

MODELADO DE LA IMPREGNACIÓN ALCALINA DE ASTILLAS DE MADERA DE ALAMO Y EUCALIPTUS

Inalbon, María Cristina⁽¹⁾; Mussati, Miguel⁽²⁾; Zanuttini, Miguel⁽¹⁾

⁽¹⁾ITC. Instituto de Tecnología Celulósica (FIQ – UNL). Sgo. del Estero 2654. (S3000AOJ).

⁽²⁾INGAR. Instituto de Desarrollo y Diseño (CONICET-UTN) Avellaneda 3657(S3002GJC). Santa Fe. Argentina. Tel/Fax: +54-342-4520019. cinalbon@fiqus.unl.edu.ar

RESUMEN

En los procesos de pulpado, la calidad de la impregnación alcalina afecta fuertemente la homogeneidad del tratamiento químico y, consecuentemente, la calidad y rendimiento de la pulpa obtenida. En este trabajo se aplica un balance diferencial unidireccional del fenómeno de impregnación considerando las principales especies y reacciones químicas y, además, una velocidad de difusión en la madera que depende de la alcalinidad. De esta manera se estudia la dependencia de la difusión alcalina en el sentido transversal con las diferentes variables.

El modelo desarrollado considera las concentraciones locales de las principales especies para una madera saturada en líquido. Esto es, se considera la concentración de hidróxido de sodio y acetato de sodio en el medio líquido y el contenido de grupos acetilos y grupos ácidos fijos en la madera. La resolución se realiza por métodos numéricos mediante el uso del sistema para modelado, simulación y optimización de sistemas gPROMS. Si se considera uno de los coeficientes obtenido por otros autores anteriormente, los resultados muestran un razonable ajuste a los datos experimentales para los perfiles de concentración de álcali y contenido de acetilos. El modelo permite analizar los efectos de las variables sobre estos perfiles y su dinámica; en definitiva, sobre la velocidad de impregnación. La resolución numérica permite predecir los tiempos necesarios para la impregnación y muestra claramente la influencia de la concentración y temperatura.

PALABRAS CLAVES

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

ABSTRACT

In pulping processes, the homogeneity of the chemical treatment and the quality and yield of the pulp obtained are strongly affected by the quality of the alkaline impregnation. In this work, unidirectional differential balance of the impregnating phenomenon is applied considering the main species and chemical reactions and, in addition, the speed of diffusion in the wood that depends on the alkalinity. The alkaline diffusion dependence in the cross-sectional with the different variables is studied.

The model considers, for a wood saturated in water, the local concentrations of the main species. This is, sodium hydroxide and sodium acetate in the liquid medium; acetyl groups and acid groups, anchored in the wood. The resolution is made by numerical methods using the gPROMS, a system for model, simulation and optimization systems. Considering one of the coefficients previously obtained by others authors, the results show a reasonable fit with the experimental data of the alkali concentration and acetyl content profiles. The model allows to analyze the effects of the variables on these profiles, on their dynamics, and on the speed of impregnation. The numerical resolution will allow to predict the impregnating profiles, defining the needed times for the impregnation and analyzing the concentration and temperature influence.

KEYWORDS

Alkaline impregnating, alkaline diffusion, effective capillary, acetyl groups, eucalipto.

INTRODUCCIÓN

Existen frecuentes problemas tecnológicos de heterogeneidad en los pulpados celulósicos alcalinos debido principalmente a una inadecuada impregnación de las astillas.

Se ha observado que para pulpado kraft de pino, aún bajo condiciones ideales de laboratorio, la heterogeneidad de la pulpa comienza cuando el espesor de las astillas supera los 2 mm (Gullischen y col., 1992). La delignificación no uniforme produce un rendimiento de pulpado significativamente menor y una menor resistencia de la pulpa en comparación con el pulpado realizado con impregnación uniforme (Gullischen y col., 1992). Varios autores han mostrado el efecto favorable de una adecuada impregnación sobre las propiedades finales de la pulpa (Gullischen y col., 1995, Höglund y col., 1994, Malkov y col., 2001, Svedman y Tikka, 1998, Ban y Lucia, 2003).

