

# DINÁMICA DE LA IMPREGNACIÓN EN EL PULPADO KRAFT DE EUCALIPTO

**Inalbon, M. Cristina; Bernal, Juan I.; Mussati, Miguel C.; Citroni, Miguel A.; Zanuttini, Miguel A.**  
Instituto de Tecnología Celulósica (ITC). FIQ – UNL. Santiago del Estero 2654, (S3000AOJ), Santa Fe, Argentina.  
Instituto de Desarrollo y Diseño (INGAR) CONICET- UTN. Avellaneda 3657, (S3002GJC), Santa Fe, Argentina.  
[cinalbon@fiq.unl.edu.ar](mailto:cinalbon@fiq.unl.edu.ar), Tel: +54-342-4520019.

## RESUMEN

Problemas tecnológicos de no uniformidad en los pulpados pueden ser adjudicados a una inadecuada impregnación de las astillas. Aunque puedan establecerse inicialmente los caminos líquidos por el mecanismo de penetración, la impregnación no es un fenómeno simple de difusión. El consumo en reacciones químicas es más importante que la cantidad que puede acumularse en la madera. La impregnación alcalina en la dirección del espesor de una astilla actúa según un mecanismo de frente reactivo que se mueve hacia el interior de la madera. Un modelo anteriormente presentado analiza el fenómeno en base a un balance de masa que considera las principales reacciones químicas y los cambios en la capacidad de transporte en la madera. El coeficiente de difusión de los iones en la madera se calcula como el producto del coeficiente de cada ión en el líquido multiplicado por la capilaridad efectiva local en la madera. En este trabajo se perfecciona el modelo, considerando ambas direcciones transversales de la madera, el efecto Donnan, una cinética recientemente desarrollada y el efecto de la sulfidez. Los resultados muestran que la capilaridad efectiva tangencial y radial tienden a una única relación con el grado de reacción y la temperatura. El sistema de ecuaciones del modelo se resuelve numéricamente y permite predecir los perfiles dinámicos de concentración de todas las especies químicas. El modelo ajusta aceptablemente los perfiles experimentales que se determinan por análisis sucesivo de cortes micrométricos de piezas de madera tratadas en condiciones industriales de presión y temperatura, y permite analizar los efectos de la concentración alcalina, la sulfidez y la temperatura sobre la evolución de la impregnación. La suma de lo consumido en las reacciones de impregnación y lo acumulado en el interior de la astilla permite predecir el total de álcali tomado por la astilla. El nivel de impregnación y total de absorción de álcali puede ser analizado para una distribución de espesores de astilla y para un perfil de concentración del licor en una operación industrial de impregnación.

## ABSTRACT

Technological problems of nonuniformity in alkaline pulping may be ascribed to a deficient impregnation of the chips. Although the liquid paths may be initially established by penetration, impregnation is not a simple diffusion phenomenon. The alkali consumption of chemical reactions involved in impregnation is more important than the content of

alkali that can be achieved in the wood. In the direction of the chip thickness of the reacting mechanism establishes a front which moves toward the interior of the wood. A previously presented model analyzes the phenomenon based on a mass balance that considers the main chemical reactions and changes in transport capacity in the wood. The diffusion coefficient of ions in the wood was calculated as the product of each coefficient in the liquid multiplied by the local wood effective capillarity. This paper refines the model. Both transverse wood directions, the Donnan effect, the newly developed kinetics and the effects of sulfidity are considered. The results show that the tangential and radial effective capillarity tend to a single relationship with the degree of reaction and temperature. The system of equations of the model is solved numerically and predicts the dynamic concentration profiles of all chemical species. The model fits acceptably the experimental profiles which are determined by analysis of micrometric cut pieces of wood treated under pressure and temperature corresponding to industrial conditions. The model allows analyzing the effects of alkali concentration, temperature and sulfidity on the evolution of impregnation. Considering the alkali consumed by the impregnation reactions and the amount of alkali accumulated inside the chip, the total alkali taken by the chip can be predicted. The level of impregnation and total alkali uptake can be analyzed for a given chip thickness distribution and a given concentration profile existing in an industrial process.

## INTRODUCCIÓN

Para los pulpados alcalinos, varios autores han mostrado el efecto favorable de una adecuada impregnación sobre las propiedades finales de la pulpa (Gullichsen y col. 1992, Höglund y col. 1994, Svedman y Tikka 1998, Malkov y col. 2001; Ban y Lucia, 2003).

