

CLORAÇÃO/DIOXIDAÇÃO COMO ESTÁGIO INICIAL DO BRANQUEAMENTO DE
POLPA KRAFT DE EUCALIPTO: UM ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO *

Marengo, J.V.
Foelkel, C.E.B.
Butture, N.S.
Sacon, V.M.
Brito, M.S.
Alves, J.S.F.
Borssatto, M.F.B.



RIOCELL-Rio Grande Cia. de Celulose do Sul, Guaíba, Brasil
* Pesquisa realizada através do convênio RIOCELL/STI - MIC

0. Introdução

Há muito tempo que o branqueamento de celulose se baseia no uso de compostos de cloro. Inclusive, o desenvolvimento da fabricação de polpas de altas alvuras se deve à combinação de estágios contendo cloro, dióxido de cloro e/ou hipocloritos. Desde a introdução do cloro no branqueamento de polpas kraft, tem-se procurado iniciar as seqüências com um estágio de cloração, que ocorre em condições ácidas. Antes disso, chegou-se a usar o hipoclorito como primeiro estágio, principalmente para celuloses sulfito. O sucesso da cloração ácida, porém, consagrou-a como estágio inicial para polpas químicas. No fim dos anos 60's, passou a se popularizar a mistura de cloro e dióxido de cloro num estágio denominado Cl_2 ou D_2 , conforme a predominância de cloro ou dióxido de cloro na mistura. A adição desses dois produtos podia ser simultânea ou seqüencial, adicionando-se primeiro o ClO_2 e imediatamente a seguir o Cl_2 (HATTON, 1967).

Embora a cloração/dioxidação seja um estágio simples de ser realizado, ele demanda conhecimento das variáveis a afetá-lo, já que pela rapidez de reação da polpa com os produtos químicos envolvidos, não há maneiras de se corrigir, no estágio, irregularidades que já tenham ocorrido. Por outro lado, como o estágio não degrada demasiadamente a polpa, mesmo com super-dosagens, e como a polpa tem boa afinidade, principalmente pelo cloro, houve durante anos, um desinteresse em melhor conhecer a forma ótima de realizar esse estágio. Com o encarecimento dos insumos, principalmente energia e produtos químicos e com a conscientização sobre a necessidade de se tratar efluentes, passou a se tornar necessário um maior conhecimento para otimização desse estágio. Muitas referências passaram a surgir na literatura, a maioria das quais tratando

Trabalho apresentado no XV Congresso Anual da ABCP - Semana do Papel - em São Paulo - Brasil - de 22 a 26 de novembro de 1982.

204
das vantagens da cloração/dioxidação simultânea (EDBLAD *et alii*, 1973) e cinética química das reações envolvidas (AXEGARD *et alii*, 1980). No que diz respeito à celulose kraft de eucalipto, FOELKEL *et alii* (1977) apresentaram extenso trabalho sobre cada estágio da seqüência $CE_1HD_1E_2D_2$. Para a cloração ácida, os autores se dedicaram a verificar as influências do tempo de reação e da adição de compostos protetores contra de gradação de carboidratos, além de sugerirem uma formulação para se estimar a dosagem de cloro ativo com base no número κ da polpa. Essa fórmula foi aperfeiçoada em 1982 por FOELKEL, CABRERA & VESZ.

A adição de pequenas dosagens de dióxido de cloro junto ao cloro foi estudada por BARRICHELO, FOELKEL & BRITO (1977) sobre polpa kraft de *Eucalyptus saligna*. A prática de substituir equitativamente 0,263% (base polpa) do cloro por ClO_2 , expressos como cloro ativo, resultou em um aumento médio de 2,25% no rendimento final do branqueamento, além de favorecer outros ganhos como: maior e mais estável alvura e maior viscosidade. Essa prática porém não é recente. RAPSON & ANDERSON (1958) verificaram que a introdução de quantidades mínimas de ClO_2 , como 0,05% base celulose, no estágio da cloração ácida, diminuía a degradação, melhorava a resistência e aumentava a alvura final da polpa branqueada.

Em 1978, ZVINAKEVICIUS *et alii* estudaram 147 seqüências de branqueamento para celulose kraft de eucalipto. Dentre essas, procuraram avaliar na seqüência $C/pEDED$ a combinação de cloro com dióxido de cloro no primeiro estágio, variando-se a relação entre ambos e valendo-se de condições de tempo, temperatura e consistência similares às de uma cloração pura. Excelentes resultados foram obtidos quanto a alvura e viscosidade. Aparentemente, a melhor proporção entre C e D deveria estar, conforme os autores, por volta de 50% como cloro ativo.

