

VERIFICACIÓN DE LA ACETONA PARA LA DETERMINACIÓN DE EXTRACTIVOS DE PULPA QUÍMICA DE MADERA COMO SOLVENTE DE REEMPLAZO PARA LA MEZCLA BENCENO-ETANOL

VERÓNICA A. GÓMEZ F.¹, SYLVANA DERJANI-BAYEH²

¹ Coordinación de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar. e-mail: verogomezf@gmail.com

² Grupo TADiP, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transporte, Universidad Simón Bolívar. e-mail: sderjani@usb.ve

Recibido: noviembre 2016

Aprobado para publicación: marzo 2017

RESUMEN

En esta investigación, la acetona es caracterizada como solvente de extractivos residuales en pulpa química, por ser menos tóxica que la mezcla benceno-etanol, solvente regular empleado en el análisis. Las normas TAPPI T-204 y T-280 son los estándares usados para la determinación de extractivos. El diseño experimental estadístico se basó en el porcentaje de extractivos de dos muestras de pulpa química de maderas duras y blandas. Se demostró, con un intervalo de confianza del 95%, que no existen diferencias significativas entre los instrumentos. El promedio del porcentaje de extractivos en base seca, empleando como solvente acetona, fluctuó entre 0,2 y 0,4% tanto para la pulpa de madera blanda como dura, mientras que al emplear como solvente etanol-benceno se obtuvo para la pulpa de madera dura ($0,4 \pm 0,1$)% y para madera blanda ($0,47 \pm 0,07$)%. El análisis de transferencia de masa de un lecho fijo confirmó los resultados experimentales, donde el porcentaje de extractivos en ambos tipos de pulpa es mayor al emplear como solvente la mezcla etanol-benceno. De acuerdo a las especificaciones de la norma TAPPI, generando la seguridad industrial requerida y costos operativos favorables, la acetona resulta factible como solvente extractor para la pulpa de madera blanda.

Palabras clave: extractivos, etanol-benceno, acetona, comparación estadística, TAPPI

VERIFICATION OF ACETONE FOR EXTRACTIVES DETERMINATION IN WOOD PULPS AS A SUBSTITUTE SOLVENT FOR BENZENE-ETHANOL MIXTURE

ABSTRACT

In this research, acetone is characterized as residual extractives solvent in pulp for being less toxic than the mixture benzene-ethanol which is the regular solvent used for finished analysis. The TAPPI standard tests methods T-204 and T-280 are the standard used for extractives determination. The statistical experiment design is based on the extractives percentages for two chemical pulp samples, hardwood and softwood. It is demonstrated with a 95% confidence, that there are not significant differences between the instruments. The dry basis extractives percentage average, with acetone as a solvent varies from 0,2 to 0,4% for hardwood and softwood respectively. While, when using benzene-ethanol solvent, the dry basis extractives percentage average for hardwood is ($0,4 \pm 0,1$) and for softwood ($0,47 \pm 0,07$)%. Mass transfer analyses of a fixed bed confirmed the experimental results, where extractives percentage in both pulp types is higher with the mixture benzene-ethanol. Providing the needed industrial safety, and favorable operating costs, acetone with softwood pulp is feasible according to TAPPI's specifications.

Keywords: extractives, ethanol-benzene, acetone, statistics comparison, TAPPI

INTRODUCCIÓN

En la industria papelera las empresas utilizan la celulosa contenida en la madera para la obtención de la pulpa necesaria que permite la elaboración del papel. La madera no está compuesta por celulosa únicamente, sino también

por otros compuestos orgánicos como lignina, aceites, ácidos grasos, resinas, entre otros. Por esto, las papeleras requieren de un proceso de digestión de la madera para la separación de esos compuestos de la celulosa, donde se impregna vapor de agua y se ablandan las astillas, lo que facilita su separación. Estos aceites y grasas que se

encuentran en la pulpa representan entre el 2-5% del total de materia seca (Smook, 1990), conocidos como extractivos, pueden acumularse sobre las telas de la máquina papelera, causando taponamiento de las mismas, disminución de propiedades cualitativas del papel tales como baja blancura, alta reversión, baja unión entre las fibras y baja absorbencia, así como la formación deficiente de la hoja de papel al no permitir una distribución uniforme de la suspensión de pulpa sobre el tambor secador, generando que la hoja se rompa al separarse del mismo. Por todos estos impactos negativos, el porcentaje de extractivos se considera un valor crítico en el proceso de producción de papel. Se han utilizado indistintamente los términos “extraíbles”, “resinas”, “depósitos” o “*pitch*”, aunque el último se usa para denotar las incrustaciones o depósitos de estos materiales que son la causa principal de la disminución de la calidad y problemas de producción en las plantas de pulpa y papel.

Es importante que los valores de extractivos sean bajos en la pulpa, por lo que el departamento de Control de Calidad realiza un análisis del porcentaje de extractivos, en el cual se utiliza como solvente una mezcla de etanol y benceno, este último es un reactivo cancerígeno que representa un riesgo para los analistas. Por ello, se plantea en esta investigación trabajar con acetona por no ser cancerígena; además, en estudios anteriores se ha identificado como un reemplazo viable para el solvente antes mencionado (Stefara et al. 2006).

Se propone en este trabajo comparar el uso de acetona con la mezcla etanol-benceno, en término de su capacidad extractiva y precisión para la determinación de extractivos en pulpa química, para lo cual se ha realizado un diseño estadístico de experimento que considere, además de la variable solvente, el sistema de extracción empleado (instrumento). De los resultados obtenidos experimentalmente se puede estimar el coeficiente de transferencia de masa para cada solvente. Se comprende estadística descriptiva, diseño de experimento factorial de dos niveles, análisis de varianza (ANOVA) y gráficos de control.

EL PAPEL Y SUS PROPIEDADES

El papel es un material obtenido a base de fibras de celulosa que se entrecruzan formando una hoja resistente y flexible (Monteiro, 2010). Según su longitud, las fibras se pueden dividir en largas, de 3 milímetros, provenientes de maderas blandas, o cortas, de 1 a 2 milímetros, provenientes de maderas duras. Las largas se obtienen de las maderas de las coníferas mientras que las cortas se obtienen de las plantas latifoliadas (Paperage, 2013). Mediante los procesos de

obtención de pulpas se separan las fibras para dar una suspensión acuosa llamada pasta celulósica; depositando luego una capa uniforme de estas fibras sobre una malla filtrante, prensando y secando, se obtiene una hoja de papel (Marzocchi, Zanuttini y Taleb, 2005).

Los diferentes tipos de papel dependen del proceso al que se someta la pulpa de celulosa, la cual se clasifica en mecánica o química. Cada una le otorga diferentes características en términos de rigidez y blancura (Universidad de Chile, 2012).

Las propiedades del papel pueden agruparse en mecánicas y químicas. Entre las principales propiedades mecánicas se tienen rigidez, resistencia y capacidad de absorción de agua, y entre las propiedades químicas más importantes se tiene la blancura, brillo y opacidad (Universidad de Chile, 2012). De acuerdo al uso final que se le dará al papel, se utilizarán en su fabricación una mezcla de los diferentes tipos de fibra. Estas son las que aportan los atributos correspondientes al producto ya terminado; son las encargadas de características tales como la durabilidad, la resistencia y la blancura. Por ejemplo, la rigidez depende de las fibras que forman el papel, ya que un papel producido con mayor contenido de fibra larga será más rígido que aquel fabricado con mayor cantidad de fibra corta. También el tipo de pulpa de celulosa empleado afecta la rigidez; comparada con la pulpa química, la mecánica es de menor densidad, mejor formación y más alta opacidad, pero resulta de menor blancura y suavidad (Revilla, 2008).