En la impregnación, la penetración del medio líquido en una madera puede completarse rápidamente. Resultados previos propios muestran que tanto para madera de pino como de eucalipto, el prevaporado y la impregnación bajo presión, conducen a la saturación del nivel de líquido en el interior de la madera (Inalbon y col. 2005). Bajo esas condiciones, se puede considerar que la entrada de los reactivos de pulpado resulta un fenómeno de transporte exclusivo de difusión de los iones en madera saturada, es decir, sin movimiento de la fase líquida.

La velocidad de difusión química depende de la concentración local de álcali. En estudios previos se ha extendido el concepto de Stone (1957) y se ha mostrado, por medio de la determinación de la capilaridad efectiva tangencial, cómo la difusión en la madera es fuertemente afectada por el grado de reacción de la madera y en menor medida por la temperatura.

El contenido de grupos ácidos puede implicar una notable diferencia entre las concentración de los iones dentro y fuera de la madera si aceptamos la existencia del efecto Donnan estrictamente válido para un estado en equilibrio. Particularmente para el ión hidroxilo implica una clara reducción de la concentración que puede afectar su difusión hacia el interior de la madera.

Para el análisis del fenómeno no puede dejar de considerarse que la impregnación alcalina involucra reacciones químicas que producen un importante consumo de reactivo. En su movimiento en el material, el hidróxido de sodio reacciona con los grupos acetilos formando acetato de sodio, y reacciona además ionizando los grupos ácidos originalmente presentes en forma de ésteres, lactonas o en forma ácida.

En estudios experimentales del fenómeno, Zanuttini y col. (2003) han mostrado que se establecen perfiles que no corresponden a una difusión simple de álcali. Los perfiles marcados del contenido de acetilos en la madera permiten definir un frente de avance de la impregnación.

Recientemente se ha presentado un modelo de la impregnación de hidróxido de sodio basado en un balance isotérmico del fenómeno considerando madera saturada en líquido, la difusión de las especies químicas y las reacciones químicas principales (Inalbon y col. 2007, Inalbon 2008).

Se consideró no sólo el álcali que ingresa sino que, además, el acetato que se genera por reacción de la madera, y la reacción de ionización de los grupos ácidos fijos en las hemicelulosas.

Se considera los coeficientes de difusión de los iones principales según sus movilidades iónicas establecidas por ecuación de Nerst-Einstein. La dependencia de la capilaridad efectiva de la madera con las variables alcalinidad, temperatura y grado de avance de las reacciones químicas es determinada experimentalmente y aplicada en el modelo.

En este trabajo se avanza en el análisis de la impregnación de un licor Kraft bajo condiciones industriales de prevaporado, presión y temperatura. Se comparan las capilaridades efectivas transversales. Se considera una cinética de deacetilación

recientemente determinada para la madera en estudio, y también el efecto Donnan sobre las concentraciones en la madera en la interfase. El balance presenta un razonable ajuste de datos experimentales y permite una mejor comprensión del fenómeno

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Modelado

Se analiza el fenómeno de impregnación mediante la aplicación el balance de masa de cada una de las principales especies iónicas involucradas, bajo la condición de flujo de corriente eléctrica nulo en cada punto. 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 es alcanzada por el álcali. Se tiene en cuenta la impregnación en el espesor del chip, dirección que corresponde a la dirección radial o tangencial de la madera.

Otras consideraciones del modelo son las siguientes:

- No existe movimiento de líquido.
- Sólido pseudo-homogéneo.
- Sistema isotérmico, dirección unidireccional (transversal de la madera).
- Especies iónicas móviles: a)  $\text{Na}^+$ , b)  $\text{OH}^-$ , c)  $\text{SH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- Especies químicas fijas: a) Acetilos, b) Grupos ácidos no iónicos, c) Grupos ácidos ionizados.
- Reacciones químicas: a) Deacetilación (cinética ajustada para la madera en estudio (Inalbon y col 2009)), b) Ionización de grupos ácidos (acoplada a la deacetilación).
- El coeficiente de difusión de cada ión en la madera es igual al coeficiente de difusión del ión en el medio líquido multiplicado por la capilaridad efectiva.
- Capilaridad efectiva función de la temperatura y el grado de deacetilación según Inalbon (2008).
- Las concentraciones en la superficie exterior de madera se estiman mediante el efecto Donnan.
- Se descartan las restricciones a la transferencia de masa en el exterior de la madera.