As substituições de grandes quantidades de cloro por dióxido de cloro em estágio D_C foram estudadas inicialmente na Universidade de Toronto. Em 1966, RAPSON & ANDERSON afirmavam que se obtinha uma maior alvura para mesma quantidade de cloro ativo, quando se usavam misturas de cloro e dióxido de cloro, do que com quaisquer dos dois produtos isoladamente. Esse efeito sinérgico foi confirmado por vários outros autores (KRAMER, 1972 e SINGHAND & ANDREWS, 1965).

Recentemente, no II Congresso Latino-Americano de Celulosa y Papel, realizado em 1981 na Espanha, LLUCIÁ & PASTOR, apresentaram resultados de pesquisa onde estudaram a substituição do cloro por dióxido de cloro no estágio da cloração, para polpas kraft de *Eucalyptus globulus*. Os autores apoiaram-se em técnicas estatísticas de superfície de resposta para interpretar os resultados. As variáveis analisadas foram: X_1 = porcentagem do cloro ativo representado por ClO_2 (entre 5 e 70%); X_2 = tempo de retenção (entre 5 e 25 minutos) e X_3 = temperatura em $^{\circ}C$ (entre 20 e 70 $^{\circ}C$). As conclusões mais relevantes do trabalho foram: a) ao aumentar a quantidade de dióxido de cloro, aumenta-se a alvura da polpa após D_C , até cerca de 60% de grau de substituição a qualquer tempo ou temperatura; b) a alvura aumenta com a temperatura até 57,5 $^{\circ}C$, diminuindo depois; c) ao aumentar o grau de substituição até 35%, a viscosidade aumenta a qualquer tempo e temperatura; d) ao aumentar a temperatura, a viscosidade diminui, exceto de 20 $^{\circ}C$ até 32,5 $^{\circ}C$ e graus de substituição superiores a 20%; e) a variável tempo é de menor importância.

1. Objetivos

O presente estudo objetiva o conhecimento da influência de diversas variáveis importantes na performance do estágio da cloração/dioxidação, em início de seqüência de branqueamento, com variações nas proporções de Cl_2 e ClO_2 na faixa 0 a 100%. As variáveis analisadas foram: % cloro ativo; relação Cl_2/ClO_2 ; consistência; pH da polpa antes da adição dos agentes branqueadores; tempo de retenção e temperatura de reação. Além de se verificar a influência de cada variável, procurou-se também descobrir as condições que permitiam uma ação mais efetiva de deslignificação, sem que fosse causada degradação apreciável nos carboidratos.

2. Material

Todos os tratamentos foram executados sobre uma celulose kraft não-branqueada obtida industrialmente a partir de madeira de eucalipto. As características dessa polpa eram as seguintes: número kappa= 18,3; viscosidade intrínseca= 978 cm^3/g ; alvura= 36,5 % SCAN; solubilidade em NaOH 5%= 10,2%.

3. Metodologia

A pesquisa foi realizada seguindo um delineamento fatorial completo $3 \times 5 \times 3 \times 3 \times 2 \times 2$, num total de 540 tratamentos, onde:

X_1 = pH inicial da polpa não-branqueada, antes da adição do(s) produto(s) alvejante(s);

X_2 = relação Cl_2/ClO_2 base cloro ativo;

X_3 = tempo de retenção no estágio;

X_4 = temperatura de reação no estágio;

X_5 = consistência da polpa durante o estágio;

X_6 = carga de cloro ativo aplicada base polpa a.s., aqui denominada de % Cl_2 ativo.

Os níveis aplicados para cada variável independente (X_i) foram:

X_1 : pH inicial da polpa 7,0
9,0
11,0

X_2 : relação Cl_2/ClO_2 0,0 (0% Cl_2 e 100% ClO_2)
0,3 (30% Cl_2 e 70% ClO_2)
0,5 (50% Cl_2 e 50% ClO_2)
0,7 (70% Cl_2 e 30% ClO_2)
1,0 (100% Cl_2 e 0% ClO_2)

X_3 : tempo 5 minutos
22 minutos
194 minutos

X_4 : temperatura	35 °C	
	50 °C	
	70 °C	
X_5 : consistência	3%	
	10%	
X_6 : % Cl_2 ativo	2,98%	(fórmula de Foelkel et alii, 1982)
	2,68%	(90% da fórmula de Foelkel et alii, 1982)

Ao final de cada um dos 540 tratamentos, determinavam-se as aqui denominadas variáveis dependentes Y_i , a saber: pH final do estágio, número kappa, viscosidade intrínseca ... (cm^3/g), alvura SCAN (%), % Cl_2 ativo residual base polpa e cor aparente do filtrado/efluente do estágio ($mg PtCo/l$).

