de 4,0 mm.

Entendemos que puede resultar muy útil determinar la conductividad eléctrica sobre piezas de madera delgadas que no presentan problemas de impregnación y/o heterogeneidad en su grado de cambio químico. Recientemente la conductividad de membranas poliméricas iónicas se ha relacionado con el hinchamiento de la misma medido por el peso de solvente retenido (5). Otro estudio reciente del hinchamiento por solvente de membranas poliméricas ha permitido obtener una expresión genérica para los perfiles de difusión, considerando un coeficiente de difusión dependiente de la concentración y adoptando una determinada relación matemática entre el hinchamiento y la masa absorbida por el polímero (6).

Los claros resultados de Stone (4) pueden ser completados en búsqueda de mayor aplicabilidad. Algunas limitaciones o incógnitas del trabajo de Stone son:

- a) No tenemos total seguridad de la llegada del álcali a la zona de medición.
- b) No se tuvo en cuenta el nivel de efecto químico alcanzado en la madera, es decir reacciones químicas y/o disoluciones de material.
- c) Imposibilidad de realizar determinaciones similares sobre piezas de madera de menores dimensiones a las usadas como es el caso de astillas.

En trabajos previos se ha mostrado que el grado de avance de la reacción principal que tiene lugar cuando la madera de álamo es tratada con álcali en condiciones moderadas (temperatura menor de 90°C, 20 g NaOH/L) puede tomarse como indicativo del hinchamiento que se alcanza (7) y/o de las propiedades que puede lograr el material luego si se le aplica un pulpado mecánico (8).

En este trabajo se presentan y discuten los primeros resultados de la determinación de capilaridad efectiva (C E) sobre cortes de álamo que muestran algunos aspectos complementarios y algunos otros contradictorios con los clásicos resultados de Stone (4). Se analizan los parámetros de diseño del instrumento de medición y se considera, además del efecto del pH, el efecto del grado de reacción química de la madera.

EXPERIMENTAL

Partiendo de madera fresca de álamo se obtuvieron, por medio de un micrótopo, cortes tangenciales de espesor 100, 200, 300 y 400 μm .

Para la determinación de la capilaridad efectiva se utilizó un conductímetro con una celda plana de acrílico conteniendo dos electrodos lineales de acero inoxidable de 10 mm de largo, separados por una distancia de 5 mm. La frecuencia de trabajo de la celda de medición es de 1700 c/s. La Figura 1 muestra una representación de la celda utilizada, en ella se puede apreciar la disposición de los electrodos y del corte a ser analizado.

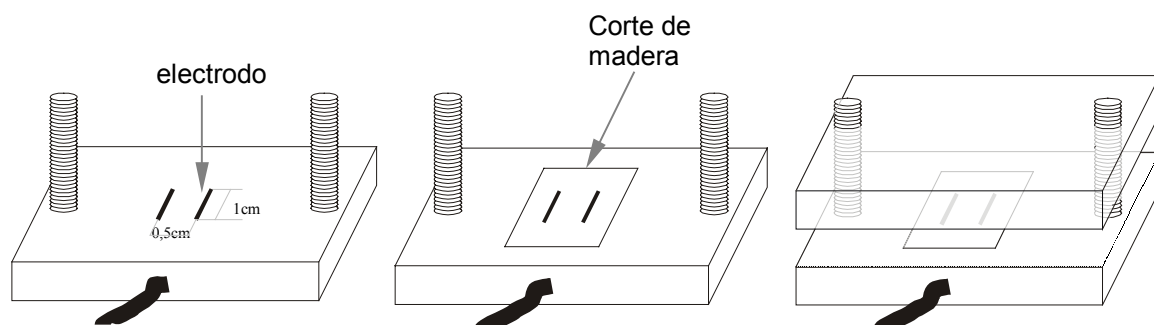


Figura 1: detalle de la celda del conductímetro usada para las determinaciones.

Para las mediciones, los cortes de madera impregnados se colocan sobre esta celda, luego se cubren con la placa superior y se ajusta para que el corte permanezca en su lugar. Todo el dispositivo se introduce dentro de un recipiente que contiene la misma solución con la que fueron impregnados los cortes, se deja alcanzar la temperatura de trabajo y se toma el valor de conductividad. Se realiza, además, la medición de la conductividad de la solución manteniendo una luz sobre los electrodos igual al espesor del corte.