La madera se divide en dos clases distintas llamadas maderas duras y blandas. Las maderas duras son aquellas que provienen de árboles conocidos como angiospermas, proporcionan resistencia al rasgado en el papel. Las maderas blandas provienen de coníferas, proporcionan suavidad y opacidad al papel (Woodford, 2010; European paper y Packing Industries, 2016).

La composición química de la madera varía para cada especie de árbol, sin embargo, la literatura concuerda en que está formada por dos componentes mayoritarios: la lignina, que le proporciona rigidez y dureza, en un 18-35%, y los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa en un 65-75%), estas últimas son sustancias que conforman el esqueleto de los vegetales. Por las fibras circulan y se almacenan sustancias como agua, resinas, aceites, sales, entre otros, llamados extractivos (Pettersen, 1984).

Los extractivos son pequeñas moléculas que se definen como compuestos lipofílicos que afectan el olor de la madera, color y propiedades físicas; desempeñan un papel

significativo en la protección de la misma contra el ataque biológico. Se encuentran en pequeñas cantidades y varían en gran medida entre una especie y otra, inclusive entre árboles de la misma especie (Sjostrom, 1993; Sjostrom et al. 1999; Alén, 2000). Las maderas de gimnospermas contienen de 4-8% y las maderas de angiospermas de 2-4% (Browning, 1967).

Los extractivos se extraen de la madera y pulpa con solventes orgánicos como etanol-benceno, acetona o diclorometano. Los no polares generalmente llamados resinas están compuestos mayormente por ácidos grasos, resinas ácidas, ésteres, ceras, triglicéridos y compuestos neutros como alcoholes grasos y esteroides. Algunos de los ésteres se hidrolizan durante el almacenamiento. En la fabricación de papel los extractivos generan una variedad de problemas por lo que deben ser retirados (Cole, 2001).

La influencia negativa de los extractivos se resume a continuación: reducen el rendimiento en los procesos de pulpeo ya que son fácilmente solubles en los licores de cocción empleados; aumentan el consumo de reactivos ya que reaccionan con los productos químicos usados para la cocción; inhiben la reacción de deslignificación debido a que actúan como impermeable en la madera dificultando la entrada de licor de cocción. Los extractivos de carácter ácido aumentan la corrosión de equipos puesto que forman complejos con los metales usados en la construcción de los mismos; afectan la calidad de la pasta por hacer la pulpa más oscura y más difícil de blanquear; generan problemas técnicos como formación de espuma, disminución de la eficiencia en la máquina papelera debido a incrustaciones o combinaciones de ácidos grasos, ácidos resínicos y ésteres, que se acumulan en la madera y en las pulpas mecánicas y químicas (Peña y Aguilera., 2003).

ANÁLISIS DEL PRODUCTO FINAL: LA PULPA

Dentro del control de calidad en las industrias papeleras se encuentra el análisis del contenido de extractivos en los diferentes tipos de pulpa, el cual se realiza para determinar el valor de los mismos mediante una extracción sólido-líquido. Para ello se utiliza un equipo Soxhlet, siguiendo el procedimiento especificado en las normas de la Asociación Técnica de la Industria de la Pulpa y el Papel (TAPPI, por sus siglas en inglés: Technical Association of the Pulp and Paper Industry). En el producto final, un alto contenido de extractivos significa baja blancura, alta reversión, baja unión interfibras y baja absorbencia (Núñez, 2008). Existe la necesidad de identificar un solvente idóneo que presente afinidad con el soluto (extractivos) para su posterior remoción con la extracción sólido-líquido en el laboratorio.

EXTRACCIÓN EN EL ANÁLISIS DEL PRODUCTO FINAL

La extracción es el proceso más idóneo para separar con un líquido una fracción específica por afinidad química de una muestra, dejando el resto lo más íntegro posible (Núñez, 2008). Un soluto se disolverá en un solvente si la fuerza de atracción soluto-solvente es suficiente como para superar las interacciones entre el solvente. Generalmente, cuando estas fuerzas son similares, el soluto será soluble (Ophardt, 2003).

La extracción sólido-líquido es una operación que se conoce también como lixiviación o lavado. El sólido debe estar finamente dividido para que el disolvente líquido pueda hacer un contacto más completo. Por lo general, el componente deseable es soluble, mientras que el resto del sólido es insoluble (Foust, 2006). Una vez que se agrega el solvente, lo que está en contacto íntimo con lo extraíble se satura, por lo que hay que filtrar y volver a tratar con solvente fresco, lo que implica gran cantidad y manipulación del solvente. Generalmente lo que se quiere recuperar es el extracto, por lo que se debe evaporar todo el solvente o destilarlo.

PRINCIPIOS DE EXTRACCIÓN CON SOXHLET Y LA TRANSFERENCIA DE MASA

La extracción Soxhlet consiste básicamente en el lavado sucesivo de una mezcla sólida con un determinado solvente, que va extrayendo de la mezcla los componentes más solubles (Mosquera, 2012). El extractor Soxhlet está diseñado para extracción sólido-líquido, realiza un sinnúmero de extracciones de manera continua, con el mismo solvente que se evapora y condensa llegando de manera pura a la muestra (Núñez, 2008).

El sistema de extracción Soxhlet puede representarse como un lecho fijo, donde el lecho es una columna formada por partículas sólidas (pulpa), a través de las cuales pasa un fluido (solvente de extracción). Si el fluido se mueve a velocidades bajas a través del lecho no produce movimiento de las partículas. Esto origina un lecho fijo donde las partículas permiten el paso del fluido sin separarse unas de otras, así se mantiene la altura del lecho constante al igual que la fracción de vacío (porosidad) (Meléndez y Gutiérrez, 2004).

La extracción Soxhlet puede ser modelada como un lecho fijo. La transferencia de masa de un soluto, a través de un fluido o espacio, está regida por fuerzas convectivas y por la difusión molecular (Wiley, 2000). La tasa de transferencia

de masa de una interfase a una solución bien mezclada, para lecho fijo se describe con la ecuación 1:

$$N1 = k_{LS} \cdot (C_i - C_1) \quad (1)$$

Donde

C_i : Concentración del soluto en la interfase [kg/m³]

C_1 : Concentración del soluto en el bulto [kg/m³]

k_{LS} : Coeficiente de transferencia de masa de la interfase sólido-líquido [m/s]

$N1$: Flujo en la interfase [kg/s]

Para un análisis en estado estacionario, el balance de masa a un volumen diferencial $A\Delta z$ puede escribirse como se presenta en la ecuación 2:

$$0 = A \cdot (C_1 \cdot v^0|_z - C_1 \cdot v^0|_{z+\Delta z}) + (A \cdot \Delta z) a \cdot N_1 \quad (2)$$

Lo que representa:

(Acumulación) = (Flujo que entra - flujo que sale) + (Cantidad que se diluye)

Sustituyendo la ecuación 1 en 2 y dividiendo por $A\Delta z$ se obtiene la ecuación 3:

$$\frac{dc_1}{dz} = \left(\frac{a \cdot k_{LS}}{v^0}\right) * (C_{i1} - C_1) \quad (3)$$

Donde

A : Área interfacial del sólido y el líquido [m²]

a : Área de superficie de la esfera por volumen del lecho [m²/m³]

v^0 : Velocidad superficial de flujo [m/s]

Con condiciones de borde

$z=0$ y $C_1=0$

Integrando se obtiene la ecuación 4:

$$C_1 = C_{i1} * \left(1 - e^{-\left(\frac{a \cdot k_{LS}}{v^0}\right)z}\right) \quad (4)$$

Lo que permite determinar la concentración de soluto a lo largo del lecho y en estado estacionario.