Ao final do trabalho, dispunham-se de 6480 dados, sendo 3240 resultados de análises efetuadas. Esses dados foram trabalhados estatisticamente através de análise de regressão linear múltipla. As variáveis dependentes Y_i foram expressas em função das variáveis independentes X_i do fatorial.

4. Influência global de cada variável do fatorial

Inicialmente, procurou-se determinar a influência global de cada variável do fatorial, independentemente das demais. Os resultados são apresentados a seguir.

4.1. Influência do pH inicial da polpa

Os resultados médios estão apresentados no Quadro I.

Quadro I: Influência do pH inicial da polpa

Variável X_1 *	Variáveis Y_i					
	pH final (Y_1)	Número kappa (Y_2)	Viscosidade (Y_3)	Alvura (Y_4)	% Cl_2 ativo residual (Y_5)	Cor do efluente (Y_6)
7,0	2,1	8,2	905	45,8	0,044	788
9,0	2,2	8,0	911	45,8	0,055	751
11,0	2,6	8,2	910	47,1	0,151	723

* número observações/nível $X_1 = 180$

De forma geral, o pH inicial da polpa exerce efeito apreciável sobre o pH final do estágio, sobre o %cloro ativo residual e sobre a cor do efluente.

Quando se trabalha com polpas com pH's iniciais mais elevados, tem-se que, durante D_C , o cloro ativo é em partes desperdiçado, restando maiores residuais com o aumento do pH. Os resultados indicam que, sobre esse aspecto, os pH's mais desejados estariam próximos a 9,0, onde se obteve o mais efetivo efeito de deslignificação (menor número kappa).

Por outro lado, quando o pH inicial era mais elevado (11,0), terminava-se o estágio com pH maior, o que se traduzia por uma alvura mais elevada, consoantemente com o efeito do ClO_2 nessa faixa de valores de pH.

Embora a cor do efluente fosse a mais baixa para pH inicial da polpa igual a 11,0, esse valor não se diferia dos demais a ponto de priorizar o uso desse nível de pH.

Tendo em vista os resultados globais encontrados, recomenda-se trabalhar com polpas não-branqueadas com pH's próximos a 9,0 para evitar reações de desperdício do cloro ativo com o álcali residual e com a matéria-orgânica presente na fase líquida da massa e residual do processo de cozimento.

4.2. Influência da relação Cl_2/ClO_2

Os resultados médios estão apresentados no Quadro II.

Quadro II: Influência da relação Cl_2/ClO_2

Variável X_2^*	Variáveis Y_i					
	pH final (Y_1)	Número kappa (Y_2)	Visco- sidade (Y_3)	Alvura (Y_4)	% Cl_2 ativo residual (Y_5)	Cor do efluente (Y_6)
0,0	3,15	10,7	979	47,4	0,281	682
0,3	2,47	8,3	906	46,7	0,047	859
0,5	2,13	7,0	880	45,9	0,007	808
0,7	1,93	6,6	883	46,8	0,000	618
1,0	1,85	8,1	894	44,5	0,005	768

* número observações/nível $X_2 = 108$

Os modelos mais característicos de variação, com o aumento do teor de cloro na mistura, foram: abaixamento do pH

final; diminuições do número kappa, alvura, viscosidade e % Cl_2 ativo residual. Entretanto, o nível 70% Cl_2 e 30% ClO_2 mostra um comportamento que interrompia o modelo de tendência dessas propriedades.

Mais uma vez confirmava-se o efeito sinérgico da mistura do cloro com dióxido de cloro sobre a deslignificação. Observar que a melhor ação de remoção de lignina ocorreu para o tratamento 70% Cl_2 e 30% ClO_2 . Para esse mesmo tratamento, notou-se a maior reatividade dos compostos ativos de cloro, resultando em um residual médio nulo. Notou-se, inclusive, uma elevação da alvura para os valores maiores encontrados próximos ao uso de 100% de ClO_2 . Para a relação Cl_2/ClO_2 de 0,7 encontraram-se também os menores valores de cor aparente do efluente.