En la Figura 2 se puede apreciar un corte colocado sobre la celda de medición. El delgado espesor del mismo permite distinguir los electrodos que se encuentran debajo de él. En este caso la disposición del corte corresponde a una determinación de la capilaridad efectiva longitudinal

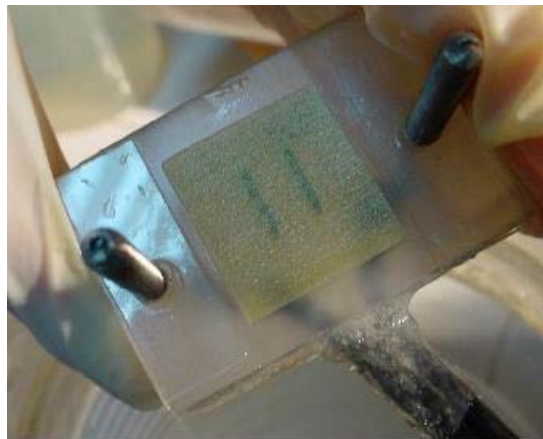


Figura 2: Fotografía de la celda utilizada para las determinaciones.

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

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

$$CE = \frac{\text{conductividad del corte} - \text{conductividad de la película}}{\text{conductividad de la solución}}$$

Debido a la heterogeneidad de la madera las lecturas se realizaron en distintas zonas del corte, desplazando el mismo entre medición y medición, y recurriendo además a diferentes cortes. Todos estos valores se promediaron para obtener datos aquí presentados.

La Figura 3 muestra una fotografía electrónica de la madera usada. En ella se representa un corte de espesor 300 μm . Puede observarse que este espesor puede ser considerado representativo de más de una unidad característica de la madera.

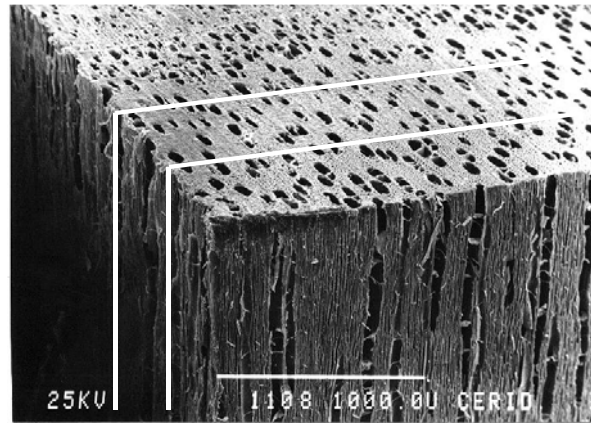


Figura 3: Fotografía electrónica de la madera utilizada. Se representa un corte de 300 μm .

Debido a que un espesor de 300 μm resulta representativo de la estructura de la madera y dado que espesores mayores pueden limitar la impregnación de líquidos, las determinaciones principales de este trabajo se realizan sobre cortes de 300 μm .

Diferentes cortes de 300 μm fueron tratados en medio alcalino (0,4 ó 2 gNaOH/L) a (50°C ó 70°C) durante 15 minutos. Se obtuvieron cuatro niveles de tratamiento además de los cortes control (madera original). Los niveles de acetilos se tomaron como referencia del grado de tratamiento alcanzado. Las condiciones fueron seleccionadas teniendo en cuenta los trabajos realizados por Zanuttini et al. (7, 9) de manera de obtener cuatro niveles de acetilos diferentes.

Concentración (g NaOH/L)	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	Acetilos (%)
-	-	-	3,2
0,4	50	15	2,71
0,4	70	15	1,81
2	50	15	0,69
2	70	15	0,19

Tabla 1: Diferentes tratamientos realizados en los cortes de 300 μm y valores de acetilos correspondientes.

Teniendo en cuenta que una modificación de concentración produce una variación en la conductividad y una pequeña modificación de la capilaridad efectiva, se emplearon soluciones de conductividades similares hasta pH = 13 por medio de la incorporación de cloruro de sodio. Para las mediciones realizadas a pH =13,5 la conductividad fue necesariamente superior. En la Tabla 2 se pueden observar las distintas concentraciones utilizadas para las distintas determinaciones.

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

Tabla 2: Soluciones utilizadas en las determinaciones de capilaridad efectiva.

RESULTADOS

Efecto del espesor del corte, de la concentración del electrolito, y de la temperatura:

En las Figuras 4 y 5 se puede observar, por medio neutro, el efecto del espesor del corte, de la temperatura y de la concentración de electrolito (NaCl). La capilaridad efectiva se reduce con el espesor pero con un efecto menor entre 200 y 300 μm . Esto se debe a que espesores menores a 300 μm pueden no ser representativos de la estructura de la madera.

