

IMPREGNACIÓN ALCALINA DE LATIFOLIADAS EN EL PULPADO KRAFT.

ALKALINE HARDWOODS IMPREGNATION IN KRAFT PULPING.

INALBON, María C.; MUSSATI; Miguel C.^(*); MARZOCCHI, Victorio A.; ZANUTTINI, Miguel A. M.

Instituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.
Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Tel/Fax: +54-342-4520019, Santa Fe, Argentina,

^(*)INGAR. Instituto de Desarrollo y Diseño (CONICET-UTN) Avellaneda 3657, S3002GJC, Tel/Fax:
+54-342-4520019, Santa Fe. Argentina.

cinalbon@fiq.unl.edu.ar

RESUMEN

Se analiza detalladamente el complejo proceso de impregnación transversal isotérmico. En él, el álcali que difunde en la astilla, reacciona consumiéndose considerablemente y modifica 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. La cinética de deacetilación (reacción principal) para madera de eucalipto en condiciones cercanas a las de la impregnación Kraft, es determinada y muestra ser función de las concentraciones de acetilos y álcali, la temperatura y la fuerza iónica del medio. Se analiza la difusión de especies químicas en la madera utilizando un coeficiente de difusión producto del coeficientes de difusión en solución y la "capilaridad efectiva", propiedad dinámica intrínseca de la madera que es determinada experimentalmente. Se puede así considerar para la difusión los efectos de las diferentes variables: temperatura, fuerza iónica, la alcalinidad y grado de acción química. Se modela el fenómeno y se resuelve numéricamente para el caso de licor de concentración alcalina constante, mediante el programa gPROMS (general PROcess Modeling System). Esto permite la predicción de los perfiles dinámicos en la impregnación transversal de madera. Los resultados muestran un aceptable ajuste con los perfiles experimentales de madera de eucalipto bajo diferentes condiciones posibles en un proceso industrial.

PALABRAS CLAVES

Impregnación, deacetilación, capilaridad efectiva.

ABSTRACT

The complex process of isothermal transversal impregnation is analyzed in detail. In it, the diffusing alkali reagent is considerably consumed. On the other hand, the wood is chemically and physically modified. During the impregnation, a moderately defined reaction front that moves to the center of the chip is established. The deacetylation kinetics (main reaction) of eucalyptus wood, in conditions close to the Kraft impregnation, is determined and shows to be function of the acetyl and alkali concentrations, as well as, the temperature and the system ionic strength. The diffusion of chemical species in wood is analyzed considering a coefficient which is the product of the diffusion coefficients in solution and the "effective capilarity". The last parameter is a dynamic intrinsic property of the wood and is experimentally determined. It is possible thus to consider the effects, on the diffusion, of the different variables: temperature, system ionic strength, pH and degree of chemical action. The phenomenon is modeled and numerically solved for constant alkali liquor concentration, using the gPROMS program (general PROcess Modeling System). The model allows the prediction of the dynamic profiles in the transversal wood impregnation. The predictions acceptably fitted the experimental results obtained for a solid wood impregnation under conditions corresponding to the industrial process.

KEY WORDS

Impregnation, deacetylation, effective capillarity.

INTRODUCCIÓN

En los pulpados celulósicos alcalinos, la incorrecta impregnación de los chips de madera produce problemas de heterogeneidad en las pulpas obtenidas.

Durante la impregnación de madera con los reactivos del pulpado tienen lugar tanto la penetración como la difusión, el hinchamiento y las reacciones químicas.

La deacetilación es la reacción química más importante que se produce durante la impregnación y en las etapas iniciales de cualquier pulpado alcalino químico o quimimecánico. La accesibilidad del componente hemicelulosas en la pared se mejora notablemente por esta reacción, no sólo en coníferas (Sjöstrom y Hanglund 1961; Sjöstrom y col. 1965) sino también en latifoliadas (Sumi y col. 1964). Estas observaciones pueden ser la explicación de la relación que encontraron Zanuttini y col. (1999) entre el nivel de deacetilación y el hinchamiento medido por la retención de agua (WRV) de madera molida después del tratamiento con álcali.