Embora as maiores viscosidades e alvuras tenham sido obtidas pelo uso de 100% de ClO_2 , não se recomenda tal prática pois: a) o efeito de deslignificação é menor; b) a reatividade é menor; c) o ClO_2 é sensivelmente mais caro que o cloro por unidade de cloro ativo; d) o ClO_2 é mais agressivo aos materiais que o Cl_2 .

Todos os resultados indicam que a relação Cl_2/ClO_2 mais apropriada deve ser 70/30. Maiores estudos são sugeridos na faixa 30% a 0% de ClO_2 na mistura. Talvez melhores resultados possam ser encontrados, utilizando-se menos dióxido de cloro na mistura.

4.3. Influência do tempo

Os resultados médios constam do Quadro III.

Quadro III: Influência do tempo

Variável X_3^*	Variáveis Y_i					
	pH final (Y_1)	Número kappa (Y_2)	Viscosidade (Y_3)	Alvura (Y_4)	% Cl_2 ativo residual (Y_5)	Cor do efluente (Y_6)
5	2,4	8,7	937	46,3	0,181	621
22	2,3	8,1	913	46,8	0,066	844
194	2,2	7,6	876	45,7	0,020	777

* número observações/nível $X_3 = 180$

O tempo de reação afetava ligeiramente o pH final, com decréscimo no mesmo com o aumento do tempo. Ocorria também uma deslignificação mais acentuada com o aumento do tempo. Essa maior remoção de lignina era, porém, acompanhada de degradação dos carboidratos, conforme indicava a viscosidade. Tempos muito curtos, desde que se esteja trabalhando com misturas de Cl_2/ClO_2 , são contra-indicados, pois a deslignifi

cação é menor e o residual de produtos químicos é maior (vide $X_3 = 5$ minutos). Isso é verdadeiro apenas para altas proporções de ClO_2 na mistura.

Os resultados permitem escolher o tempo de 22 minutos como o indicado, dentre os estudados, confirmando que para estágios D_C ou C_D , tempos ao redor de 0,5 hora são apropriados. Há potencial para os tempos menores (5 minutos) para as combinações ideais de Cl_2/ClO_2 .

4.4. Influência da temperatura

Os resultados médios estão mostrados no Quadro IV.

Quadro IV: Influência da temperatura

Variável X_4^*	Variáveis Y_i					
	pH final (Y_1)	Número kappa (Y_2)	Visco- sidade (Y_3)	Alvura (Y_4)	ZCl_2 ativo residual (Y_5)	Cor do efluente (Y_6)
35	2,4	8,2	923	46,4	0,107	700
50	2,3	8,1	917	46,5	0,063	728
70	2,2	8,1	886	45,9	0,034	815

* número observações/nível $X_4 = 180$

A temperatura praticamente não afeta, em média, a remoção de lignina no estágio. Entretanto, o aumento da temperatura conduz a abaixamento do pH e intensificação das reações de degradação de carboidratos. Por isso, não se deve realizar o estágio em temperaturas acima de 50°C.

Deve-se procurar conduzir C_D ou D_C em temperaturas entre 35 a 50°C. Quando a predominância na mistura é para Cl_2 , preferir as temperaturas na grandeza de 35°C. Quando a predominância for para ClO_2 , pode-se aumentar até 50°C para incrementar a reatividade.

Outro ponto desfavorável no aumento da temperatura no estágio é o maior escurecimento do efluente.

4.5. Influência da consistência

Os resultados médios estão no Quadro V.

Quadro V: Influência da consistência

Variável X_5^*	Variáveis Y_i					
	pH final (Y_1)	Número kappa (Y_2)	Visco- sidade (Y_3)	Alvura (Y_4)	%Cl ₂ ativo residual (Y_5)	Cor do efluente (Y_6)
3	2,4	8,1	913	46,4	0,010	361
10	2,2	8,1	904	46,1	0,036	1127

* número observações/nível $X_5 = 270$

Os resultados para consistência mostram que, desde que se proceda homogeneamente a mistura dos reagentes com a polpa, como foi feito na pesquisa, podem-se alcançar mesmos e feitos em C_D ou D_C , tanto a baixas como a médias consistências.