La ecuación de conservación de masa es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i + R_i \quad (1)$$

$$N_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i F D_i c_i}{RT} \nabla \Phi \quad (2)$$

Siendo  $c_i$  la concentración del ion  $i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ );  $N_i$  el flujo de  $i$  ( $\text{mol.cm.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ),  $t$  el tiempo (min);  $x$  la posición en la dirección de interés (cm);  $D_i$  el coeficiente de difusión de  $i$  ( $\text{cm}^2/\text{min}$ );  $z_i$  el número de carga de  $i$ ;  $F$  la constante de Faraday;  $R$  la constante universal de los gases;  $\Phi$  el potencial eléctrico (volt),

$R_i$  la velocidad de consumo o producción de la especie  $i$  por reacción química ( $\text{mol.L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).  
Para el cálculo del potencial se tiene en cuenta que la circulación de corriente  $I$  en el sistema es nula:

$$I = F \sum z_i N_i = 0 \quad (3)$$

Detalles del planteo pueden encontrarse en Inalbon y col. (2007), Inalbon (2008).

Para el balance se necesita: a) la cinética de las reacciones químicas y b) la funcionalidad de  $D_i$  con el tiempo y la posición según las condiciones de álcali a la temperatura de operación.

### a) Cinética de las reacciones

Para la reacción de deacetilación se utiliza la cinética recientemente determinada por Inalbon y col. (2009) que considera además de la temperatura y la concentración alcalina, el efecto de la concentración total de iones.

$$R_{\text{Acetilos}} = \frac{-\partial C_{\text{acetilos}}}{\partial t} \quad (4)$$

$$= A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (C_{\text{acetilos}})^n \cdot (C_{\text{OH}})^m \cdot (C_{\text{Na}})^p$$

siendo  $C_{\text{Acetilos}}$  la concentración de acetilos;  $C_{\text{OH}}$  la concentración de hidroxilos,  $C_{\text{Na}}$  la concentración de sodio;  $n$ ,  $m$ ,  $p$  los ordenes de reacción;  $A$  la constante de Arrhenius y  $E$  la energía de activación.

Para la reacción de los grupos ácidos no ionizados no se tiene conocimiento de la cinética. Dado que estas necesitan de la llegada del álcali, se considera que tienen una cinética acoplada a la deacetilación.

El contenido de grupos ácidos encontrado para la madera en estudio es (Inalbon 2008):

- Grupos ácidos ionizados: 82,5 meq.Kg<sup>-1</sup> de madera seca.
- Grupos ácidos en forma de ésteres y lactonas: 198,1 meq.Kg<sup>-1</sup> de madera seca.
- Grupos ácidos totales: 280,6 meq.Kg<sup>-1</sup> de madera seca.

Por lo tanto se tiene:

$$\frac{\text{GASR}}{\text{Acetilo}} = \frac{0,198 \text{ eq/Kg}}{0,907 \text{ eq/Kg}} = 0,21 \quad (5)$$

$$R_{\text{NaOH}} = 1,21 \cdot R_{\text{Acetilo}} \quad (6)$$

### b) Coeficientes de difusión

Para cada ión, el coeficiente de difusión efectivo en la madera se obtiene afectando el coeficiente de difusión en solución por la capilaridad efectiva.

$$D_i = CE \cdot D_{i \text{ Medio Líquido}} \quad (7)$$

Donde  $CE$  es la capilaridad efectiva y  $D_{i \text{ Medio Líquido}}$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$  en agua.

Para el coeficiente de difusión en el medio líquido ( $D_{i \text{ Medio Líquido}}$ ) se recurrió a la ecuación de Nerst Einsten que expresa que el coeficiente de difusión es función de la temperatura y de la movilidad de los iones ( $u_i$ ) que se encuentra tabulada para diferentes temperaturas.

La capilaridad efectiva se determinó en las dos direcciones posibles en el espesor de la astilla (radial y tangencial).

Para analizar el efecto de la concentración alcalina, la temperatura y el nivel de reacción química, se extendió el concepto de capilaridad efectiva de Stone (1957), es decir, la relación entre la conductividad eléctrica de la madera y la conductividad de la solución. Mediante el método de Inalbon y Zanuttini (2008) que utiliza una celda conductimétrica, se determina la evolución de la capilaridad efectiva sobre cortes de 300 micrones de espesor mientras estos son sometidos a la acción alcalina.