Zanuttini y Marzocchi (1997) mostraron que esta reacción es la de mayor importancia y la responsable del mayor consumo de álcali en las condiciones de impregnación. Por esta razón resulta importante el conocimiento de la velocidad de deacetilación durante la impregnación. Esto permite considerar la variación de la concentración del reactivo involucrado en su difusión hacia el interior de la madera y de los productos generados que difunden hacia el medio líquido externo y evaluar la fuerza iónica del sistema.

Las maderas de latifoliadas contienen entre un 20 y 30 % de glucuronoxilanos, los cuales poseen un grupo ácido glucurónico cada diez unidades de xilosa (Siau 1984). Buchert y col. (1995) y Sjöström (1989) mostraron que una parte de los grupos ácidos de la madera están localizados principalmente en regiones de la pared celular, donde la difusión de los iones está restringida o los grupos ácidos están bloqueados al intercambio iónico debido a que se encuentran en forma de ésteres o lactonas. La presencia de estos grupos es importante para el análisis de la impregnación ya que su hidrólisis implica un consumo de álcali que debe tenerse en cuenta y debe considerarse su aporte al balance iónico total. Por esta razón es importante conocer la cantidad de grupos ácidos ionizados en la madera nativa de eucalipto y los grupos ácidos totales presentes luego de un tratamiento alcalino bajo condiciones que preservan las hemicelulosas.

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

Stone (1957) estudió la capilaridad efectiva como parámetro representativo de la capacidad de transporte para madera de álamo. El estudio permitió establecer el efecto de la alcalinidad a temperatura ambiente. Para un análisis completo de la impregnación es necesario conocer las modificaciones que sufre la capilaridad efectiva durante la impregnación y la influencia de la temperatura.

El vaporado previo mejora la impregnación, precalienta la madera y desplaza el aire del interior (Malkov y col. 2002). Resultados previos sobre cubos de eucalipto

muestran que el vaporado a 120°C conduce a un nivel de líquido que no aumenta luego con el ingreso del álcali (Inalbon y col. 2005).

En CIADICyP 2006 (Inalbon y col. 2006) se presentó un modelo isotérmico del fenómeno considerando madera saturada en agua, solución ideal, transferencia de masa de cada especie y reacción química. Este utilizó datos de bibliografía para la cinética de deacetilación, capilaridad efectiva y contenido de grupos ácidos.

En este trabajo se presenta un modelo similar que utiliza resultados experimentales propios para madera de *Eucalyptus grandis* joven tanto para la cinética de deacetilación, como para el contenido de grupos ácidos y la variación de la capilaridad efectiva con las variables del proceso.

Esto permite la predicción de los perfiles de impregnación y de los tiempos necesarios para una determinada impregnación alcalina de astillas de la madera en estudio.

METODOLOGÍA

Materia prima

Se partió de troncos recientemente cosechados de *Eucalyptus grandis* de seis años de edad, suministrados por el INTA Concordia (Argentina).

Determinación de la cinética de deacetilación

Para minimizar la resistencia a la transferencia de masa y calor en el interior del material se utilizaron láminas radiales (cortes micrométricos) de 300-400 μm de espesor de madera fresca sin secado previo. Esto permitió realizar las siguientes hipótesis: tanto la concentración de iones hidroxilo y sodio como la temperatura de la madera y del medio líquido externo son iguales; la concentración de los productos de reacción en la madera es cero debido a la rápida difusión de éstos hacia el exterior; no hay efectos de absorción superficial del hidróxido de sodio.

Las láminas se impregnaron con agua destilada mediante aplicación de sucesivos ciclos de vacío (730 mmHg) y alivio, éstas se hundían después de 3 o 4 ciclos lo que se consideró como una indicación de una impregnación suficientemente.