La impregnación de la madera con líquidos y reactivos tiene lugar por medio de dos mecanismos diferentes: penetración y difusión. En el primero el líquido se mueve a través de los capilares y conductos unidos de la madera (vasos). La fuerza impulsora de este fenómeno es un gradiente de presión. El otro mecanismo corresponde a la difusión de los iones solubles en el medio líquido que ya está presente en la madera. La fuerza impulsora es el gradiente de concentración de dichos iones, los que se mueven de la zona de mayor a la de menor concentración, tendiendo a homogenizarla (Stone y col., 1959).

En el caso de licores alcalinos, la impregnación involucra, además, reacciones químicas e hinchamiento de la pared. Zanuttini y col. (2003) han mostrado que las fuertes restricciones a la difusión de la madera antes de ser alcanzada por el álcali conducen a perfiles marcados del contenido de acetilos en la madera y menos marcados del contenido de álcali.

Se ha mostrado reiteradamente que el vaporado previo mejora la impregnación. Un buen vaporado precalienta la madera y desplaza el aire del interior. La madera se calienta rápidamente y el vapor que se genera en el interior favorece significativamente el desplazamiento del aire (Malkov y col., 2002). Esta penetración necesita una aceptable permeabilidad, por lo que es posible que la madera de duramen no se comporte tan favorablemente. Resultados previos sobre cubos de eucalipto muestran que el prevaporado a 120°C conduce a un nivel de líquido que no aumenta con el posterior ingreso de álcali (Inalbon y col., 2005). Estos antecedentes indican que es posible considerar la entrada de los reactivos de pulpado mediante la difusión de los iones en la madera ya saturada en líquido.

En este trabajo se modela isotérmicamente el fenómeno de impregnación considerando madera saturada en agua, transferencia de masa de cada especie y reacción química. El modelo incluye los balances de masa y las reacciones que se producen a medida que el álcali ingresa en la madera. Se considera no sólo el hidróxido de sodio que ingresa sino que, además, se tiene en cuenta el acetato de sodio que se genera por la reacción del hidróxido con los grupos acetilos presentes en las hemicelulosas de la madera. Además se tiene en cuenta por separado a los grupos ácidos que se encuentran accesibles para el intercambio iónico considerando que están en forma iónica y, por otro lado, los grupos ácidos que están en forma de ésteres y lactonas o en su forma ácida que pueden reaccionar con el álcali. La resolución numérica permite predecir los perfiles de impregnación y analizar la influencia de la concentración y temperatura sobre los tiempos necesarios para la impregnación.

MODELADO

Se aplica la ecuación de continuidad a cada una de las especies involucradas. En su movimiento en el material el hidróxido de sodio reacciona con los grupos acetilos formando acetato de sodio, y produce hidrólisis de los ésteres y lactonas liberando grupos ácidos. Se considera que el sodio es el único catión presente.

Para el estudio se considera madera prevaporada, ya que el vaporado previo es una etapa habitual en la industria. Si bien la madera puede no estar completamente saturada, se desprecia la cantidad de agua que ingresa durante la impregnación posterior a un buen vaporado. Además es difícil determinar esa cantidad ya que se produce pérdida de material a medida que el álcali ingresa. Se considera que el licor ingresado en la astilla en el primer contacto con ésta (penetración

principalmente por los vasos), no implica un ingreso de álcali considerable en la zona central de la astilla. Se supone que la alcalinidad del líquido de impregnación se consume en su camino hacia el centro o al llegar a éste.

Además se considera que, durante el vaporado previo, la madera alcanza la temperatura del licor de impregnación, por lo que se asumen condiciones isotérmicas para el modelado. Teniendo en cuenta que el sentido de impregnación de mayor interés es el transversal, el modelo se plantea para esta única dirección.

El transporte de especies iónicas en medios sólidos porosos ocurre en la fracción saturada de líquido de la especie porosa, donde los iones están libres para poder moverse (Marchand y col 2001). Para modelar este fenómeno se puede asumir homogenización y considerar volúmenes representativos. Este concepto fue aplicado por Samson y col. en 1999 para cemento (REV: Representative elementary volumen). Esto elimina la necesidad de un conocimiento detallado de la estructura microscópica del material. Las nuevas variables que aparecen en las ecuaciones representan cantidades que son medibles en la práctica. Es decir, se considera el conjunto conformado por la madera (pared y totalidad de huecos) que se encuentra saturada de líquido como un sólido pseudo homogéneo de propiedades uniformes, que son una combinación de las propiedades del sólido y del líquido en cuestión. Se debe tener en cuenta que el presente estudio es unidireccional, y que si bien la discretización utilizada en la resolución se plantea en porciones de 100 o 50 micrones, las propiedades en el área de avance se pueden promediar, ya que en el modelo estas dimensiones no tienen límite. El cambio de espesor de la pared (hinchamiento) y la consecuente reducción del tamaño de lumen que se produce cuando la madera es alcanzada por el álcali conducen a cambios en las propiedades de difusión que son tenidas en cuenta en el modelo.