El conocimiento de la cinética de deacetilación permitió establecer en todo momento el grado de reacción, por lo tanto pudo obtenerse una expresión empírica de la  $CE$  en función de la temperatura y grado de deacetilación (Inalbon y Zanuttini, 2008).

### c) Efecto Donnan

Para establecer las concentraciones en el lado interno de interfase licor-madera se utilizó la teoría de Donnan (Donan y Harris 1911) que ha sido planteada para analizar el equilibrio entre el interior y medio líquido en las fibras celulósicas (Grignon y Scallan (1980) Bygrave y Englezos (1998), Duong y col. (2004)). Esta teoría plantea que el potencial químico de cada especie móvil es igual dentro y fuera de un gel iónico. Descartando efectos de presión osmótica y considerando que el coeficiente de actividad de cada especie es similar para ambas fases se llega a que existe una relación constante entre las concentraciones de cada ión dentro y fuera de la pared; es decir:

$$\lambda = \frac{Na_i^+}{Na_e^+} = \frac{OH_e^-}{OH_i^-} = \frac{SH_e^-}{SH_i^-} \quad (8)$$

Donde el subíndice  $i$  y  $e$  indica dentro (interior) y fuera de la madera (exterior).

Podemos determinar las concentraciones en el interior conociendo las concentraciones en el licor y considerando la electroneutralidad dada por:

$$Na_i^+ = OH_i^- + SH_i^- + GA_i^- \quad (9)$$



La tabla 1 muestra la diferencia entre las concentraciones de los iones en la solución y las concentraciones en la cara interna de la madera según pueden estimarse por el efecto Donnan, para un licor 0,25M de NaOH y 25 % de sulfidez. Puede observarse para este ejemplo que la concentración de hidroxilos se reduce de 0,25 N en el exterior a 0,19 N en el interior.

Tabla 1: Ejemplo de distribución de concentraciones en el licor y en el lado interior de la interfase licor-madera según el efecto Donnan.

Table 1: Example of concentration distribution between the liquor and the internal side of the liquor-wood interphase according to Donnan effect.

	Solución exterior (licor) (mol/L)	Cara interna (dentro de la madera) (mol/L)
Na <sup>+</sup>	0,285	0,373
OH <sup>-</sup>	0,25	0,19
SH <sup>-</sup>	0,035	0,027
GA <sup>-</sup>	--	0,156

#### d) Condiciones de contorno y condiciones iniciales

Para las condiciones de contorno, se considera que:

- No existe difusión en el centro del chip.
- La concentración interna se determina teniendo en cuenta el efecto Donnan. Se supone además que no existen acetatos en el medio líquido.

Para las condiciones iniciales, las consideraciones son:

- En el instante inicial, no existe hidroxilos, sulfhidratos ni acetatos dentro del chip.
- En el instante inicial, el contenido de acetilos y grupos ácidos ionizados dentro de la madera son los de la madera original.

El modelo matemático resultante implica el manejo de 10 variables en el espacio y en el tiempo: 7 especies químicas, capilaridad efectiva, velocidad de reacción y potencial eléctrico. La implementación y resolución numérica se realizó mediante el programa para modelado, simulación y optimización de propósito general gPROMS (general PROcess Modelling System).

#### Determinación de los perfiles experimentales de impregnación.

Se utilizó madera de *Eucalytus grandis* de 6 años de

edad provista por el INTA-Concordia-Argentina. Para el tratamiento con diferentes soluciones de NaOH y Na<sub>2</sub>S se utilizaron cubos de 3,5 cm de lado. Mediante micrótopo se prepararon las caras de interés (caras radiales) de cubos, para obtener superficies planas y paralelas. Tres cubos se colocaron en la parte superior del interior de un reactor cerrado para ser calentados y vaporados con el vapor del licor. Luego, se sumergieron en el licor y se incrementó inmediatamente la presión hasta 0,6 MPa. Al finalizar el tiempo de tratamiento se alivió la presión y se enfrió rápidamente el sistema mientras los cubos permanecían sumergidos. Luego estos fueron retirados del reactor y sumergidos inmediatamente en nitrógeno líquido y posteriormente conservados en freezer a -5 °C hasta su procesamiento. Antes de la obtención de los cortes micrométricos, las partes impregnadas de las caras transversales y tangenciales fueron removidas mediante sierra de carpintería evitando el descongelamiento del material. Mediante cortes micrométricos de 200 μm de espesor, se obtuvieron perfiles de contenido de líquido, acetilos, sodio, hidroxilos y sulfhidrato. La concentración de hidroxilos y sulfhidratos se determinó por titulación en un volumen de agua de 20 mL conteniendo el corte, utilizando timolftaleína y fenolftaleína con el agregado de formaldehído entre ambos puntos (según técnica SCAN-N2:63). El contenido de sodio se determinó por espectroscopía de absorción atómica en el volumen de titulación. El contenido de acetilos se estimó mediante FTIR difusa aplicada directamente sobre las láminas secas; para el procesamiento de los espectros se utilizó la relación establecida por Zanuttini y col (1998) entre la altura del pico y el contenido de acetilos determinada por cromatografía gaseosa.