Se trataron 24 láminas en una solución termostatazada, al cumplirse el tiempo de tratamiento (5 min) se retiraron 8 láminas, esto se repitió para 15 min y 45 min. La concentración de la solución no cambió durante el tratamiento ya que la relación madera-licor es 0,2 gramos en un litro de solución. Al retirarse de la solución las láminas se colocaron inmediatamente en agua destilada fría, se lavaron sucesivas veces hasta conductividad constante del agua de lavado. Luego, se secaron al aire y se determinó su contenido de acetilos mediante una modificación de la técnica de Solar y col. (1987). Las condiciones de tratamiento se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1 Condiciones experimentales para el estudio cinético.

Conc. NaOH (M)	Conc. Na ⁺ (M)	Temp. (°C)	Tiempo (min)
0,01	0,2 - 0,01	20- 90	5 – 15 – 45
0,0316	0,2 - 0,0316	20- 90	5 – 15 – 45
0,1	0,2 - 0,1	20- 90	5 – 15 – 45

Determinación de los perfiles experimentales

Se realizó la impregnación de cubos de madera bajo presión con vaporado previo y bajo diferentes condiciones de manera de obtener perfiles de impregnación. El procedimiento de impregnación y el análisis de las muestras se encuentra detalladamente publicado (Inalbon y col. 2005).

Determinación del contenido de grupos ácidos

Se utilizó el método propuesto por Katz y col. (1984) que consiste en la conversión de los grupos ácidos a su forma ácida y la titulación conductimétrica de estos últimos con NaOH en presencia de NaCl 0,001 M. Lloyd y Horne (1993) propusieron el uso de NaHCO₃ en reemplazo del NaOH ya que evita la cuantificación de los grupos fenólicos de la lignina como grupos ácidos. Se entiende aquí que esta contribución es de menor importancia pero para el estudio de la impregnación tiene interés conocer la totalidad de los grupos ionizables, por lo que se utilizó el método propuesto por Katz y col. (1984), que utiliza NaOH como titulante.

Se determinó el contenido de grupos ácidos de tres muestras: madera cruda y madera tratada durante dos tiempos diferentes. La madera fue molida mediante un molino de laboratorio tipo Willey con malla 20 en la descarga, luego se clasificó mediante un conjunto de tamices, seleccionando la fracción retenida en malla 60. La madera se trató en fase alcohólica al 80 % v/v para evitar la disolución de polisacáridos solubles en agua como las hemicelulosas, como lo realizó Sjöström y col. (1965). En la solución de etanol y pH 12,5 a 45 °C se agregó la madera molida (8 g madera/L solución) y se mantuvo agitado el tiempo correspondiente (15 y 45 minutos) en un vaso cerrado con purga constante de N₂. Luego, se neutralizó la solución con HCl 1 M, se filtró, se lavó con 500 ml de agua destilada y se pesó. Se obtuvo un rendimiento de 86 % para ambos tratamientos.

Muestras de 3 g se trataron dos veces con HCl 0,1 M durante 45 min., para convertir los grupos ácidos a su forma ácida. Luego se lavó con agua, se filtró, se dispersó en 450 ml de NaCl 0,001 M en agua deionizada. Se realizó la titulación conductimétrica utilizando un conductímetro de laboratorio WTW inoLab Cond 730 y el agregado de NaOH 0,1 M con agitación constante en un vaso cerrado con purga de N₂.

Determinación de la capilaridad efectiva por conductividad eléctrica

Para la determinación de la conductividad de la madera y de la solución, se diseñó un dispositivo para medir dinámicamente la conductividad de láminas de madera de 350-400 μm, utilizando un conductímetro de laboratorio de cuatro electrodos WTW inoLab Cond 730. Se preparó una pieza que mantiene la lámina equidistante de ambos electrodos y la sujeta solo por sus bordes dejando en cada cara de la misma un área de 25 mm x 25 mm en contacto con la solución; esto permite la constante renovación de la solución tanto dentro como en los alrededores de la lámina. De esta manera se determina la conductividad de la lámina y su variación en el tiempo debido a las reacciones químicas que se producen durante la medición. El dispositivo se encuentra detallado en Inalbon y Zanuttini (2008).