La transferencia de masa de una partícula esférica en lechos empacados se correlaciona de la siguiente manera, para líquidos con Reynolds bajos ($0,0016 < Re < 55$) y Schmidt

entre ($165 < Sc < 10.690$) el Sherwood viene dado por la ecuación 5:

$$Sh = \frac{1,09}{\phi} \cdot (Re)^{1/3} \cdot (Sc)^{1s;lash3} \quad (5)$$

Donde ϕ es el espaciamento entre las partículas, es decir, la porosidad del lecho, y el Reynolds se calcula en base al diámetro de la partícula. Si se trabaja con partículas no esféricas, la ecuación 5 debe corregirse. El Re debe calcularse usando el diámetro de una esfera con la misma área superficial de la partícula (Wiley, 2000).

Estos números adimensionales se agrupan como función del coeficiente de transferencia de masa k , el coeficiente de difusión D , viscosidad μ y densidad ρ del fluido, la longitud característica d , y la velocidad de flujo U , como se refleja a continuación:

$$Re = \frac{\rho_L \cdot U_L \cdot d}{\mu_L} = \frac{\text{fuerzas inerciales}}{\text{fuerzas viscosas}} \quad (6)$$

$$Sh = \frac{k_L \cdot d}{D_L} = \frac{\text{transferencia de masa total}}{\text{transferencia difusiva}} \quad (7)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} = \frac{\text{momento de difusividad}}{\text{difusividad de la masa}} \quad (8)$$

La difusividad de una partícula pequeña de soluto A, difundida en un líquido B, se puede estimar utilizando la ecuación (9) de Wilke-Chang, siempre y cuando el soluto sea pequeño ($V_A < 0,500$ m³/kmol).

$$D_{AB} = \frac{1,173 \cdot 10^{-16} * (\zeta \cdot M_B)^{0,5} \cdot T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (9)$$

Donde,

D_{AB} : Coeficiente de difusividad (m²/s).

MB: Peso molecular del solvente (g/mol).

μ_B : Viscosidad del solvente (Pa.s).

T: Temperatura absoluta (K).

V_A : Volumen molar del soluto en su punto de ebullición (m³/mol).

ζ : Parámetro de asociación del solvente (medida de las interacciones polares entre moléculas).

Cuando se tiene una mezcla, la difusividad puede obtenerse combinando los coeficientes de dilución infinita en una función de composición. La expresión más simple es la propuesta en 1956 por Caldwell y Babb como sigue:

$$D_{AB} = x_B \cdot D_{AB}^{\circ} + x_A \cdot D_{BA}^{\circ} \quad (10)$$

Donde, el coeficiente de dilución infinita puede calcularse con la ecuación (11) o de Wilke-Chang:

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (\zeta \cdot M_B)^{0.5} \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{0.6}} \quad (11)$$

Con D_{AB}° (cm²/s).

PROCEDIMIENTO

Se trabajó con el análisis de extractivos de pulpa química chilena marca ARAUCO. Se seleccionaron lotes distintos de pulpa química de madera dura y blanda de las que se tomaron pequeñas porciones en planta en forma de láminas (aproximadamente 40g) y se llevaron al laboratorio para su consiguiente desintegración. Se escogieron lotes en forma aleatoria, que no estuviesen uno después del otro, con la finalidad de asegurar que las muestras están igualmente influenciadas por errores o variables no consideradas en el experimento.

La investigación se realizó en cuatro fases:

Fase 1. Procedimiento experimental

Se preparó la muestra de pulpa: se tomó una lámina de pulpa previamente identificada y licuó hasta su desintegración con apariencia final similar al algodón. Se llevó a la estufa por media hora, con el fin de eliminar la humedad presente en la pulpa, como indican las normas TAPPI. Luego se retiró y llevó al desecador por un tiempo de 10 minutos aproximadamente.

Se realizó el montaje experimental de un sistema de extracción Soxhlet, formado por un condensador, balón aforado, plancha de calentamiento, pinzas, mangueras, dedales y soporte universal. El dedal con la muestra de pulpa va conectado al balón con el solvente extractor. Todos los reactivos empleados en la determinación fueron grado analítico con purezas superiores al 99,5%. En cada una de las extracciones se emplearon (2,0 ± 0,1)g de pulpa seca por (150 ± 1)mL de solvente. La mezcla etanol-benceno fue preparada en una relación volumétrica 1:2. El sistema se dejó operar por un lapso de cuatro horas siguiendo la normativa T-204 para etanol-benceno y T-280 para acetona. Transcurridas las horas respectivas, se quitaron las conexiones del Soxhlet y se evaporó completamente el solvente, se retiró el balón del sistema de reflujo y se

llevó a la estufa a (103 ± 5) °C por un período de una hora. Posteriormente, se colocó en el desecador por diez minutos, hasta alcanzar la temperatura ambiente. En la Figura 1 se aprecia el sistema de extracción Soxhlet. El proceso se realizó sin distinción tanto para pulpa de madera blanda como dura, por lo que se utilizaron cuatro sistemas de extracción.

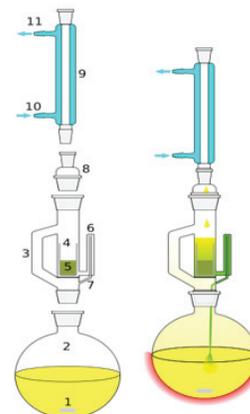


Figura 1. Representación de extracción Soxhlet

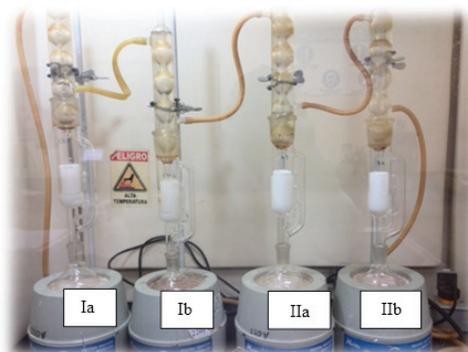


Figura 2. Montaje Experimental. Ia) Instrumento "a" con Etanol-Benceno. Ib) Instrumento "b" con acetona. IIa) Instrumento "a" con etanol-benceno. IIb) Instrumento "b" con acetona

Fase 2. Diseño de experimento estadístico

Se trabajó con el diseño de experimento factorial de dos niveles. Se obtuvo un modelo para describir el proceso en función del solvente y el sistema de extracción Soxhlet o instrumento. El objetivo es determinar si existen diferencias significativas en el porcentaje de extractivos al emplear como acetona solvente o la mezcla etanol-benceno y utilizar instrumentos distintos, para cada tipo de pulpa.