Las condiciones de impregnación utilizadas para las determinaciones de los perfiles se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Condiciones experimentales de impregnación

Table 2: Experimental impregnation conditions

NaOH (gr/L)	Sulfidez (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
10; 20	25; 35	110	15; 30

## RESULTADOS

### Capilaridad efectiva

Los resultados muestran que las capilaridades efectivas tangencial y radial que son claramente diferentes en la madera original, se asemejan mucho a medida que se establecen condiciones alcalinas.

Como se ha mostrado anteriormente (Inalbon y Zanuttini 2008) la capilaridad efectiva muestra una clara dependencia con la temperatura y el nivel de acción química.

La figura 1 muestra la capilaridad efectiva tangencial y radial para pH 12 a 20°C y para pH 13 a 45°C. Se puede observar que para madera poco tratada (acetilos entre 3% y 4 %) existe diferencia entre capilaridad efectiva radial y tangencial. Sin embargo cuando el grado de avance de la reacción es importante (contenido de acetilos menor que 3%) no existe diferencia entre ellas, tendiendo a una única relación de éstas con la temperatura y grado de avance de la acción alcalina.

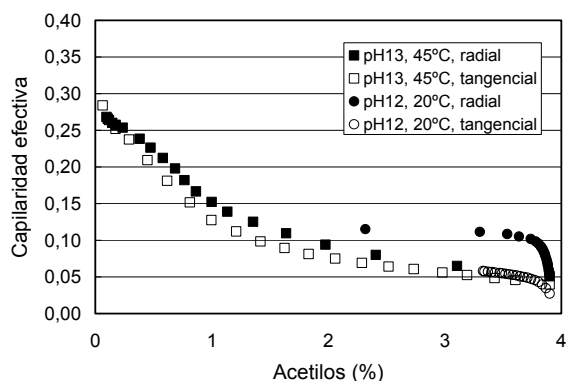


Figura 1: Capilaridad efectiva radial y tangencial para pH 12 a 20°C y pH 13 a 45°C.

Figure 1: Radial and tangential effective capillarity for pH 12 at 20°C, and pH 13 at 45°C.

### Modelo

La resolución numérica permite la obtención de los perfiles de impregnación de cada una de las especies analizadas. La figura 2 muestra los perfiles experimentales y los predichos por el modelo para la concentración de hidroxilos, sulfhidrato, sodio y acetilos para una astilla de de 6 mm de espesor impregnada en las siguientes condiciones: NaOH 0,24 mol/L (AE:9,6 g/L), sulfidez 25%, 110°C, 30 min. Se observa que los perfiles predichos por el modelo son similares a los experimentales.

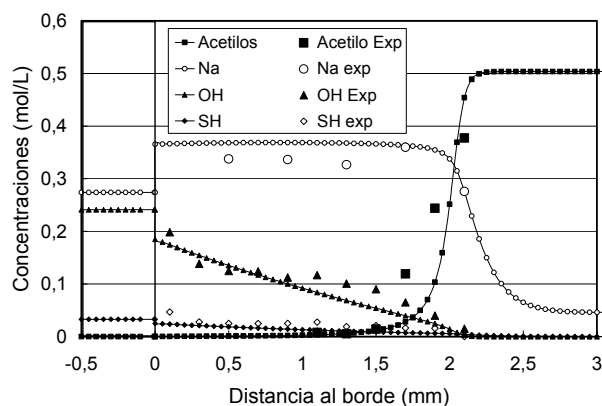


Figura 2: Perfiles experimentales y predichos por el modelo (AE: 9,6 g NaOH/L, sulfidez 25%, 30 min, a 110 °C).