Una hipótesis de este modelo es que no existe adsorción de los reactivos. Esta hipótesis se fundamenta en el hecho de que el NaOH se adsorbe en el material celulósico a bajas temperaturas (menores de 50 °C). A temperaturas moderadas o altas estas adsorciones son despreciables. Se asume que la concentración global en el volumen considerado es igual a la del medio líquido dentro de los poros (vasos, lúmenes y poros de la pared).

La reacción de deacetilación se modela mediante la expresión cinética propuesta por Zanuttini y col. (2000). En ese trabajo se muestra que se consume más álcali que la cantidad estequiométrica. Aquí se realiza la hipótesis que ese consumo corresponde a la reacción de hidrólisis de grupos ésteres. Debido a que no se conoce la cinética de hidrólisis, se considera que esta reacción está asociada a la de deacetilación.

La ecuación de conservación de masa es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla N_i = R_i$$

siendo c_i la concentración de la especie i (mol/l); t el tiempo (min); N_i es el flujo neto de la especie i (mol.cm/l.min), y R_i es la velocidad de consumo o producción de la especie i por reacción química (mol/l.min)

A su vez el flujo de la especie i está dado por:

$$N_i = -D_i \cdot \nabla c_i + c_i \cdot v$$

donde D_i es el coeficiente de difusión de la especie i (cm²/min) y v la velocidad de la solución (cm/min). Si se tiene en cuenta la hipótesis de sólido saturado se puede considerar que no existe movimiento del líquido hacia el interior del chip ($v=0$). La cinética determinada por Zanuttini y col. (2000) para la velocidad de la reacción de deacetilación es:

$$r = \frac{-\partial X}{\partial t} = k \cdot X^n \cdot (C - a)^m$$

siendo r la velocidad de deacetilación (%/min), (% es gr de acetilo por 100 gr de madera seca); k la constante específica de dicha velocidad (((%)¹⁻ⁿ(g/l)^m/min); X la concentración de acetilos (%); C la concentración de álcali (g/l); n y m son los órdenes de reacción (2,001 y 1,35, respectivamente).

$a = a_0 - \alpha(t - 50)^\beta$; $a_0=0,21$ g/l; $\alpha=2,271 \cdot 10^{-2}$ (g/l.(°C)^β); $\beta=0,5118$; t = temperatura en °C

$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$; $A = 8,206 \cdot 10^7$ ((%)¹⁻ⁿ(g/l)^m / min); $\frac{E}{R} = 6950^\circ K$

R es constante universal de los gases; T la temperatura absoluta (K); E la entalpía de la reacción.

Para la homogenización de las unidades, y basándose en el reciente trabajo sobre madera de eucalipto de Inalbon y col. (2005), se considera que después del vaporado se alcanza un nivel promedio de humedad de 1,25 g de agua / g de madera. Los parámetros en unidades uniformes (mol/l, min, y K) son los siguientes.

$$R = \frac{-\partial C_{\text{acetilo}}}{\partial t} = k \cdot (C_{\text{acetilo}})^n \cdot (C_{\text{NaOH}} - a)^m$$

siendo **k** la constante específica de velocidad de deacetilación en $(\text{mol/l})^{1-n}(\text{mol/l})^m / \text{min}$; **C_{Acetilos}** es la concentración de acetilos (mol/l); y **C_{NaOH}** es la concentración de álcali (mol/l)

$$a^1 = a_0^1 - \alpha(T - 323) \quad ; \quad a_0^1 = 0.00525 \text{ mol/l} \quad ; \quad \alpha = 0.0005677 \text{ mol/l}^\circ \text{K}$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad ; \quad A = 6.427 \cdot 10^{10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{1-n-m} \cdot \text{min}^{-1} \quad ; \quad \frac{E}{R} = 6950^\circ \text{K}$$