La influencia de la concentración es menor que la del espesor, se puede apreciar también que para 300 μm esta influencia es mínima. Además puede observarse que la temperatura produce un pequeño aumento de la capilaridad efectiva.

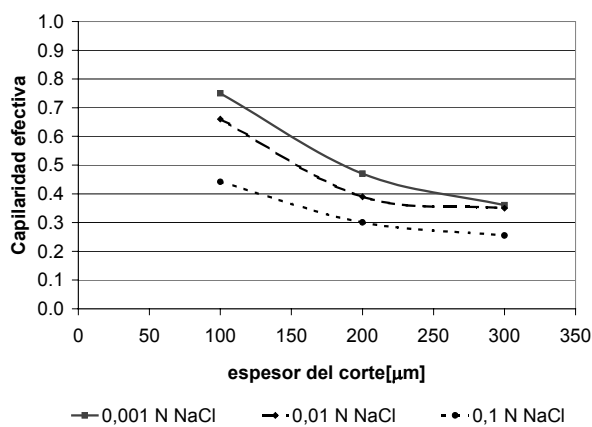


Figura 4: CE transversal en función del espesor del corte, para 30°C y concentraciones de NaCl 0,1 N; 0,01 N y 0,001 N.

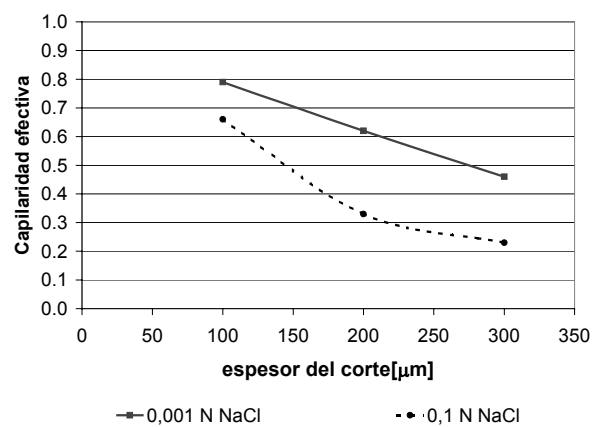


Figura 5: CE transversal en función del espesor del corte, para 50°C y concentraciones de NaCl 0,1 N y 0,001 N.

En base a estos resultados y dada la mayor dificultad que podría presentar la penetración de las soluciones (saturación) en cortes de mayor espesor, se adoptó 300 μm como espesor para los ensayos posteriores. La temperatura de trabajo adoptada es 21°C.

Efecto del pH sobre la capilaridad efectiva:

La Figura 6 muestra la capilaridad efectiva en sentido transversal en función del pH para madera original (contenido de grupos acetilos 3,2 %) y madera con distintos niveles de acción química del álcali, indicada esta última por el correspondiente nivel de acetilos remanentes en la madera (2,71; 1,81; 0,69 y 0,19 % sobre madera.) En ella puede observarse el fuerte efecto que posee el pH sobre la capilaridad efectiva de madera sin tratamiento, efecto que disminuye a medida que la madera posee tratamientos más fuertes.