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

Modelado del fenómeno

El sistema se analiza aplicando la ecuación de continuidad a las principales especies iónicas involucradas, bajo la condición de flujo de corriente eléctrica nulo en cada

punto. Se tiene en cuenta la reacción de deacetilación y de ionización de grupos ácidos. Se asume que el sodio es el único catión presente. Por otro lado, se considera que las propiedades de transporte de la madera cambian puntualmente cuando ésta es alcanzada por el álcali. Se asumen condiciones isotérmicas y se tiene en cuenta la impregnación en el espesor del chip, dirección que corresponde a la dirección radial o tangencial de la madera.

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.2002). Se utiliza la técnica de homogenización considerando volúmenes representativos del conjunto pared sólida-huecos en la madera, este concepto fue aplicado por Samson y col. (1999) para analizar la difusión alcalina en concreto de cemento. Se considera la madera (pared y totalidad de huecos) saturada de líquido como un sólido pseudo-homogéneo de propiedades uniformes, las cuales son una combinación de las propiedades del sólido y del líquido en cuestión.

No se considera en principio la movilidad de las hemicelulosas disueltas ni su degradación alcalina. Se considera que no existe movimiento de líquido a medida que el álcali difunde. La ecuación de conservación de masa es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F D_i c_i}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + R_i \quad (1)$$

Siendo c_i la concentración de la especie i (mol.L^{-1}); t el tiempo (min); x la posición en la dirección de interés (cm), D_i el coeficiente de difusión de la especie i ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$), z_i el numero de carga de la especie i , F la constante de Faraday, R la constante universal de los gases, T la temperatura (K), Φ el potencial eléctrico (volt), R_i es la velocidad de consumo o producción de la especie i por reacción química ($\text{mol}.\text{(L.min)}^{-1}$).

Considerando circulación de corriente eléctrica nula se obtiene la siguiente expresión para el gradiente del potencial eléctrico:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{-\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}}{\sum_i \frac{z_i^2 \cdot F \cdot D_i \cdot c_i}{R \cdot T}} \quad (2)$$

Para el balance es necesario conocer:

a) Cinéticas de las reacciones

Para la reacción de deacetilación se utiliza la expresión cinética hallada. Para la reacción de los grupos ácidos no ionizados no tenemos conocimiento de la cinética de hidrólisis de los esteres mientras que la reacción de grupos en su forma ácida es de esperar que sea muy rápida. No obstante ambas reacciones necesitan de la llegada del álcali. Por esta razón se considera que estas reacciones están acopladas a la de deacetilación.

$$R_{\text{GASR}} = -R_{\text{GA}} = \frac{\text{GASR}}{\text{Acetilo}} \cdot R_{\text{Acetilo}} \quad (3)$$

Donde **GASR** son los grupos ácidos sin reaccionar (en forma de esteres o lactonas) y **GA** son los grupos ácidos ionizados.

b) Coeficientes de difusión:

Para el coeficiente de difusión de los iones en la madera se utiliza el coeficiente de difusión del ion en medio líquido afectado por la capilaridad efectiva de madera.

$$D_i = CE \cdot D_{i \text{ Medio Líquido}} \quad (4)$$

Donde **CE** es la capilaridad efectiva que es función del contenido de acetilos y de la temperatura, y **$D_{i \text{ Medio Líquido}}$** es el coeficiente de difusión de la especie *i* en solución. Este último está expresado por la ecuación de Nerst Einstein en función de λ_i^0 (movilidad iónica) (Newman 1973):

$$D_0 = \frac{R \cdot T \cdot \lambda_i^0}{[z_i] \cdot F^2} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}] \quad (5)$$

Condiciones de contorno:

- No existe difusión en el centro del chip.
- La concentración en el borde del chip es la del medio líquido para el hidroxilo y es nula para el acetato.