Como se mencionó anteriormente, se asume que la cinética de producción de grupos ácidos está asociada a la de deacetilación, por lo que se considera que esta velocidad es igual a la anterior multiplicada por un factor. Ese factor es la relación entre el contenido de grupos ácidos iniciales y de los grupos acetilos iniciales. El contenido de estos últimos es 3.2 % para madera de álamo (Zanuttini y col., 2000); mientras que para los primeros se tomó como referencia el artículo publicado por Sjöström en 1965. Si bien este artículo no posee datos de las dos maderas analizadas en el presente trabajo, se tomó un promedio de los datos encontrados por estos autores para maderas de latifoliadas, resultando 22.45 (meq / 100g) para los grupos carboxílicos totales, lo cual corresponde a 0.1304 mol/l para un contenido de líquido de 1.25 gramos de agua por gramo de madera seca; y 6.2 (meq / 100g) para los grupos carboxílicos accesibles a intercambio iónico que corresponden a 0.0496 mol/l para el mismo contenido de agua por unidad de maderas seca.

Por lo tanto, los balances de masa son los siguientes:

$$\frac{\partial C_{\text{NaOH}}}{\partial t} = \nabla(D_{\text{NaOH}} \cdot \frac{\partial C_{\text{NaOH}}}{\partial x}) - 1.218 \cdot R \quad ;$$

$$\frac{\partial C_{\text{Acetilo}}}{\partial t} = -R \quad ; \quad \frac{\partial C_{\text{GA}}}{\partial t} = 0.218 \cdot R \quad ; \quad \frac{\partial C_{\text{GASR}}}{\partial t} = -0.218 \cdot R \quad ;$$

$$\frac{\partial C_{\text{Acetato}}}{\partial t} = \nabla(D_{\text{Acetato}} \cdot \frac{\partial C_{\text{Acetato}}}{\partial x}) + R$$

Para el coeficiente de difusión se utilizaron las expresiones halladas por Mc.Kibbins (1960), Talton y Cornel (1987) y Robertsen y Lönnberg (1991) en función de la temperatura. Como estos coeficientes fueron obtenidos con madera ya impregnada, es decir con capilaridad efectiva máxima, los valores de coeficiente de difusión se afectaron por la capilaridad efectiva (variable). De esta manera se puede tener en cuenta la variación de la difusión con la concentración del medio. Para la capilaridad efectiva se ajustaron los valores obtenidos por Stone (1957) en función del pH como se muestra en la **Figura 1**.

$$D_{i(\text{en la madera})} = \frac{\text{Capilaridad efectiva}}{\text{Capilaridad efectiva máxima}} \cdot D_i$$

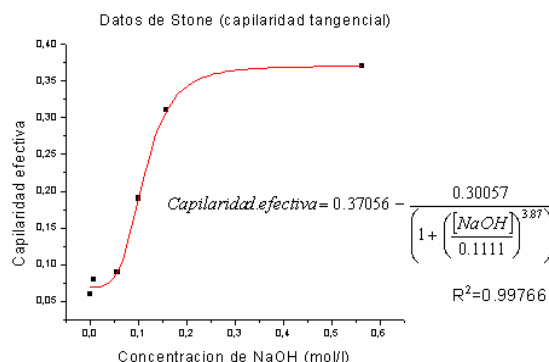


Figura 1: Ajuste de los datos obtenidos pos Stone (1958).

Para plantear las condiciones de contorno se asume que:

- ❖ No existe flujo en el centro del chip.
- ❖ La concentración en el borde del chip es constante; es decir, se supone mezcla perfecta en el fluido que rodea al chip. Además se considera que todo el acetato que sale del chip se diluye lo suficientemente rápido como para considerar que su concentración en el medio es cero.

$$\left. \frac{\partial c_{NaOH}}{\partial x} \right|_{\text{centro.del.chip}} = 0 ; \left. \frac{\partial c_{Acetato}}{\partial x} \right|_{\text{centro.del.chip}} = 0 ; c_{NaOH(0,t)} = c_{NaOH(\text{inicial})} ; c_{Acetato(0,t)} = 0$$

Finalmente, para plantear las condiciones iniciales se asume que:

- ❖ La concentración de NaOH y acetato es igual a cero dentro del chip en el instante inicial.
- ❖ El contenido de acetilos y grupos ácido accesibles dentro de la madera son los de la madera original.

$$c_{NaOH(x,0)} = 0 ; c_{Acetato(x,0)} = 0 ; c_{Acetilos(x,0)} = c_{acetilos(\text{inicial})} ; c_{GASR(x,0)} = c_{GASR(\text{inicial})}$$

La implementación y resolución numérica del modelo matemático resultante se realizó mediante el programa para modelado, simulación y optimización de propósito general gPROMS (general PROcess Modelling System). Seguidamente se comparan los resultados de la simulación con resultados experimentales publicados en un trabajo previo (Inalbon y col., 2005).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la resolución numérica se obtienen los perfiles de las diferentes especies involucradas en el fenómeno.