Al separar el experimento por tipo de pulpa se elimina una fuente de variación; así se obtiene que las fuentes de variación son factores tratamiento (acetona, etanol-

benceno), unidades experimentales (pulpa) y factores perturbables (instrumentos).

El tamaño muestral es quince réplicas para cada instrumento. Se tienen dos instrumentos para la extracción que se suponen parecidos. En el instrumento 1 y 2 se trabaja con pulpa de madera blanda y dura; cada instrumento cuenta con un equipo a y uno b. En un plazo de quince días se intercambia la pulpa del equipo en el que se trabajó, es decir, si en el instrumento 1a se trabajó con pulpa de madera blanda los primeros quince días, los otros restantes se trabajarán con pulpa de madera dura y así para cada extractor, en los cuales se mantiene el solvente. Se obtuvieron sesenta registros para acetona y sesenta para etanol-benceno.

Fase 3. Análisis estadístico del diseño de experimentos para validación del método

Se realizó estadística descriptiva para depurar los datos y descartar valores anómalos. Se utilizaron diagramas de cajas e histogramas para ello, además de obtener los datos de media, mediana, desviación estándar, coeficiente de variación y cuartiles. Se hicieron pruebas de distribución normal a los datos recolectados en el laboratorio. Se contrastaron las hipótesis del modelo a través del análisis de residuos (independencia, normalidad y homogeneidad). Comprobar estos supuestos resulta necesario para realizar el ANOVA. Se finalizó haciendo el análisis de varianza y regresión lineal, se culminó con gráficos de control estadístico con el objetivo de evaluar la estabilidad del procedimiento. Los diferentes análisis estadísticos fueron realizados empleando el programa Minitab Statistical Software Versión 15.

Las hipótesis a trabajar en este proyecto se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Tabla de hipótesis para cada factor

Hipótesis nula H_0	Hipótesis alternativa H_1	Factor
H_{0S} : No existen diferencias significativas entre las medias del %E entre mezcla etanol-benceno y acetona.	H_{1S} : existen diferencias significativas entre las medias del %E entre mezcla etanol-benceno y acetona.	Tratamiento
H_{0I} : No existen diferencias significativas en el efecto producido por el instrumento utilizado en la determinación del %E	H_{1I} : existen diferencias significativas en el efecto producido por el instrumento utilizado en la determinación del %E	Instrumento

H_{0I} : Instrumento; H_{0S} : Solvente; %E: porcentaje de extractivos

Se usaron los gráficos de control como una herramienta simple y efectiva para llevar un control estadístico. Para estudiar el comportamiento del reemplazo del solvente, se compara la desviación de las muestras, tomándose como parámetro de referencia la desviación reflejada en la norma TAPPI.

Esta norma no indica qué intervalo de confianza se utiliza para la media, por lo que se construirán gráficos de control estadístico de calidad tomando la desviación estándar de la norma como valor medio y sin considerar el valor de la norma TAPPI (Ver Figuras 8a y 8b).

La línea negra representa los puntos medios de cada subgrupo (semana), es decir, la desviación estándar de %E cada semana obtenida para las 30 mediciones. La línea verde, la desviación estándar de la norma. La línea roja (LCS) es el límite de control superior y la roja (LCI) es el límite de control inferior. Los límites de control superior e inferior se calculan a partir de tres desviaciones de la media de la muestra y a partir de tres desviaciones sobre y por debajo de la desviación TAPPI.

Fase 4. Análisis de transferencia de masa

Se consideró el experimento como un lecho fijo (empacado) ya que está conformado por el sólido de pulpa compacto, el cual es atravesado por un flujo de líquido. Se estudió en qué solvente era mayor la difusión de los extractivos de cada pulpa.

RESULTADOS

Se utilizó un diseño factorial de dos niveles y con dos factores: instrumento y solvente. Se separó por tipo de pulpa (de madera blanda y dura) para eliminar un factor de variación. El análisis de varianza permitió conocer si el factor de variación es el instrumento, el solvente o la combinación de ellos. El instrumento se consideró como un factor que introduce variabilidad en el procedimiento, ya que no es exactamente igual uno al otro, aunque sean del mismo fabricante. Sin embargo, se toma como hipótesis nula que el instrumento no genera diferencias significativas, ya que operan bajo los mismos principios físicos y se espera que estas variables no afecten el proceso de manera significativa.

En la Tabla 2 se muestra el promedio de los resultados del porcentaje de extractivos obtenido en el laboratorio, para ciento veinte muestras de las pulpas químicas marca ARAUCO de madera blanda y dura. Se usaron quince réplicas de cada pulpa en el instrumento 1a que se

promediaron con las quince réplicas del instrumento IIa, por lo que se muestran en la tabla únicamente sesenta resultados.

A partir de la Tabla 2 se obtiene que el porcentaje de extractivos, al emplear etanol-benceno como solvente, es mayor para la pulpa de madera blanda en un 51,6% con respecto a la acetona y en un 53,8% para la pulpa de madera dura.

Para realizar la estadística descriptiva se comenzó con un diagrama de cajas, para depurar los datos buscando posibles datos atípicos. Como se encontraron datos atípicos en la recolección de datos, se repitió el experimento para esos lotes buscando eliminar las perturbaciones que pudiesen haber afectado los resultados.

Tabla 2. Resultados de extracción para pulpa de madera blanda y pulpa de madera dura empleando como solvente el etanol-benceno y la acetona

L	P. Extractivos pulpa blanda		P. Extractivos pulpa dura	
	E-B [%E±0,07]	Ac [%E±0,07]	E-B [%E±0,1]	Ac [%E±0,09]
1	0,54	0,36	0,4	0,32
2	0,50	0,34	0,6	0,22
3	0,35	0,32	0,5	0,19
4	0,52	0,30	0,4	0,42
5	0,52	0,20	0,2	0,23
6	0,42	0,42	0,5	0,33
7	0,44	0,26	0,4	0,16
8	0,55	0,34	0,3	0,20
9	0,56	0,31	0,3	0,14
10	0,47	0,36	0,3	0,39
11	0,54	0,35	0,5	0,15
12	0,39	0,24	0,6	0,22
13	0,36	0,22	0,6	0,40
14	0,46	0,27	0,6	0,19
15	0,42	0,42	0,6	0,30
P	0,47	0,31	0,4	0,26

L: lote; E-B: etanol-benceno; Ac: acetona; P: promedio

*Nota: El lote se enumera del 1 al 15, sin embargo son lotes diferentes para pulpa de madera blanda y de madera dura.

Una vez eliminados los datos atípicos y reemplazados por los nuevos registros para que se mantuviesen los valores dentro del rango establecido, se obtuvo el gráfico de cajas que se muestra en la Figura 3. La primera fila del eje x muestra el tipo de pulpa, la segunda el instrumento en el cual se trabajó y la tercera el solvente de extracción. La pulpa 1 hace referencia a la obtenida de madera blanda, mientras que la pulpa 2 a la de madera dura. La variable a

estudiar es el porcentaje de extractivos (%E). Instrumento 1 y 2 se refiere al sistema de extracción Soxhlet.