Condiciones iniciales:

- En el instante inicial, la concentración de hidroxilo y acetato son iguales a cero dentro del chip.
- En el instante inicial, el contenido de acetilos y grupos ácidos dentro de la madera son los de la madera original.

RESULTADOS

Expresión cinética

Se propuso una expresión cinética para la reacción de deacetilación en presencia de NaCl similar a la propuesta por Zanuttini y Marzocchi(1997), con un nuevo factor que considere la influencia de la fuerza iónica. Considerando que el único catión presente es el Na^+ y todos los aniones tienen carga de valor absoluto 1, la fuerza iónica resulta:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{2}{2} c_{\text{Na}^+} = c_{\text{Na}^+} \quad (6)$$

I : Fuerza iónica ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), **z_i** : Carga del ion, **c_i** : Concentración del ion ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

La expresión propuesta es la siguiente (Inalbon 2008).

$$R_{\text{Acetilo}} = \frac{-\partial C_{\text{Acetilo}}}{\partial t} = k \cdot (C_{\text{Acetilo}})^n \cdot (C_{\text{OH}})^m \cdot (C_{\text{Na}})^p \quad (7)$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (8)$$

C_{Acetilo} : Concentración de acetilos (% sobre madera seca). **C_{OH}** : Concentración de hidroxilo ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). **C_{Na}** : Concentración de sodio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). **k** : Constante específica de velocidad de acetilación $[(\%)^{(1-n)} \cdot \text{mol}^{-(m+p)} \cdot \text{L}^{(m+p)} \cdot \text{min}^{-1}]$. **A** : Constante de Arrhenius $[(\%)^{1-n} \cdot \text{mol}^{-(m+p)} \cdot \text{L}^{(m+p)} \cdot \text{min}^{-1}]$. **E** : Energía de activación ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}$). **n** , **m** y **p** : Órdenes de reacción.

Contenido de grupos ácidos

Grupos ácidos ionizados: $82,5 \text{ meq} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de madera seca.

Grupos ácidos en forma de ésteres y lactonas: $198,1 \text{ meq} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de madera seca.

Grupos ácidos totales: $280,6 \text{ meq} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de madera seca (Inalbon 2008).

Capilaridad efectiva

La variación temporal de la capilaridad efectiva demostró ser función del pH y de la temperatura. A pH 7 el valor de capilaridad se mantiene constante prácticamente

desde el inicio de la medición (Inalbon, Zanuttini 2008). A pH mayores la capilaridad efectiva aumenta a medida que transcurre el tiempo de medición.

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

El aumento de capilaridad efectiva tiene curvas de pendiente diferente según el pH y la temperatura de la medición. A igual temperatura, las evoluciones resultaron ser más rápidas cuando el pH de la solución es mayor. Lo mismo ocurre para igual pH cuando aumenta la temperatura. Para condiciones moderadas la evolución es lenta, prácticamente de pendiente constante. Sin embargo, para condiciones de elevada temperatura o pH, las evoluciones son rápidas y luego de un tiempo la capilaridad alcanza un valor máximo. Este máximo aumenta con la temperatura de medición.

Para el modelado del fenómeno de impregnación es necesario conocer la dinámica de la capilaridad efectiva con las diferentes variables que intervienen en el proceso. Utilizando la expresión de la cinética de deacetilación se realiza un cambio de variable tiempo por contenido de grupos acetilo. De esta manera se encontró que el contenido de acetilos tiene una fuerte influencia sobre la capilaridad efectiva. Más aun, para cada temperatura, las curvas siguen una misma tendencia para todos los valores de pH (Inalbon Zanuttini 2008).