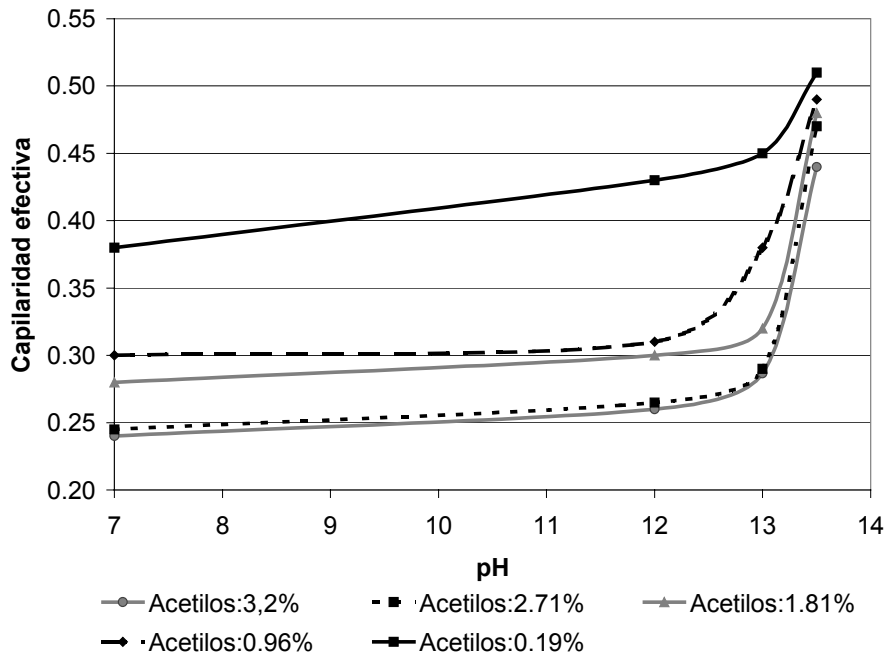


Figura 6: Variación de la capilaridad efectiva transversal para madera con diferentes contenidos de acetilos (3,2; 2,71; 1,81; 0,96; 0,19 %) en función del pH.

La Figura 7 muestra la capilaridad efectiva en sentido longitudinal en función del pH para madera original y madera con distintos niveles de acción química alcalina. El efecto del pH en este caso es muy bajo con cierta similitud con los resultados de Stone pero solamente cuando la madera ha reaccionado a mayor nivel con el álcali. Existe un claro efecto del nivel de acción química y del pH cuando la madera ha sufrido menores acciones alcalinas previas.

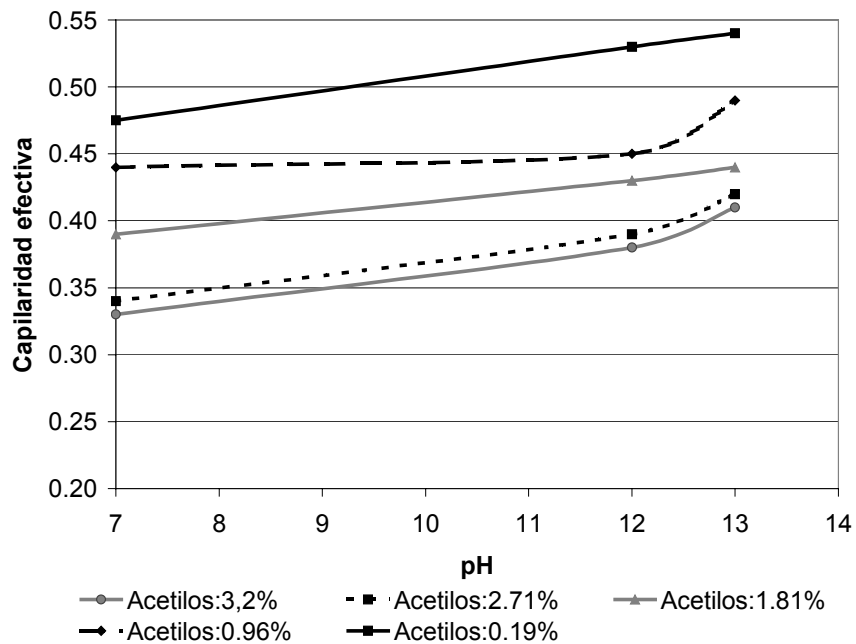


Figura 7: Variación de la capilaridad efectiva longitudinal para madera con diferentes contenidos de acetilos (3,2; 2,71; 1,81; 0,96; 0,19 %) en función del pH.

Por la metodología utilizada puede considerarse que existe un pequeño efecto del aumento de la capilaridad efectiva transversal que colabora con la longitudinal debido a que el recorrido de las líneas de campo abarca además de la dirección longitudinal un pequeño tramo transversal. No obstante, las diferencias debidas a cambios en el contenido de acetilos son suficientemente notorias

En la Figura 8 se puede apreciar la variación de la capilaridad efectiva transversal con los diferentes contenidos de acetilos, para pH neutro y para pH = 13,5. Puede observarse que el avance de la reacción produce mayor variación a pH bajos que a pH elevados.