Al comparar las cajas de la Figura 3, se tiene indicios de no existencia de diferencias significativas en ninguno de los grupos (instrumento y solvente), debido al solapamiento de bigotes (valores mínimo y máximo), lo cual se comprobará en el ANOVA.

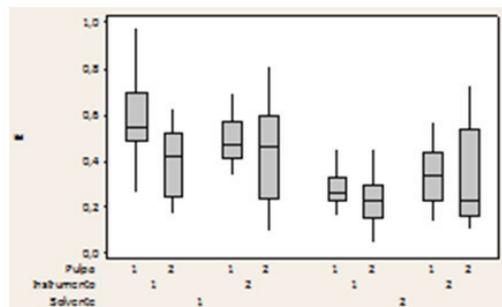


Figura 3. Gráfico de cajas del porcentaje de extractivos (E), donde se separan los datos por tipo de pulpa, solvente e instrumento

Se observa que para la mezcla etanol-benceno, en ambos instrumentos, la mediana no está en el centro de la caja. Está desplazada hacia la parte inferior (valores bajos) para la pulpa de madera blanda, a diferencia de la pulpa obtenida de madera dura, cuya mediana se ve desplazada hacia la parte superior (valores altos).

Para la acetona, se observa que en el instrumento 1 la línea de la mediana no está en el centro de la caja, sino desplazada hacia la parte inferior para la pulpa de madera blanda y desplazada hacia la parte superior para la pulpa de madera dura, mientras que el comportamiento en el instrumento 2 es el contrario.

Estas desviaciones en la mediana pueden indicar desviaciones de la normalidad de los datos.

La estadística descriptiva permitió determinar que las medias difieren entre un instrumento y otro para ambos solventes, el análisis de varianza indicará si estas diferencias son significativas o no.

Para la pulpa de madera blanda

El coeficiente de variación en el caso de la mezcla etanol-benceno para ambos instrumentos se mantiene por debajo del 30% (Tabla 3), mientras que para la acetona (Tabla 4) el coeficiente de variación supera el 30%, lo que indica una mayor dispersión en los datos para este solvente (Navidi, 2006).

Tabla 3. Estadística descriptiva separando por instrumento para la pulpa de madera blanda

V	I	M	Md	D	CV	Q1	Q3
E	1	0,47	0,50	0,13	28	0,52	0,56
E	2	0,49	0,47	0,09	18	0,41	0,57

V: variable; I: instrumento; M: media; Md: mediana
 D: desviación estándar; CV: coeficiente de variación
 Q1: primer cuartil; Q3: tercer cuartil

Tabla 4. Estadística descriptiva separando por instrumento para la pulpa de madera blanda

V	I	M	Md	D	CV	Q1	Q3
E	1	0,28	0,26	0,09	31	0,23	0,33
E	2	0,34	0,33	0,12	36	0,23	0,44

Para la pulpa de madera dura

Se comparan los instrumentos en la Tabla 5 para el etanol-benceno. La variación es mayor en el segundo instrumento. Se comparan los instrumentos en la tabla 6 para la acetona. Nuevamente la variación es mayor en el segundo instrumento.

Tabla 5. Estadística descriptiva separando por instrumento para la pulpa de madera dura

V	I	M	Md	D	CV	Q1	Q3
E	1	0,39	0,42	0,15	37	0,24	0,52
E	2	0,46	0,46	0,21	45	0,26	0,59

Tabla 6. Estadística descriptiva separando por instrumento para la pulpa de madera dura

V	I	M	Md	D	CV	Q1	Q3
E	1	0,28	0,26	0,09	31	0,23	0,33
E	2	0,34	0,33	0,12	36	0,23	0,44

Para conocer de modo analítico si la distribución es normal se realizó la prueba de normalidad de Anderson-Darling. En la Figura 4 se observa la distribución de probabilidad normal o gráfica Q-Q para el conjunto de resultados obtenidos en la pulpa de madera blanda (Figura 4a) y de madera dura (Figura 4b).

La hipótesis nula (H_0) es que los datos se distribuyen normalmente. La prueba se aplicó para un nivel de significancia alfa de 0,05.

En la Figura 4b se observa que el valor P es menor que 0,05; por lo que la hipótesis de distribución normal se rechaza para la pulpa de madera dura y no para la pulpa de madera blanda (Figura 4a). Se ha comprobado que la distribución no es normal para todos los datos, es necesario comprobar que lo sea para los residuos, para realizar el análisis de

varianza ANOVA, correspondiente al experimento factorial 2².

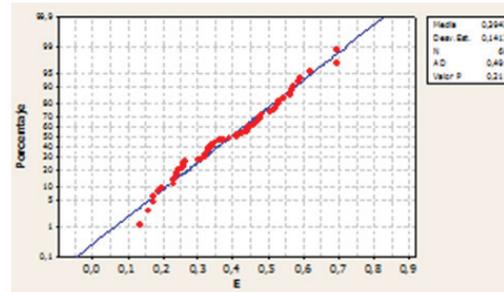


Figura 4a. Gráfica de probabilidad normal del porcentaje de extractivo (E) para la pulpa de madera blanda

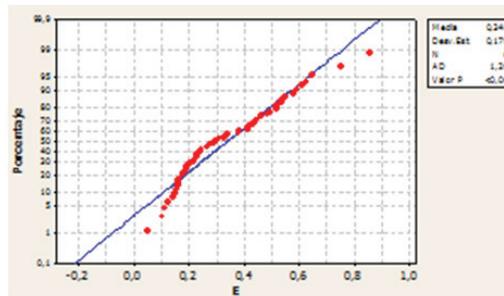


Figura 4b. Gráfica de probabilidad normal del porcentaje de extractivo (E) para la pulpa de madera dura

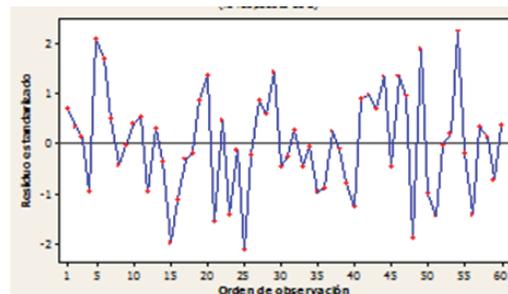


Figura 5a. Gráfica de residuos vs. orden para la pulpa de madera blanda

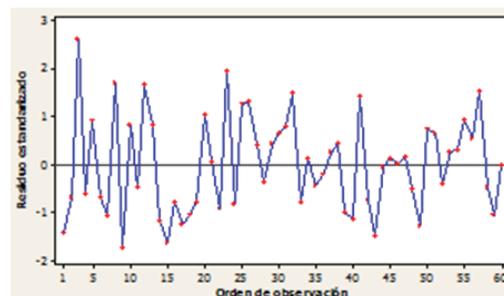


Figura 5b. Gráfica de residuos vs. orden para la pulpa de madera dura

Los gráficos de las figuras 5a y 5b muestran la presencia de tendencias en los datos, por tanto se puede afirmar que los datos no están influenciados por errores sistemáticos.