Por lo tanto se realizó una regresión múltiple de los datos de capilaridad efectiva, determinada en las condiciones de la **Tabla 2**, en función del contenido de acetilo y la temperatura. Se consideró el promedio de los duplicados y se eligió para cada condición un conjunto de 20 datos de tal forma que la capilaridad efectiva tenga incrementos equidistantes (Inalbon 2008).

Tabla 2. Condiciones seleccionadas para el ajuste de las curvas de capilaridad efectiva.

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

$$CE = a + b.(y_{Acetilos}) + c.(y_{Acetilos})^3 + d.(y_{Acetilos}).T + e.(y_{Acetilos})^2.T + f.T \quad (9)$$

Modelo

La implementación y resolución numérica se realizó mediante el programa para modelado, simulación y optimización de propósito general gPROMS (general PROcess Modelling System). La resolución numérica se realizó para un espesor de astilla de 4,4 mm, discretizado en 40 intervalos.

La **Figura 1** permite observar el ajuste aceptable que existe entre los resultados experimentales y los perfiles predichos de sodio, hidroxilos y acetilos obtenidos para una impregnación a 105 °C, con NaOH 0,25 M durante 5 minutos.

La **Figura 2** muestra las concentraciones de las diferentes especies en el centro de una astilla de 4,4 mm de espesor en función del tiempo para una impregnación con NaOH 0,5N a 100°C. De ella se puede determinar diferentes tiempos característicos: para el centro de la astilla:

- I) Llegada del álcali,
- II) cuando el contenido de acetilos se reduce a un 50%,
- III) consumo total de acetilos,
- IV) cuando el álcali alcanza la concentración de la solución exterior.

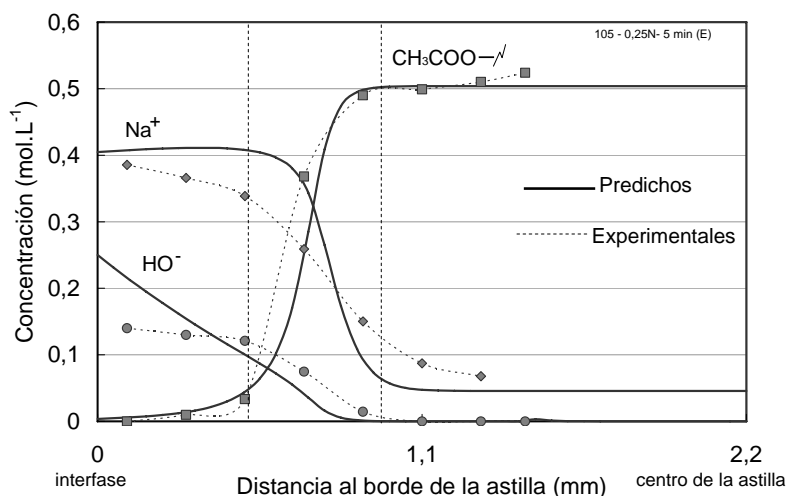


Figura 1. Perfiles de hidroxilos (OH^-), grupos acetilos (CH_3COO^-), sodio (Na^+), obtenidos con el modelo y experimentalmente para una impregnación a 105°C , $0,25\text{ M}$ y 5 min .