Trabalhar com consistências maiores significa menores volumes de torres e efluentes e menores dispêndios energéticos, sendo portanto bastante atrativa essa prática.

Como consequência do aumento da consistência de 3 para 10%, provocou-se uma maior concentração dos produtos residuais do branqueamento no filtrado, o que acarretou diminuição do pH e aumento da cor do efluente e do %Cl₂ residual.

4.6. Influência do %Cl₂ ativo aplicado

Os resultados médios aparecem no Quadro VI.

Quadro VI: Influência do %Cl₂ ativo

Variável X_6^*	Variáveis Y_i					
	pH final (Y_1)	Número kappa (Y_2)	Visco- sidade (Y_3)	Alvura (Y_4)	%Cl ativo residual (Y_5)	Cor do efluente (Y_6)
2,68	2,3	8,4	905	45,4	0,069	687
2,98	2,3	7,8	912	47,1	0,067	809

* número observações/nível $X_6 = 270$

Frente aos melhores resultados obtidos para alvura e número kappa, deve-se preferir manter a dosagem obtida conforme a recomendação de FOELKEL *et alii* (1982). Entretanto, vale a pena, em cada situação particular, envidar esforços para

reduzir ao máximo a dosagem de cloro ativo, sem com isso prejudicar o branqueamento.

5. Seleção das melhores combinações das variáveis estudadas

Após o estudo das influências globais das variáveis, decidiu-se particularizar os tratamentos que forneceram, segundo critérios arbitrários, os melhores resultados. Dentre os 540 tratamentos, foram separados aqueles que mostravam número kappa $\leq 6,0$ e dentre esses, os que mostravam viscosidade $\geq 900 \text{ cm}^3/\text{g}$. Para a primeira escolha, tinham-se 42 tratamentos. Introduzindo-se a separação destes para viscosidades acima ou iguais a 900, foram selecionados 17.

Os resultados médios dos 42 tratamentos para número kappa $\leq 6,0$ e dos 17 tratamentos com número kappa $\leq 6,0$ e viscosidade $\geq 900 \text{ cm}^3/\text{g}$ estão mostrados no Quadro VII.

A seguir, tanto para o primeiro grupo de 42 tratamentos selecionados, como para o segundo grupo de 17, procurou-se verificar, para cada variável X_i introduzida, qual a porcentagem relativa de ocorrência de cada nível da mesma. Os resultados estão apresentados nos Quadros VIII e IX.

Conforme se pode observar nos Quadros VII, VIII e IX, alguns níveis das variáveis em estudo se destacam na sua capacidade de conduzir a melhor remoção de lignina na cloração/dioxidação. Quando se limitava a degradação máxima a ocorrer na polpa para o nível de deslignificação desejado, as variáveis tempo e temperatura mostraram sua importância. Menores tempos e mais baixas temperaturas favorecem o aumento da viscosidade.

Os resultados apresentados permitem concluir que as condições mais indicadas para se proceder a um estágio de cloração/dioxidação para polpa química kraft de eucalipto são as seguintes:

<u>pH inicial da polpa:</u>	aproximadamente 9,0 (algum potencial para 11,0, o que precisa ser melhor investigado).
<u>relação Cl_2/ClO_2:</u>	aproximadamente 70% Cl_2 e 30% ClO_2 na distribuição do cloro ativo no estágio. São necessárias mais pesquisas para níveis inferiores de participação de ClO_2 na mistura.
<u>tempo:</u>	aproximadamente 22 minutos (existe potencial para tempos mais curtos aos níveis ótimos da relação Cl_2/ClO_2).
<u>temperatura:</u>	aproximadamente 35°C.
<u>consistência:</u>	indiferente na faixa 3 a 10%.
<u>%Cl_2 ativo:</u>	conforme formulação de FOELKEL <i>et alii</i> (1982).

6. Desenvolvimento de modelos matemáticos para expressar as variáveis Y_i em função das variáveis X_i

A exigência primeira para o desenvolvimento dos modelos através de análise de regressão linear múltipla era o nível de significância. Para que o modelo realmente tivesse alguma validade, estabeleceu-se como condição, que o coeficiente de correlação deveria ser significativo a um nível $P < 0,0005$. Ainda assim, os modelos encontrados não são perfeitos para expressar Y_i em função de X_i . Uma parte da variabilidade de Y_i ficou sem explicação, possivelmente porque seria também explicada pelas interações entre as variáveis do fatorial, que não foram motivo de análise nessa pesquisa. Ainda assim, os modelos são interessantes, pois indicam as tendências e os graus de influências relativas de cada variável independente (X_i) sobre cada uma das variáveis dependentes (Y_i).