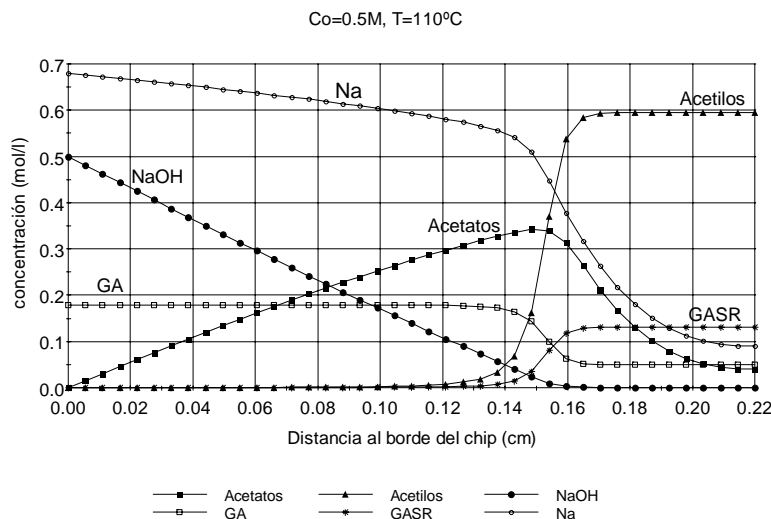


Figura 2: Perfiles de concentración molar de todas las especies para 15 minutos de impregnación con 0.5M de NaOH y a 110°C. (Acetatos: acetatos de sodio, Acetilos: grupos acetilos, GA: grupos ácidos, GASR: grupos ácidos sin reaccionar (no ionizados)). Espesor total de astilla 4,4 mm

Para un espesor total de astilla de 4.4 mm, en la **Figura 2** se observa el perfil marcado de los acetilos que se van consumiendo a medida que el álcali ingresa y va reaccionando con ellos. Además, se puede observar el perfil de acetatos producidos. La existencia de gradientes de concentración muestra que éstos difunden hacia ambos lados del frente de reacción. Se aprecia que el perfil de grupos ácidos libres en el interior de la madera, que permanecen anclados a la estructura, aumenta por transformación de los grupos ácidos originalmente esterificados. La figura muestra el perfil de sodio calculado como suma de la concentración de acetato, grupos ácidos e hidróxido. La forma del planteo del problema permite explicar la diferencia entre la concentración de OH^- y la de Na^+ . La concentración de sodio es mayor en la zona impregnada y su perfil avanza por delante del perfil de álcali. Esto es coincidente con lo encontrado experimentalmente (Inalbon y col 2005). Esto muestra que el sodio no puede tomarse directamente como indicador de la presencia de álcali como ha sido tomado por otros autores anteriormente (Kazi y col., 1997)

Para el análisis del coeficiente de difusión más apropiado, se comparan en la **Figura 3** los perfiles teóricos basados en tres diferentes valores del coeficiente de difusión y los obtenidos experimentalmente (Inalbon y col., 2005).