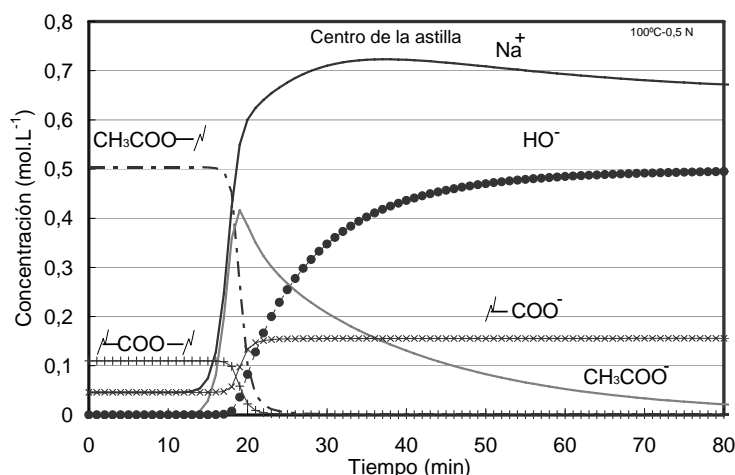


Figura 2. Concentración en el centro de la astilla de hidroxilos (OH^-), grupos acetilos (CH_3COO^-), acetatos (CH_3COO^-), sodio (Na^+), grupos ácidos ionizados ($-\text{COO}^-$) y grupos ácidos en forma de ésteres y lactosas ($-\text{COO}^-$) para una impregnación a 100°C , $0,5\text{ M}$.

La **Tabla 3** muestra estos tiempos característicos para una impregnación de una astilla de $4,4\text{ mm}$ de espesor con diferentes temperaturas y concentraciones de NaOH .

Tabla 3: Tiempos característicos de impregnaciones en diferentes condiciones de una astilla de $4,4\text{ mm}$ de espesor.

NaOH	0,25 M		0,5 M		0,75 M		
	Temp.	100°C	110°C	100°C	110°C	100°C	110°C
I		30	25	18	15	13	11
II		33	27,30	19	16	14,30	12
III		50	40	27	23	21	18
IV		82	69	71	61	64	50

CONCLUSIONES

Un modelo detallado basado en la cinética de la reacción principal y la velocidad de difusión iónica expresada a través de la capilaridad efectiva brinda una aceptable predicción de los perfiles de impregnación.

Una expresión cinética de ley de potencia simple permitió ajustar satisfactoriamente los valores experimentales obtenidos para la deacetilación de madera de eucalipto. Los valores de las constantes encontrados para esta madera son similares a los encontrados anteriormente para madera de álamo. Se observó además que la fuerza iónica tiene un efecto significativo sobre la velocidad de la reacción.

La capilaridad efectiva mostró un fuerte aumento cuando las determinaciones se realizan con un medio reaccionante e hinchante. Este aumento observado se debe al hinchamiento alcalino y a las reacciones químicas como la de deacetilación. Los resultados obtenidos de capilaridad efectiva en función del pH a bajas temperaturas están de acuerdo con los encontrados por Stone. Se observó un fuerte efecto de la alcalinidad en la capilaridad efectiva cuando el pH aumenta desde 12,5 a 13,5. Además se observó un claro efecto de la temperatura, el aumento en la capilaridad efectiva se mueve a pH más bajos cuando la temperatura aumenta. Este corrimiento se puede explicar por la reacción química de deacetilación que a elevadas temperaturas alcanza una mayor velocidad.

El modelado del proceso muestra que el perfil de deacetilación tiene siempre la forma de una curva sigmoide que se mueve hacia el centro de la astilla. Mientras que la concentración de álcali resulta gradualmente decreciente. El catión sodio se diferencia notoriamente del álcali resultando en un frente marcado que avanza por delante del álcali. Esto concuerda con los perfiles encontrados experimentalmente.

El consumo de álcali por reacción química es muy importante. En muchos casos el álcali consumido por reacción química es mayor al requerido para la impregnación propiamente dicha.

Los tiempos necesarios para una total impregnación del centro de la astilla son mucho mayores que los tiempos necesarios para la llegada del álcali y la deacetilación del centro.

Los modelos derivados permiten analizar el efecto de las principales variables, es decir concentración del álcali, temperatura, tiempo y espesor de la astilla. El modelo permite aumentar su rigurosidad considerando una concentración de la solución de impregnación variable y distribuciones de espesores de astilla.

AGRADECIMIENTOS

A CONICET y a la ANPCyT por el soporte económico otorgado con el proyecto PICTO 2005 36-150.