Figure 2: Experimental and model predicted profiles (AE: 9,6 g NaOH/L, sulfidity: 25%, 30 min, 110°C).

La figura muestra que la concentración de hidroxilo, sulfhidrato y sodio en la superficie de la astilla es un poco menor que la de la solución de impregnación. Esto es debido al efecto Donnan originado, como se explicó, por la presencia de los grupos ácidos en el interior. La concentración de catión sodio es mayor en la zona impregnada ya que debe compensar la presencia de los iones negativos: hidroxilo, acetato y grupos ácidos ionizados. No se observa diferencia entre el avance del perfil de hidroxilos y el de sulfhidratos.

La figura 3 muestra la comparación entre las posiciones de los frentes experimentales y las predichas por el modelo, para impregnaciones en todas las condiciones analizadas experimentalmente es decir: AE: 10 g NaOH/L con 25 % y 35% de sulfidez y AE: 20g NaOH/L con 25% y 35% de sulfidez, 110 °C en 15 y 30 min. En este caso se tomó como posición de los frentes el siguiente criterio: a) Para acetilos: la posición donde su contenido cae a la mitad del valor del contenido original, b) Para hidroxilos: la posición donde la concentración del ión se hace cero. Puede observarse un aceptable ajuste.

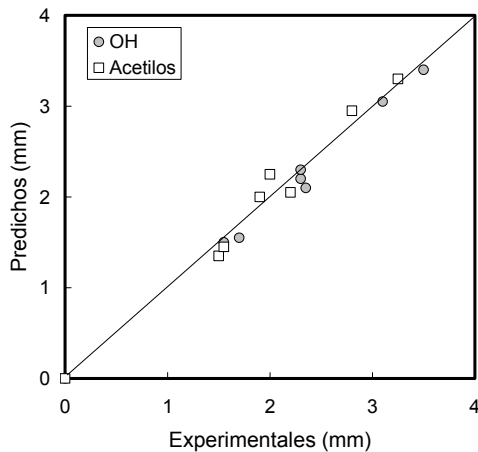


Figura 3: Comparación entre la posición del frente experimental con la posición predicha por el modelo para diferentes condiciones.

Figure 3: Comparison between experimental and predicted front position for different conditions.

La figura 4 muestra los perfiles predichos por el modelo para todos los iones analizados y para una impregnación de una astilla de 8 mm de espesor con AE: 10 g NaOH/L, sulfidez del 25% a 110°C durante 30 min.

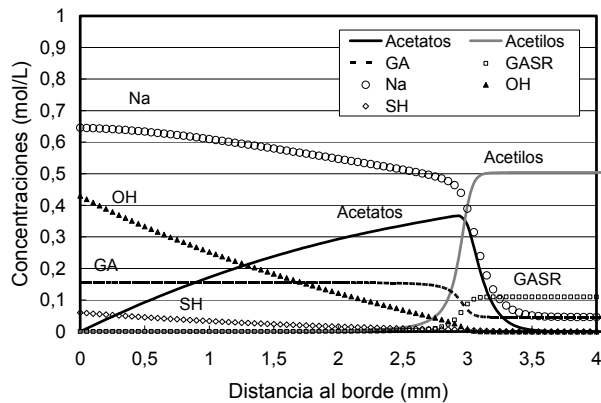


Figura 4: Perfiles predichos por el modelo para una astilla de 8 mm de espesor impregnada con AE: 10 g/L, sulfidez 25 % a 110°C durante 30 min. GA: grupos ácidos, GASR: grupos ácidos sin reaccionar.

Figure 4: Profiles predicted for a 8 mm thick chip impregnated with EA:10 g/L, sulfidity 25%, at 110°C during 30 min. GA: acid group, GASR: acid group in ester or lactones forms.

Tanto en figura 2 como en la 4 se puede observar que el perfil de acetilos se representa por un escalón sigmoide. La Figura 4 muestra también que el perfil de sodio avanza notoriamente por delante del perfil de álcali. Esto es coincidente con lo encontrado experimentalmente (Figura 2). Se puede observar, además, el perfil de acetatos producidos por la reacción cuyo gradiente de concentración produce la

difusión hacia delante y hacia atrás 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 (GA), aumenta por transformación de los grupos ácidos sin reaccionar (GASR).