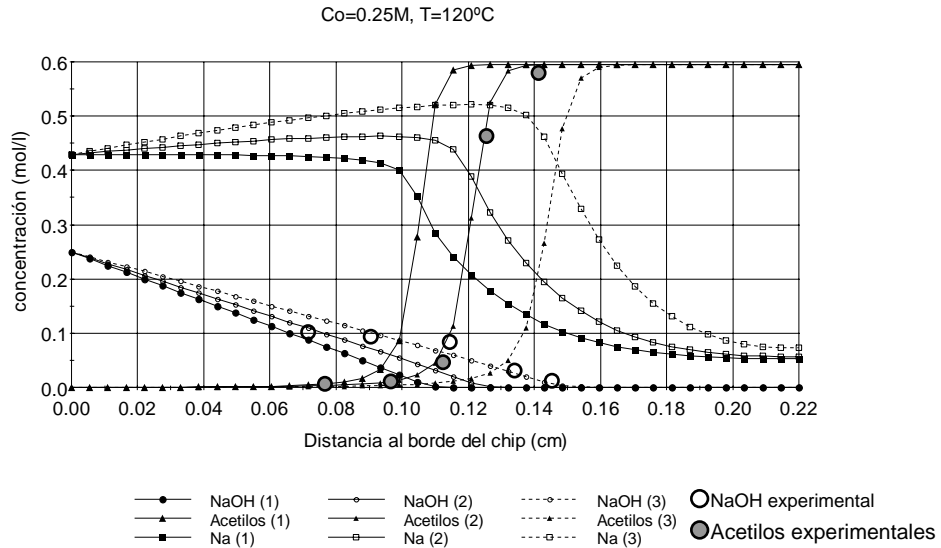


Figura 3: Comparación de los perfiles (120°C, 0.25M de NaOH y 15 minutos) de Na, NaOH y acetilos obtenidos según el coeficiente de difusión utilizado. (1) McKibbins; (2) Talton; (3) Robertsen. Comparación con los datos experimentales.

De la figura se observa que el coeficiente más apropiado es el coeficiente obtenido por Talton, el que determina la familia de curvas identificadas como "2" en la figura. De esta manera, se seleccionó este valor del coeficiente de difusión para hacer las simulaciones que se presentan este trabajo.

La **Figura 4** muestra la evolución en el tiempo de los grupos acetilos y concentración de álcali.

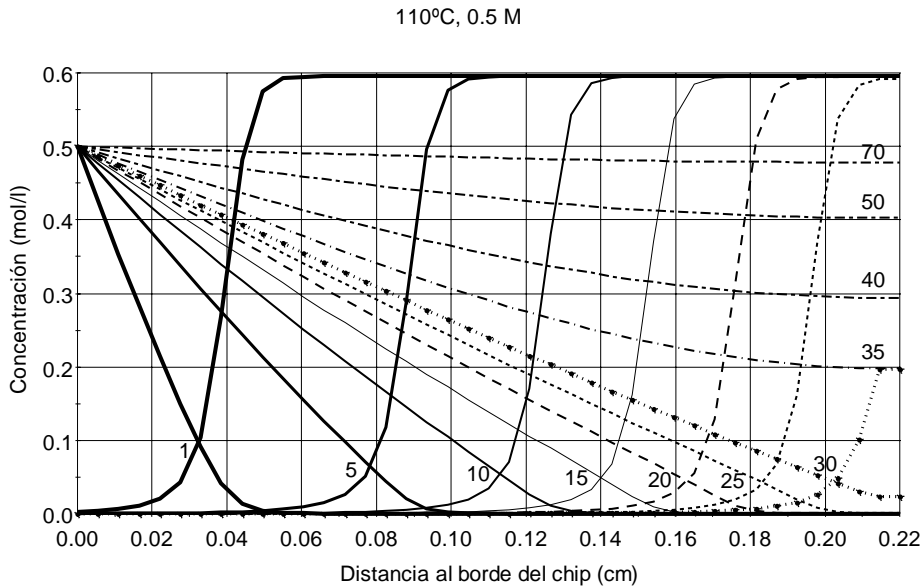


Figura 4: Perfiles de concentración de acetilos y de álcali para distintos tiempos (1 a 70 minutos), en condiciones de 110°C y 0.5M de NaOH.

Puede observarse que el contenido de acetilos se muestra como una sigmoide en movimiento hacia el centro de la astilla. A los 30 minutos se han consumido prácticamente todos los acetilos y el NaOH llegó al centro del chip. A partir de ese momento comienza a incrementar su concentración rápidamente ya que no se consume más por reacción química y además éste llega desde ambas caras de la astilla.

En la **Figura 5** se puede observar la posición del frente de impregnación para diferentes temperaturas y concentraciones de NaOH en la impregnación. La posición del frente se definió como la distancia desde el borde de la astilla donde el contenido de acetilos cae un 50 %. Se puede observar que para

una impregnación con NaOH 1M y 130°C bastan 15 min para que el frente alcance el centro del chip. En cambio si la impregnación se realiza con NaOH 0.25 M y 110°C son necesario tiempos de 60 minutos para alcanzar el centro.