BIBLIOGRAFÍA

- Buchert, J., Telemán, A., Carlsson, G., Tenkanen, M., Iainé, J., Harjunpää, V. (1995). Effects of pulping and bleaching on the surface composition of kraft pulps. The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland 567.
- Katz, S., Beatson, R. P., Scallan, A. M (1984). The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulp. Svensk Papperstidning. 87 (6), 48-53. ISSN 0039-6680.
- Inalbon, M. C., Zanuttini, M., Marzocchi, V., Citroni, M., Pieck, C. (2005). Impregnação de madeiras de eucalipto e pinho em processos de polpação alcalina, efeitos da pré-vaporização e da impregnação pressurizada. O Papel. Año LXVI (4), 76-82. ISSN 0031-1057.

- Inalbon, M. C.; Mussati, M. ; Zanuttini, M. A. (2006). Modelado de la Impregnación alcalina de astillas de madera de Álamo y Eucaliptus". IV Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel 2006 (CIADICyP 2006).
- Inalbon, M.C. (2008). Mecanismo y velocidad de impregnación alcalina de maderas. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Química. UNL.
- Inalbon, M. C., Zanuttini, M (2008). Dynamics of the Effective Capillary during the alkaline impregnation of eucalyptus wood. *Holzforschung*. 62 (4), 397-401, ISSN 0018-3830.
- Lloyd, J. A. y Horne, C. W. (1993). The determination of fiber charge and acidic groups OF radiata pine pulp. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 8 (1), 48-57. ISSN 2000-0669.
- Malkov, S., Tikka, P., Gullichsen, J. (2002). Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 4. Effect of front-end modifications in displacement batch kraft pulping. *Paperi ja Puu*, 84 (8), ISSN 0031-1243.
- Marchand, J.; Samson, E.; Beaudoin, J.J. (2002) Modeling ion transport mechanisms in unsaturated porous media. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. Hubbard Ed, Marcel Dekker, 3466-3471. ISBN 0824707583.
- Newman, J. (1973). *Electrochemical Systems*. Prentice Hall. ISBN 0-13-248922-8.
- Samsom, E., Lemarie, G. Marchand, J., Beaudoin, J. (1999). Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. *Computational Materials Science*, 15, 285-294. ISSN 0927-0256.
- Siau, J. (1984). Capítulo 2: Wood Structure and Chemical Composition. En Siau, J "Transport Processes in Wood. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York Tokyo. ISN 10: 0387125744.
- Sjöström, E., Hanglund, P. (1961). Studies of factors affecting the determination of carboxyl groups in cellulose. *Svensk Papperstidn.* 6-1 (11), 438-446, ISSN 0039-6680.
- Sjöström, E., Janson, J., Haglund, P.; Enström, B. (1965). The acidic group in wood and pulp as measured by ion exchange. *Journal of Polymer Science. Part C*, 11, 221-241, ISSN 0449-2994.
- Sjöström, E. (1989). The origin of charge on cellulosic fibers. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 4 (2), 90-93. ISSN 0734-1415.
- Solár, R., Kacik, F., Melcer, Y. (1987). Simple semimicro method for the determination of O-acetyl groups in wood and related materials. *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 2 (4), 139-141. ISSN 2000-0669.
- Stone, J. E. (1957). The Effective Capillary Cross-Sectional area of Wood as a Function of pH. *Tappi*, 40 (7), 539-543. ISSN 0734-1415.
- Sumi, Y., Hale, R. D., Meyer, J. A., Leopold, A. B., Ranby, B. G. (1964). Accessibility of wood and wood carbohydrates measured with titrated water. *Tappi Journal*. 47 (10), 621-624. ISSN 0734-1415.
- Zanuttini, M., Marzocchi, V. (1997). Kinetics of alkaline deacetylation of poplar wood". *Holzforschung*, 51 (3), 251-256. ISSN 0018-3830.
- Zanuttini, M., Marzocchi, V., Citroni, M. (1999). Alkaline treatment of poplar wood. *Holz als Roh-und werkstoff*, 57, 185-190. ISSN 0018-3768.