La figura 5 muestra la posición del frente de impregnación, considerada como la posición donde los hidroxilos inician su acumulación, para impregnaciones a 110 °C con diferentes licores durante 5, 15 y 30 min. La gráfica muestra que el modelo predice que el aumento de la sulfidez no modifica la posición del frente en las condiciones analizadas. Se indican las ocho condiciones verificadas experimentalmente.

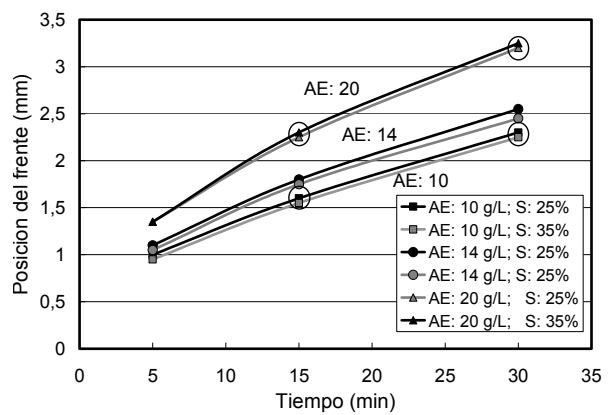


Figura 5: Posición del frente de impregnación predicho por el modelo (concentración de hidroxilos empieza a crecer y deja de ser nula) para impregnaciones a 110°C con diferentes licores a tiempos de 5, 10 y 15 min.

Figure 5: Position of the impregnating front predicted by the model (start the increases of hydroxyl from null concentration) for impregnations at 110°C with different liquors during 5, 10 and 15 min.

El modelo permite predecir el álcali que toma la astilla en la impregnación. Este álcali tiene dos componentes: a) El consumo químico de la impregnación y b) La incorporación real de álcali a la astilla. La figura 6 muestra la evolución de ambos para licores de impregnación de AE: 10 y 20 g NaOH/L con 25 % de sulfidez para una astilla de 4,0 mm de espesor.

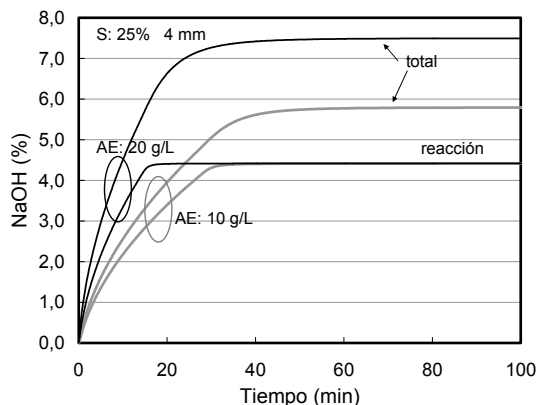


Figura 6: Consumo químico de las reacciones de impregnación y total de álcali tomado por la madera en la impregnación (AE: 10 y 20 g/L, sulfidez 25%, espesor de astillas: 4 mm).

Figure 6: Chemical consumption of the impregnation reactions and total alkali taking by wood (EA: 10 and 20 g/L, sulfidity 25%, chip thickness: 4mm).

Puede apreciarse claramente que, para este rango de concentración, el álcali remanente en la madera implica una cantidad menor a la requerida por las reacciones químicas de impregnación.

## DISCUSIÓN

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. De esta forma el modelo permite determinar para cada condición el grado de impregnación.

Se analiza solo lo que sucede en el espesor de la astilla. Sin embargo para analizar muchos problemas tecnológicos puede ser suficiente el análisis en esa dirección ya que como se sabe es la dimensión crítica.

Según el proceso industrial debe definirse lo que consideramos "impregnación". Esto es por ejemplo:  
a) Fin de las reacciones de impregnación, cuando el álcali inicia su acumulación en el centro de la astilla.  
b) Un nivel deseado de acumulación de álcali en la astilla.

Dada una determinada distribución de espesores de astillas existente en un proceso industrial, el modelo permite determinar una distribución numérica o másica del nivel de impregnación en función del espesor.

El modelo puede predecir el consumo alcalino y los niveles de impregnación que se establecen para un determinado perfil de concentración en el licor de una impregnación industrial.

## CONCLUSIONES

La capilaridad efectiva aumenta fuertemente por acción del álcali mostrando una alta dependencia del grado de reacción química. Además las capilaridades efectivas tangencial y radial que son claramente diferentes en la madera original, se asemejan mucho a medida que se establecen condiciones alcalinas tendiendo a una única relación con la temperatura y grado de avance de la acción alcalina.