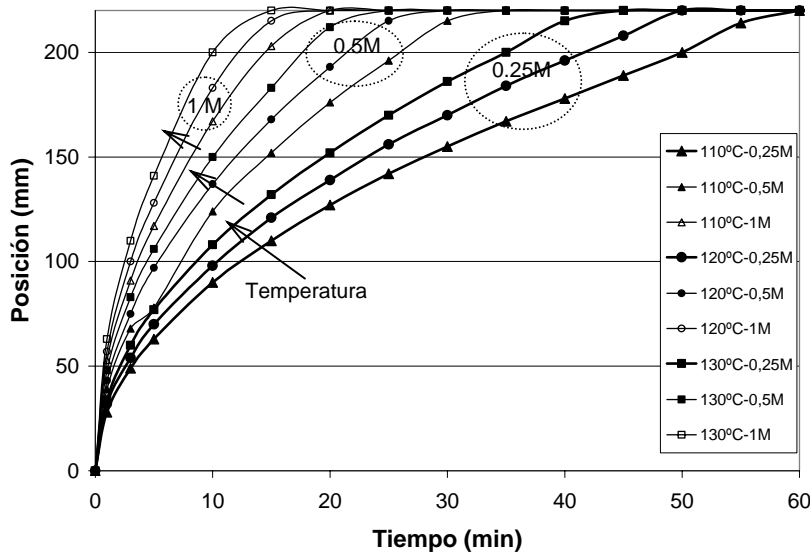


Figura 5: Posición del frente de impregnación a diferentes tiempos, comparación entre diferentes concentraciones del licor de impregnación y diferentes temperaturas.

La **Figura 6** muestra la evolución de las concentraciones en el centro del chip.

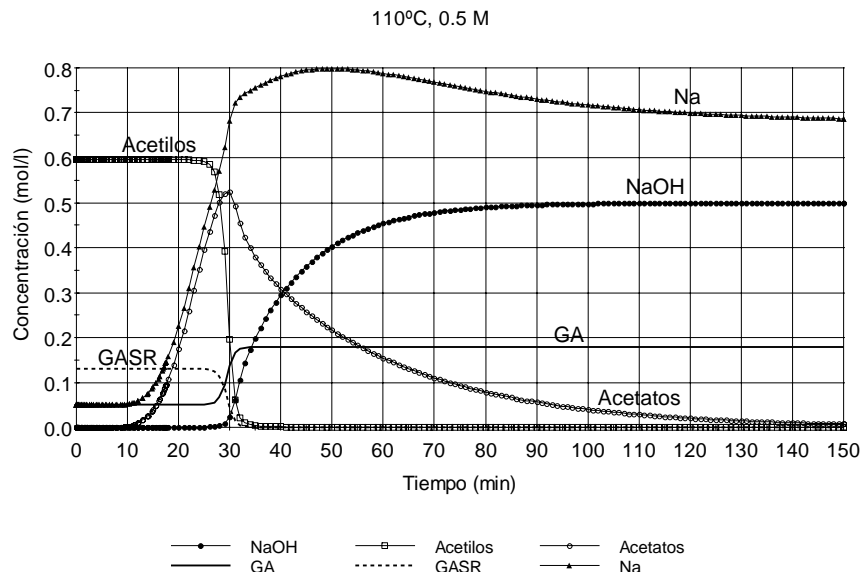


Figura 6: Concentración en el centro del chip para diferentes tiempos. (110°C y 0.5M).

Se puede observar que si bien a los 30 minutos el álcali ya llegó al centro del chip recién después de los 60 minutos se alcanza la concentración de la solución de impregnación en esta posición.

CONCLUSIONES

El modelo muestra que el perfil de deacetilación aparece siempre como una curva sigmoide que se mueve hacia el centro de la astilla; mientras que la concentración de álcali resulta gradualmente decreciente. El catión sodio se diferencia notoriamente del álcali resultando en un frente relativamente difuso que avanza por delante del álcali.

El modelo muestra además que la variación en concentración de hidróxido de sodio desde 0,25M a 1,0 M acelera más la impregnación que la elevación de la temperatura desde 110°C a 130°C.

Los tiempos necesarios para una total impregnación del centro de la astilla puede duplicar los tiempos necesarios para la llegada del álcali y la deacetilación del centro.

El modelo desarrollado permite analizar el efecto de las principales variables del proceso, tales como la concentración del álcali, temperatura, tiempo y espesor de la astilla. Se pueden considerar distribuciones de espesores de astilla.