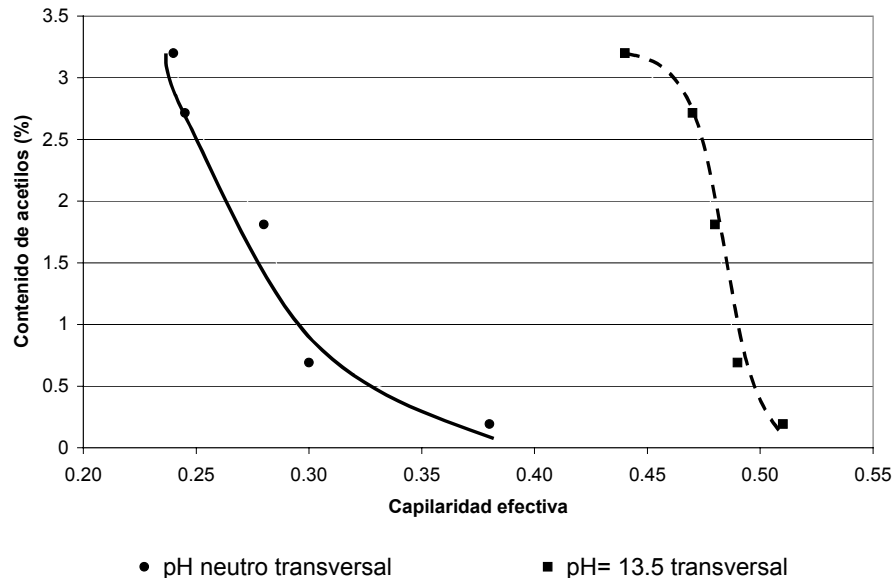


Figura8: La capilaridad efectiva es mas afectada por el contenido de acetilos a pH neutro que a pH = 13,5.

CONCLUSIONES

La metodología adoptada permite analizar la capilaridad efectiva en forma rápida en situaciones de penetración asegurada. La rápida determinación del valor de conductividad permite analizar un gran número de muestras diferentes compensando así las heterogeneidades de la madera. Por otra parte esta metodología permite detener en forma rápida las posibles reacciones mediante el fácil lavado posterior del espécimen. Esto a su vez permitirá el estudio a mayor temperatura.

Coincidentemente con los clásicos resultados de Stone, el pH tiene un fuerte efecto sobre la capilaridad efectiva transversal particularmente cuando este se incrementa por arriba de 12,5. No obstante esto sucede para madera no tratada. A medida que el grado de avance de la reacción crece, la capilaridad efectiva crece mientras se pierde gradualmente el efecto del pH.

Para la dirección longitudinal, el efecto del pH es muy bajo con cierta similitud con los resultados de Stone pero solamente cuando la madera ha reaccionado con el álcali, ya que el efecto del nivel de acción química y del pH es claro para menores niveles de acción alcalina previa.

Los resultados muestran que existe un claro efecto del nivel de ataque químico del álcali sobre la capilaridad efectiva, efecto antes no considerado, indicando que ésta depende de ambos aspectos a) concentración local de álcali (pH) y b) niveles de la acción alcalina previa. Este último puede ser indicado por el grado de avance de la reacción de deacetilación.

BIBLIOGRAFIA

1. Malkov S., Tikka P., Gustafson R., Nuopponen M. and Vuorinen T.; "Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part. 5: Improving uniformity of Kraft displacement batch pulping." *Paperi ja Puu*, 85(4): 215-220.(2003).
2. Talton J. "The diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and degree of pulping." M.Sc. thesis, NCSU, Raleigh. (1986).
3. McKibbins S.W. "Application of diffusion theory to the washing of kraft cooked wood chips." *Tappi J.* 43 (10): 801-805. (1960).
4. Stone J.E.; "The effective capillary cross-sectional area of wood as a function of pH." *Tappi J.* 40(7): 539-541(1957).
5. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E.; "Relationship between Ionic Conductivity of Perfluorinated Ionomeric Membranes and Nonaqueous Solvent Properties." *Journal of Membrane Science* (184): 257-273 (2001).
6. Vicente M. S.; Gottifredy J. C.; " Effect of Volume Change due to Absorption in Polymer Membranes." *Journal of Membrane Science* 169 , 249-254 (2000).
7. Zanuttini M. and Marzocchi, V, Citroni M.; "Alkaline treatment of poplar wood." *Holz als Roh- u. Werkstoff* 57: 185-190. (1999).
8. Zanuttini M.A., Marzocchi V.A.; "Alkaline Chemimechanical Pulp from Poplar. Relationship between Chemical State, Swelling and Properties." *Holzforschung*. 57(5): 489-495 (2003).
9. Zanuttini, M. and Marzocchi, V.; "Kinetics of alkaline deacetylation of poplar wood." *Holzforschung*, 51(3): .251-256. (1997).

AGRADECIMIENTO

Se agradece el apoyo de CONICET por medio de la beca doctoral otorgada a M. C. Inalbon así como a la ANPCyT y a la UNL. M. Zanuttini es además Investigador de CONICET