Para la pulpa de madera blanda el Estadístico de Durbin-Watson resultó 1,97 y para la pulpa de madera dura el Estadístico de Durbin-Watson resultó 2,16. Como ambos valores están comprendidos entre 1,5 y 2,5, los residuos son independientes (Durbin, 1951).

El análisis de normalidad de los residuos se realiza gráficamente (histograma y gráfico de probabilidad normal) y analíticamente (Anderson-Darling). Se representan los residuos mediante un histograma. Las formas de discrepancias más frecuentes que se observan en estos gráficos ocurren cuando algunos residuos tienen un valor muy distanciado de los demás.

Estos valores suelen corresponder a datos anómalos. De acuerdo a los histogramas de residuos (Figuras 6a y 6b) para ambos tipos de pulpa se observa que la proveniente de madera blanda tiene forma de campana, pero no tan ajustada, mientras que en la de madera dura los residuos se inclinan hacia la izquierda.

Las gráficas de probabilidad normal de residuos son para determinar si hay valores anómalos. Gracias a la prueba de Anderson-Darling se puede decir si la distribución es normal o no.

El valor P para la pulpa de madera blanda fue 0,94 y para la de madera dura 0,24; ambos superiores a 0,05. Por tanto, con un nivel de confianza del 95% se puede afirmar que los residuos se distribuyen normalmente, considerándose que para ambas pulpas los residuos son normales.

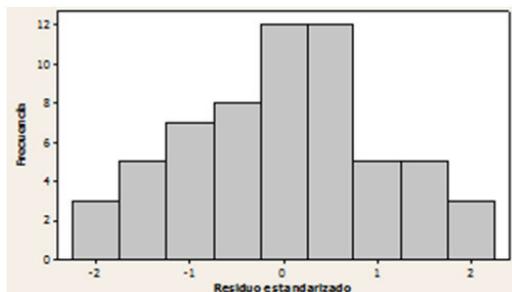


Figura 6a. Histograma de residuos para la pulpa de madera blanda

Entre los contrastes que se utilizan para estudiar si las varianzas son iguales en los distintos tratamientos, como requiere el modelo ANOVA, la prueba de Levene es la que usualmente se utiliza porque es para variables continuas y

no importa si la distribución de la variable de interés (E%) es normal o no. Por tanto, es factible emplear esta prueba estadística, para corroborar analíticamente la homogeneidad de las varianzas.

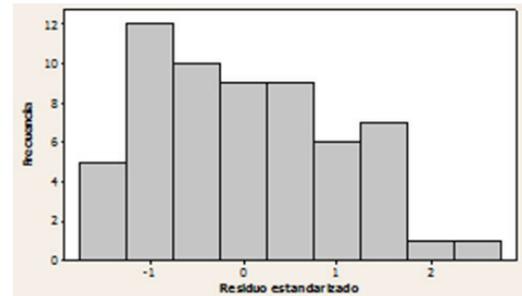


Figura 6b. Histograma de residuos para la pulpa de madera dura

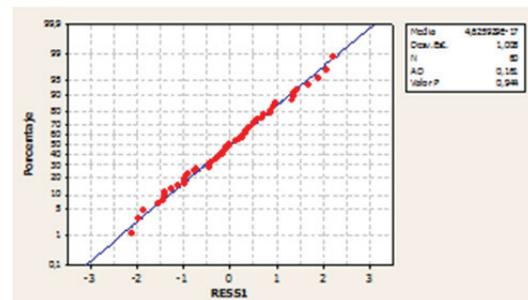


Figura 7a. Gráfica de probabilidad normal de residuos para la pulpa de madera blanda

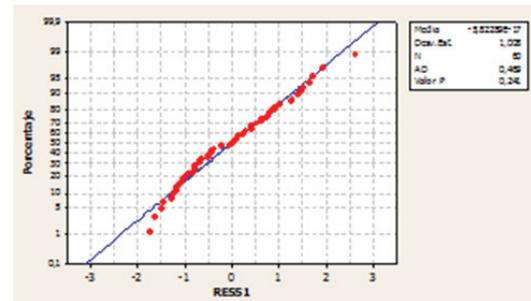


Figura 7b. Gráfica de probabilidad normal de residuos para la pulpa de madera dura

La prueba de igualdad de varianzas o Levene de los residuos para las pulpas de madera blanda y dura, comparando ambos instrumentos y ambos solventes, arroja $P > 0,05$ en todos los casos; por lo tanto, no se rechaza la hipótesis nula de que las varianzas son iguales. Se concluye que no hay diferencias significativas en la varianza del %E entre los instrumentos ni solventes.

Se cumplen todos los supuestos del ANOVA y se procede a realizar el análisis.

Para la pulpa de madera blanda

Ajuste factorial: E vs. Instrumento; Solvente

Tabla 7. Efectos y coeficientes estimados para %E

Término	Efecto	Coficiente	T	P
Constante		0,394	27,5	0,00
Instrumento	0,039	0,019	1,36	0,18
Solvente	-0,175	-0,087	-6,09	0,00
Instrumento *Solvente	0,018	0,009	0,63	0,53

T: valor T; P: valor P

Se tomó como hipótesis nula H_0 : no existen diferencias significativas entre un instrumento y otro. El ANOVA indica que el valor P es 0,18, superior a 0,05, por tanto, no se rechaza la hipótesis nula. Es posible afirmar con una confianza del 95% que no existe diferencia estadísticamente significativa entre los dos instrumentos para la determinación del porcentaje de extractivos en la pulpa de madera blanda.

Tabla 8. Análisis de varianza para %E

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Efectos principales	2	0,4799	0,2399	19,46	0,000
Error residual	56	0,6907	0,0123		
Error puro	56	0,6907	0,0123		
Total	59	1,1755			

GL: grados de libertad; SC: suma de los cuadrados; CM: cuadrados medios; F: valor F; P: valor P

Como el coeficiente de determinación es bajo con valor de $R^2 = 0,408$, no existe correlación alguna entre el instrumento y el solvente. y no se justifica el modelo. Considerando que el instrumento no tiene un efecto significativo en el porcentaje de extractivos, es innecesario generar un nuevo modelo sin el instrumento.

Para la pulpa de madera dura

Ajuste factorial: E vs. Instrumento; Solvente

Tabla 9. Efectos y coeficientes estimados para %E

Término	Coficiente	T	P
Constante	0,507	5,73	0,000
Instrumento	0,058	1,44	0,16
Solvente	-0,169	-4,16	0,000

T: valor T; P: valor P

Tabla 10. Análisis de varianza para %E

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Efectos principales	2	0,479	0,239	9,68	0,000
Error residual	57	1,412	0,025		
Total	59	1,176			

GL: grados de libertad; SC: suma de los cuadrados; CM: cuadrados medios; F: valor F; P: valor P

De manera similar a la pulpa de madera blanda, para la pulpa de madera dura se tiene un coeficiente de determinación bajo con valor de $R^2 = 0,254$. Según el ANOVA presentado en la Tabla 10 y al observar la Tabla 9, se tiene que el valor P es 0,16, superior a 0,05, por lo tanto no se rechaza la hipótesis nula H_0 . Es posible decir que el instrumento no tiene efectos significativos sobre el porcentaje de extractivos para la pulpa de madera dura.