O modelo básico desenvolvido foi:

$$Y_i = a + bX_1 + cX_2 + dX_3 + eX_4 + fX_5 + gX_6 \quad ; \text{ onde a definição das variáveis } X_i \text{ está apresentada no item 3. Metodologia.}$$

As equações encontradas foram as seguintes:

$$Y_1 = \text{pH final do estágio}$$

$$Y_1 = 2,737311 + 0,124865 X_1 - 1,303150 X_2 - 0,0003988 X_3 - 0,004320 X_4 - 0,041533 X_5 - 0,134176 X_6$$

$$r = 0,865$$

O modelo mostra que das seis variáveis do fatorial, a única que apresenta correlação positiva com Y_1 é a variável X_1 (pH inicial da polpa). As demais, quando aumentadas, provo

cam diminuição do pH. P.e., o aumento de 1 unidade no pH da polpa inicial provoca em média um aumento de 0,124 unidades no pH ao final do estágio. O aumento de 10°C na temperatura deve provocar uma queda média no pH final de 0,043 unidades.

$V_2 =$ Número kappa

$$V_2 = 14,573146 + 0,022547 X_1 - 2,826447 X_2 - 0,004278 X_3 \\ - 0,002696 X_4 - 0,0009702 X_5 - 1,687932 X_6$$

$$r = 0,589$$

$V_3 =$ Viscosidade intrínseca

$$V_3 = 942,198181 + 1,267276 X_1 - 79,961227 X_2 - 0,280267 X_3 \\ - 1,075625 X_4 - 1,276487 X_5 + 28,061979 X_6$$

$$r = 0,533$$

$V_4 =$ Alvura SCAN

$$V_4 = 30,761316 + 0,315822 X_1 - 2,502215 X_2 - 0,004300 X_3 \\ - 0,015364 X_4 - 0,0436551 X_5 + 5,408722 X_6$$

$$r = 0,551$$

$V_5 =$ %Cl₂ ativo residual

$$V_5 = 0,192105 + 0,014339 X_1 - 0,254390 X_2 - 0,0004142 X_3 \\ - 0,002016 X_4 - 0,009190 X_5 + 0,024241 X_6$$

$$r = 0,553$$

$V_6 =$ Cor aparente do efluente

$$V_6 = - 1014,0396 - 24,0106 X_1 - 6,9034 X_2 + 0,3425 X_3 \\ + 3,2413 X_4 + 108,5012 X_5 + 382,6541 X_6$$

$$r = 0,718$$

7. Literatura citada

AXEGARD, P.; TEDER, A. & TORMUND, D. In: Trabalhos Técnicos ABCP, XIII Congresso Anual, São Paulo, p.203 - 209, 1980

BARRICHELO, L.E.G.; FOELKEL, C.E.B. & BRITO, J.O. In: Trabalhos Técnicos ABCP, X Congresso Anual, São Paulo, p.47 - 51, 1977

EDBLAD, B.A.; BECKER, E.S.; NICHOLSON, R. & THOMAS, P.R. Pulp and Paper Magazine of Canada 74 (3): T 66-72, 1973

FOELKEL, C.E.B.; CABRERA, A.C.A. & VESZ, J.B.V. XV Congresso Anual ABCP, entregue para publicação, 1982

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.O.M.; SIQUEIRA, L.R.O. & KATO, J. O Papel 38 (12): 85 - 97, 1977

HATTON, J.V. Pulp and Paper Magazine of Canada 68 (4): T 181, 1967

KRAMER, J. Tappi 55: 964 - 971, 1972

LLUCIÁ, T.V.V. & PASTOR, J.F.C. Nuevas Materias, Processos y Productos Derivados Papeleros, II Congreso Latino - Americano de Celulosa y Papel, Vol I: 351 - 364, 1981

RAPSON, W.H. & ANDERSON, C.B. Tappi 41 (9): 486 - 491, 1958

RAPSON, W.H. & ANDERSON, C.B. Pulp and Paper Magazine of Canada 67 (1): T 47, 1966

SINGHAND, R.P. & ANDREWS, D.H. Pulp and Paper Magazine of Canada 66 (12): T 628 - T 638, 1965