Como tarea futura inmediata, se pretende refinar el modelo de capilaridad efectiva propuesto e incluir otras especies químicas que están presentes en el pulpado Kraft, como sulfuro de sodio, de manera del disponer de un modelo riguroso del proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- Ban, W.; Lucia, L.** "Enhancing Kraft Pulping Through Unconventional, Higher Sulfide-Containing pretreatment Liquors- A review". Tappi Journal, marzo 2003.
- Gullichsen, J; Kolehmainen, Sundqvist** "On the nonuniformity of the kraft cook". Paperi Ja Puu, vol 74, nº 6, (1992), pp: 486-490.
- Gullichsen, J; Riku Hyvärinen, H Sundquist** "On the nonuniformity of the kraft cook Part 2." Paperi Ja Puu, vol: 77, nº: 5,(1995), pp: 331 1995.
- Höglund,O.; Pehu-Lehtonen, K.; Hjort, A.** "Kraft pulping with black liquor pretreatment." TAPPI Proceedings, Pulping Conference 1994, pp:1225-1236.
- Kazi, K. M. F.; Gauvin,H; Jollez, P y Chornet,E.** "A diffusion model for the impregnation of lignicellulosic materials.". Tappi vol: 80, nº:11, 1997, pp: 209-219.
- Inalbon, M. C.; Zanuttini, M.; Marzocchi, V.; Citroni, M.; Pieck, C.** "Impregnação de madeiras de eucalipto e pinho em processos de polpação alcalina, efeitos da pré-vaporização e da impregnação pressurizada." O Papel. (ISSN 0031-1057) Brazil. pp. 76 - 82. Abril 2005.
- Malkov,S.; Tikka, P.; Gullichsen, J.** "Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 4.Effects of front-end modifications in displacement batch kraft pulping". Paperi ja Puu,vol: 84, nº:8,(2002).
- Malkov,S.; Tikka, P.; Gullichsen, J.** "Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 3: Black liquor penetration into pine chips". Paperi ja Puu. vol: 83 , nº: 8, (2001), pp: 605-609.
- McKibbins, Samuel** "Application of diffusion theory to the washing of kraft cooked wood chips". Tappi, vol: 43, nº: 10, (1960), pp: 801-805.
- Robertsen and Lonnberg** "Diffusion in wood." Part 2: The effects of concentration and temperature. Paperi ja Puu vol: 73, nº: 7 (1991), pp: 635-639.
- Samson, E.; Marchand, J.; Beaudoin, J.** "Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using homogenization technique." Cement and Concrete Reserch vol 29, nº 8; pp:1341-1345.
- Sjöström, F.;Janson,J.;Haglund, P.; Enström, B.** "The acidic groups in wood and pulp as measured by ion exchnage". Journal of Polymer Science: Part C, nº11, pp221-243.
- Stone and Green** "Penetration and diffusion into Hardwoods". Tappi, vol 42, nº:8 (Agosto 1959), pp:700-709.
- Stone J. E.** "The Effective Capillary Cross-Sectional area of Word as a Function of pH." Tappi vol: 40, nº:7, July 1957; pp:539-543.
- Svedman, M.; Tikka, P.** " The use of green liquor and its derivatives in improving kraft pulping". TAPPI JOURNAL, vol 81, nº:10, (1998), pp: 151-158.
- Talton, J H.; Cornell, Jr. and Richard** "Diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and the extent of pulping". Tappi Journal, vol:3 (1987), pp: 115-118.
- Zanuttini, M.; Citroni, M. ; Marzocchi, V.** "Pattern of alkaline impregnation of poplar wood at moderate conditions,". Holzforschung, vol:54, nº:6, (2000), pp:631.
- Zanuttini,M.; Marzocchi, V.; Citroni, M; Mocchiutti, P.** "Alkali Impregnation of Hardwoods. Part I. Moderate treatment of Poplar Wood." Journal of Pulp and Paper Science, vol:29, nº9, (2003), pp:3131-317.

AGRADECIMIENTOS

A la ANPCyT por el soporte económico otorgado con el proyecto PICTO 14-13231 y UNL por el soporte económico mediante el proyecto CAI+D 2005-004-018. Cristina Inalbon es Becaria de Doctorado de CONICET. Miguel Mussati y Miguel Zanuttini son Investigadores de CONICET.