Ni la interacción del instrumento con el solvente en la concentración de extractivos, permitiendo afirmar con el modelo planteado que aplicar el solvente 1 produce un efecto distinto a aplicar el solvente 2 en los niveles de extracción (compara las medias). Esta diferencia es estadísticamente significativa.

Queda demostrado que el porcentaje de extractivos varía significativamente entre un solvente tanto para una pulpa como para la otra. Esos resultados también se observan en la norma TAPPI (Tabla 11).

Tabla 11. Resultados del porcentaje de extractivos para pulpas de madera blanda y dura empleando como solvente la mezcla etanol-benceno y acetona, según la TAPPI

Solvente	Madera blanda %Extractivos	Madera dura %Extractivos
Acetona (n=7)	Promedio = 2,23 Desv. std. = 0,12	Promedio = 0,69 Desv. std. = 0,05
E-B (n=7)	Promedio = 1,47 Desv. std. = 0,07	Promedio = 0,26 Desv. std. = 0,03

En la Figura 8a se observa que el procedimiento presenta estabilidad para la pulpa de madera blanda cuando se emplea como solvente la mezcla etanol-benceno, debido a que en la muestra (línea negra) no hay puntos fuera de los límites de control inferior y superior. Cuando se hace estableciendo la desviación estándar de la norma TAPPI como línea central, ocurre lo mismo. Lo que mide este segundo gráfico (Figura 8b) es que, además de parecer estable como el anterior, el procedimiento se ajusta a los valores de la norma.

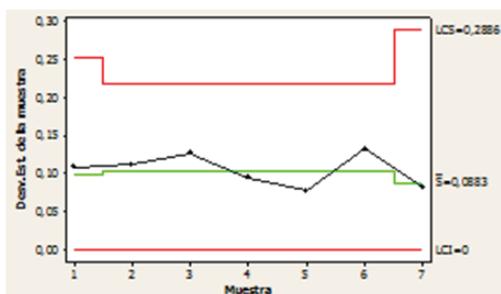


Figura 8a. Gráfica de control estadístico de desviación estándar para la mezcla etanol-benceno con pulpa de madera blanda

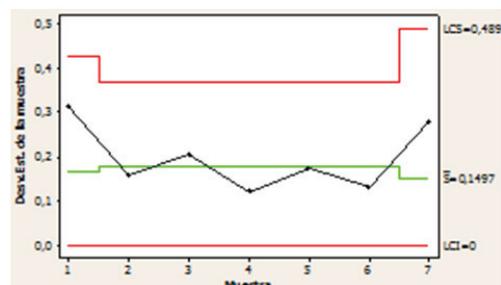


Figura 10a. Gráfica de control estadístico de desviación estándar para la mezcla etanol-benceno con pulpa de madera dura

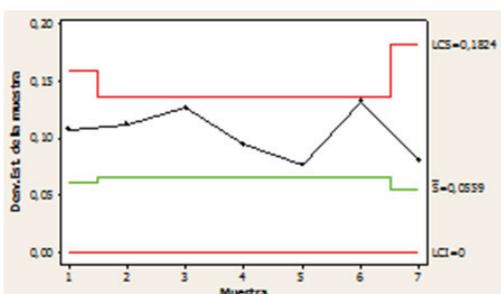


Figura 8b. Gráfica de control estadístico de desviación estándar de la norma TAPPI para la mezcla etanol-benceno con pulpa de madera blanda

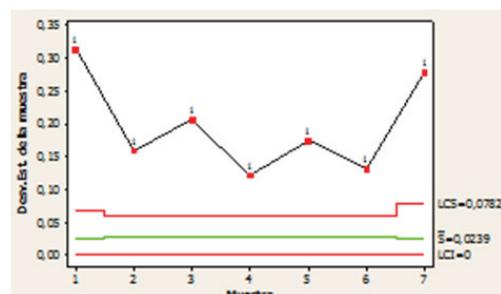


Figura 10b. Gráfica de control estadístico de desviación estándar de la norma TAPPI para la mezcla etanol-benceno con pulpa de madera dura

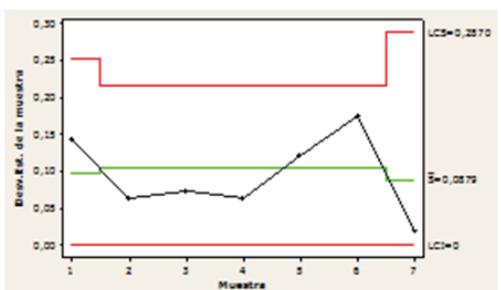


Figura 9a. Gráfica de control estadístico de desviación estándar para la acetona con pulpa de madera blanda

En la Figura 10a se observa para el caso de la pulpa de madera dura, con el solvente etanol-benceno, que el procedimiento está estable respecto a los límites de control, su variación es aceptable con las condiciones del experimento. Lo que muestra la Figura 10b es que la variación de la muestra es mayor que lo establecido por la norma TAPPI, lo que sugiere seguir haciendo pruebas con este solvente y esta pulpa.

Se observa en los gráficos de las Figuras 9a y 9b que el procedimiento permanece dentro de los límites de control para la pulpa de madera blanda, ahora empleando como solvente acetona, ya sea considerando o no la norma TAPPI.

Resulta positivo que la muestra se mantenga dentro de los límites de control (Figura 10a) ya que bajo el entorno de la empresa y con los materiales e instrumentos utilizados, la dispersión del procedimiento está bajo control.

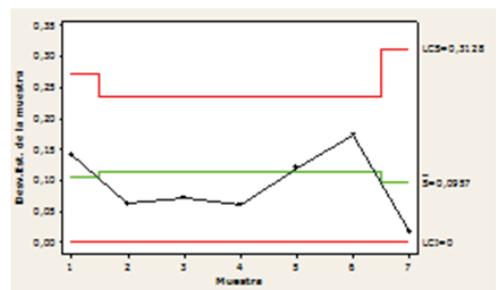


Figura 9b. Gráfica de control estadístico de desviación estándar de la norma TAPPI para la acetona con pulpa de madera blanda

De manera similar a la pulpa de madera blanda con el solvente etanol-benceno, ocurre en madera dura con acetona. Sin embargo, no se ajusta por completo a la norma TAPPI, ya que tres puntos se alejan de los límites de control, lo que representa que en tres ocasiones el promedio semanal de la desviación estándar de las muestras fue muy diferente al establecido por la norma. Esto permite afirmar que el procedimiento está controlado dentro de sus límites, pero difiere de la norma TAPPI, por lo que para esta pulpa no es posible hablar de verificación de su precisión.

Si se compara con la media de la norma TAPPI, solo se puede decir que el porcentaje de extracción siempre es menor que la media de la norma. Se desconoce la procedencia de la pulpa utilizada en las normas TAPPI. Estas normas son una generalización; sin embargo, con este análisis se demuestra que los resultados no son reproducibles. Se siguió estrictamente el procedimiento normado para cada solvente, con la única modificación en la cantidad de pulpa utilizada, lo cual no debería generar diferencia alguna, puesto que la ecuación destinada al cálculo del porcentaje de extractivos se hace en base a este valor.

Dado que la desviación estándar mostró puntos fuera de control, al utilizar como parámetro la desviación estándar de la norma, se sugiere lo mismo que para la pulpa de madera dura con etanol-benceno. El porcentaje de extractivos de la pulpa de madera dura es menos controlable que el de la madera blanda, pero en las condiciones de la empresa el procedimiento está bajo control.