El modelo que considera la cinética, la movilidad iónica, capilaridad efectiva y potenciales eléctricos permite predecir los perfiles de impregnación que ajustan aceptablemente los perfiles experimentales, particularmente, la posición del frente de impregnación.

Para madera joven de *Eucalyptus grandis* prevaporado e impregnado bajo presión, el modelo en coincidencia con los resultados experimentales muestra que el perfil del contenido de acetilos aparece siempre como una curva sigmoide que se mueve hacia el centro del chip; mientras que la concentración de álcali resulta gradualmente decreciente. El catión sodio se diferencia notoriamente del álcali resultando en un perfil que cae marcadamente en la zona de deacetilación y que avanza por delante del álcali.

La sulfidez no presenta influencia en la posición del frente para las condiciones analizadas. Para estas condiciones la impregnación de álcali y de sulfuro es, en general, simultánea

## BIBLIOGRAFIA

- Ban, W.; Lucia, L. 2003** "Enhancing Kraft Pulping Through Unconventional, Higher Sulfide-Containing pretreatment Liquors- A review". **Tappi J.**, 2003 marzo.
- Bygrave G. Englezos P. 1998.** "Fibre charge from potentiometric titration of kraft pulp and donnan equilibrium theory." **Nordic Pulp and Paper Research J.** 13, (3),220-224.
- Donnan, F. G., Harris A. B. 1911.** "The osmotic pressure and conductivity of aqueous solutions of congo-red, and reversible membrane equilibria. " **J. Chem. Soc.** 99, 1554.
- Duong T. D., Hoang M., Nguyen K. L. 2004** "Extention of Donnan theory to predict calcium ion exchange on phenolic hydroxyl sites of unbleached kraft fibers". **Journal of Colloid and Interface Science.** 276, 6-12.
- Grignon, J., Scallan A. M. 1980.** "Effects of pH and neutral salt upon the swelling of cellulose gels." **J. Applied Polymer Sci.** 25, 2829-2843.
- Gullichsen, J; Hyvärinen, R., Sundquist, H. 1995** "On the nonuniformity of the kraft cook Part 2." **Paperi Ja Puu,** 77, (5), 331.

**Höglund, O., Pehu-Lehtonen, K., Hjort, A. 1994.** “Kraft pulping with black liquor pretreatment.” TAPPI Proceedings, Pulping Conference, 1225-1236.

**Inalbon M. C.. 2008** “Mecanismo y velocidad de impregnación alcalina de maderas”. **Doctoral Thesis** FIQ: UNL. Argentina (in Spanish). <http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/handle/1/102>

**Inalbon, M. C., Zanuttini, M. A... 2008** “Dynamics of the Effective Capillary during the alkaline impregnation of eucalyptus wood.” **Holzforschung**, 62, (4), 397-401.

**Inalbon, M. C., Zanuttini, M., Mussati, M., Marzocchi, V.. 2007.** “Modeling of the alkaline impregnation of eucalyptus chips. Reactions and ion transport”. **3rd Colloquium on Eucalyptus Pulp. Belo Horizonte, MG, Brasil, 4-7 Marzo.**

**Inalbon, M. C., Mocchiutti, P., Zanuttini M.. 2009** “The deacetylation reaction in Eucalyptus wood. Kinetics and effects on the effective diffusion”. **Bioresource Technology 100 (7), 2254-2258.** .

**Malkov, S.; Tikka, P.; Gullichsen, J.. 2001.** “Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part 3: Black liquor penetration into pine chips”. **Paperi ja Puu.** 83, 8, 605-609.

**Stone J. E. 1957** “The Effective Capillary Cross-Sectional area of Wood as a Function of pH.” **Tappi** 1957, 40, (7), 539-543.

**Svedman, M.; Tikka, P.. 1998.** “The use of green liquor and its derivatives in improving kraft pulping”. **Tappi J.**, 81 (10), 151-158.

**Zanuttini M., Citroni M. y Martínez. M. J.. 1998.** “Application of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy to the Determination of Acetyl Groups Contents in Wood”. **Holzforschung** 52(3),263-267.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a las siguientes instituciones por su apoyo económico: UNL (CAID 2005, PI 004-18), CONICET, ANPCyT (PICTO 2005 n°36150).