La empresa no tiene valores de especificación para el porcentaje de extractivos en las pulpas de madera dura o blanda, por lo que los parámetros de comparación son el propio procedimiento y la normativa TAPPI, de la cual se desconocen las características de los insumos empleados.

Explicación de las tendencias observadas con análisis de transferencia de masa

Una vez finalizado el análisis estadístico, se determinó la transferencia de masa entre las partículas de pulpa de madera blanda y dura, y cada solvente. Para este análisis se consideró el experimento como un lecho fijo (empacado) ya que está conformado por el sólido de pulpa compacto, el cual es atravesado por un flujo de líquido. Se estudió en qué solvente era mayor la difusión de los extractivos de cada pulpa. Se consideró para los volúmenes molares que el soluto estaba compuesto por ácidos grasos, ya que son los compuestos extractivos que aparecen en mayor medida tanto en pulpa de madera blanda como dura (Cole, 2001). Se estimó el número de Reynolds y el de Schmidt, con lo cual fue posible obtener el número de Sherwood para hallar el coeficiente de transferencia de masa. Esto finalmente permitió resolver el balance de masa para determinar la concentración del soluto en el líquido para cada solvente y cada tipo de pulpa, resultados que se presentan en las Tablas 12 a 14.

Tabla 12. Números adimensionales

	Madera dura		Madera blanda	
	Acetona	E-B	Acetona	E-B
Re	24,27	15,65	48,54	31,30
Sc	126,15	300,05	126,16	300,05
Sh	12,58	12,40	22,83	22,52

El coeficiente de transferencia de masa entre la fase líquida y sólida (kLS) resultó mayor para la mezcla etanol-benceno que para la acetona, generando que la concentración de soluto extraída en el primer solvente sea mayor. Se observa que en ambos solventes el kLS es mayor para la pulpa de madera dura. El kLS depende del Sherwood, quien a su vez es función de la porosidad del lecho. Esta pulpa es más compacta que la de madera blanda, y le permite al lecho tener mayores espacios donde ocurrirá la transferencia entre soluto y solvente.

Los resultados de la Tabla 14 indican que la concentración del extractivo es mayor para el etanol-benceno en ambos tipos de pulpa. Esto puede explicarse ya que los ácidos grasos son compuestos con una parte polar y una no polar, que presentan mayor afinidad con la mezcla por sus características de no polaridad en el benceno y de polaridad en el etanol. Por ello, en la mezcla se incrementa la cantidad de extractivos que es capaz de retirar, por la mayor afinidad que poseen los mismos en este solvente. La acetona también es capaz de retirar extractivos porque no es un solvente fuertemente polar. En consecuencia, diversos componentes polares y no polares presentan cierto grado de solubilidad en ella cuando las débiles fuerzas atractivas formadas por las moléculas de soluto-solvente (siendo el soluto la pulpa y el solvente la acetona y el etanol-benceno), son capaces de romper los lazos débiles de la sustancia no polar.

Tabla 13. Coeficiente de difusión y de transferencia de masa para cada solvente

	Madera dura		Madera blanda	
	Acetona	E-B	Acetona	E-B
D_{AB} (m ² /s)	$2,52 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$	$2,52 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$
k_{LS} (m/s)	$6,62 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$6,01 \cdot 10^{-7}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$

Tabla 14. Concentración en el bulto para cada solvente y tipo de pulpa

	Madera dura		Madera blanda	
	Acetona	E-B	Acetona	E-B
C (kg/m ³)	0,25	0,75	0,27	0,50

Para considerar todos los aspectos implícitos en la sustitución del solvente actual por acetona, se debe incluir el aspecto económico. Para julio del 2015, los costos de la acetona son seis veces inferiores a los del benceno, siendo este el

compuesto que se utiliza en mayor proporción en la mezcla etanol-benceno. Por tanto, en términos económicos, es altamente beneficioso para la empresa hacer la sustitución.

CONCLUSIONES

Se determinó que implementar acetona es factible al considerar seguridad industrial, variabilidad dentro de los límites de control y costos. Se verifica el desempeño del cumplimiento de la norma TAPPI utilizando el solvente acetona con la pulpa de madera blanda. Se obtuvo que el promedio del porcentaje de extractivos en la pulpa de madera blanda y dura fue entre 0,2 a 0,4%. El análisis de transferencia de masa concuerda con los resultados experimentales, donde se encontró que el %E en ambas pulpas era mayor en la mezcla etanol-benceno a diferencia de los resultados de la TAPPI, de la cual se desconocen las características de los insumos empleados.

REFERENCIAS

- BROWNING, B. (1967). *The chemistry of Wood*. Robert E. Krieger. Publishing Company. Malabar. Florida
- COLE, B. (2001), *Extractive component of woods*. University of Maine. USA.
- EUROPEAN PAPER & PACKAGING INDUSTRIES (2016). <http://www.paperonline.org/paper-making/paper-production/pulping/pulping-properties-of-hardwoods-and-softwood>
- FOUST, A. (2006). *Principios de Operaciones Unitarias*. (2da. Edición). México. Compañía Editorial Continental. P. 163.
- G. A. SMOOK, (1990). *Manual para técnicos de industria y papel*. Pp. 6-8.
- MARZOCCHI, V; ZANUTTINI, M; TALEB. MA. (2005). Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/19556/Documento_completo_.pdf?sequence=1 Interface. 141 (1): 262–274.
- MELLENDEZ, J. & GUTIERREZ, B. (2004). *Guía para el Laboratorio de Fenómenos de Transporte I*, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar, Valle de Sartenejas.
- MONTEIRO, P. (2010). *The structure and properties of wood*. <http://www.ce.berkeley.edu/~paulmont/CE60New/wood.pdf>
- MOSQUERA, D. (2012). Estandarización de un método para la cuantificación de pesticidas organoclorados y organofosforados en suelos por cromatografía de gases con detectores fid y ecd. Pereira, Colombia.
- NUÑEZ, C. (2008). Extracciones con equipo Soxhlet. <http://www.cenunez.com.ar/archivos/39-extraccinconequipo Soxhlet.pdf>
- OPHARDT, C. (2003). Solubility of non-polar solvents. <http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/173solubleonp.html>
- PEARSON, A. (1983). *Toward a unified theory of refining*. International Mechanical Pulping Conference. p. 131-138.
- PEÑAL, V; AGUILERA, A. (2003). Introducción a la fabricación de pulpa de papel, Cenpapel, Colombia, 1, 25-234.
- REVILLA, E. (2008). *Pasta mecánica, pasteado de alto rendimiento*, Laboratorios de Celulosa y Papel. INIA-CIFOR. II Curso internacional en tecnología de productos forestales, módulo de celulosa y papel. Madrid
- SKOOG, D.; JAMES, F., (2001). Principios de Análisis Instrumental, 5ta edición, Mc Graw Hill, apéndice 1.
- TAPPI (2007). *Solvent extractives of Wood and pulp*.
- UNIVERSIDAD DE CHILE (2012). Two-Dimensional Menisci in Nonaxisymmetric Capillaries. J. Colloid Interface Sci. 148 (2): 284-287.
- WILEY, J. (2000). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Mass transfer.

