

# Evaluación de pulpas al sulfito alcalino con presencia de antraquinona y metanol

Evaluation of sulphite alkaline pulps with anthraquinone and methanol

ALDO ROLLERI, MARCO TORRES

Instituto de Tecnología de Productos Forestales, Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Valdivia, Chile.

## SUMMARY

The objective of the study was to compare the different sulphite alkaline pulp processes (AS, ASA, ASAM) and to evaluate their physical and mechanical properties.

The pulp obtained at kappa range 30-40 was evaluated, after submitting it to a beating process. The properties studied were tear index, burst index, traction index and sheet density. The results confirm the reducing power of anthraquinone which helps deslignification and which together with methanol reduce cooking time.

Pulp obtained through the sulphite alkaline processes (ASA, ASAM) and Kraft from timber of *Pinus radiata* (D. Don) meet the manufacturing requirements of printing paper and newspaper.

*Key words:* sulphite process, methanol, anthraquinone.

## RESUMEN

El objetivo general del estudio fue comparar las diferentes pulpas obtenidas mediante procesos al sulfito alcalino (AS), sulfito alcalino antraquinona (ASA), sulfito alcalino antraquinona metanol (ASM), evaluando las propiedades físico-mecánicas de las pastas.

Se evaluaron la propiedades físico-mecánicas de las pulpas crudas que tuvieran un índice de lignina residual cercano a un kappa 30, someténdolas a un proceso de batido. Estas propiedades fueron índice de tracción, índice de explosión, índice de rasgado y densidad de la hoja.

Los resultados del estudio permitieron confirmar el poder reductor de la antraquinona, favoreciendo la deslignificación y la capacidad del metanol de actuar como solvente de la lignina degradada. El sinergismo resultante de estos dos componentes ayudó a disminuir los tiempos de cocción.

Del estudio se concluye que las pulpas obtenidas mediante los tratamientos al sulfito alcalino (AS, ASA, ASAM) y el testigo al sulfato o (Kraft) en madera de *Pinus radiata* (D. Don) cumplen sin problemas las exigencias de fabricación de papel periódico.

*Palabras claves:* procesos al sulfito, metanol, antraquinona.

## INTRODUCCION

A comienzo de la década de los 60 gran parte de la industria de la celulosa es dominada por el proceso al sulfato o Kraft, el que tiene la ventaja de usar un amplio rango de especies, con los cuales se producen pulpas de buenas características. Sin embargo, el método Kraft presenta como desventajas el requerir de costos de instalación muy altos, principalmente por la necesidad de tener un

sistema de recuperación de reactivos y planta de blanqueo.

Durante la misma década (1960-1969) se reconoce la necesidad de proteger el medio ambiente; bajo las condiciones anteriores los procesos de obtención de pulpas al sulfito alcalino toman una importancia creciente.

Ingruber (1960) citado por Kettunen, Virkola e Yrjala (1979) presentan los métodos al sulfito como reemplazantes del Kraft.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar las propiedades de resistencia físico-mecánicas de hojas confeccionadas con las pulpas al sulfito alcalino (AS), sulfito alcalino antraquinona (ASA), sulfito alcalino antraquinona metanol (ASAM) y sulfito alcalino antraquinona metanol (ASAM) que hayan alcanzado un kappa 30.

## MATERIAL Y METODOS

Se utilizaron pulpas crudas de los procesos sulfito alcalino (AS), sulfito alcalino antraquinona (ASA), sulfito alcalino antraquinona metanol (ASAM) como testigo pulpa cruda obtenida por el proceso Kraft. Las pulpas seleccionadas poseían un número kappa cercano a 30 y se sometieron a un proceso de refinado utilizando una batidora Valley, a una consistencia de 1.57% de acuerdo al procedimiento dado por la norma Tappi T 200 om-85. Posteriormente se determinaron las propiedades físicas y de resistencia mecánica de la pulpa con la fabricación de papeles según lo prescrito por Tappi T 220 om-88.

Las propiedades físicas y de resistencia mecánica de las hojas de papel de 60 g/m<sup>2</sup> obtenidas de pulpas de *Pinus radiata* en cada uno de los procesos AS, ASA, ASAM y Kraft se controlaron según las siguientes normas:

Acondicionamiento:	Tappi T 402 om-88
Formación de hojas:	Tappi T 205 om-88
Densidad de hojas:	Tappi T 220 om-88
Longitud de ruptura:	Tappi T 494 om-88
Factor de explosión:	Tappi T 403 om-85
Factor de rasgado:	Tappi T 414 om-88
Peso base:	Tappi T 410 om-88
Espesor del papel:	Tappi T 411 om-88
Humedad del papel:	Tappi T 412 om-88

Los resultados del estudio se sometieron a un análisis estadístico con el objeto de evaluarlos y posteriormente discutirlos.

## RESULTADOS Y DISCUSION

*Contenido de lignina residual en las pulpas (kappa).* En la figura 1 se observa el índice kappa en función del factor H, este último término relaciona la temperatura máxima con los tiempos de cocción. Se puede ver que la adición de antraquinona en el proceso sulfito alcalino antraquinona

(ASA) aumenta el poder deslignificador del proceso al compararlo con un proceso al sulfito alcalino (AS). Se puede ver cómo disminuye el índice kappa de 76.4 a 57.0 para un mismo factor H 1582.

La aplicación de un segundo catalizador, metanol, origina el proceso sulfito alcalino antraquinona metanol (ASAM), lo que da origen a una nueva reducción del índice kappa, por ejemplo, a un factor H 1582 ASA presenta 57.0, en cambio ASAM presenta 43.3.

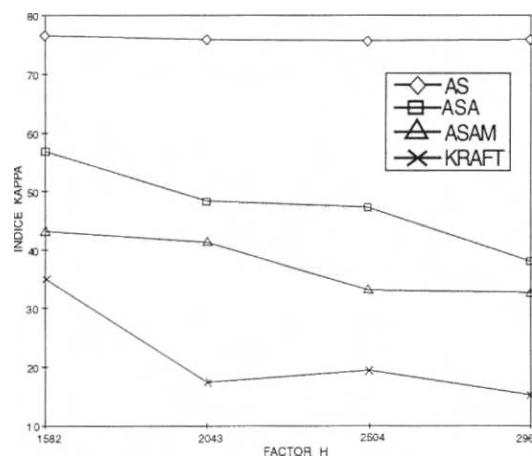


Figura 1. Valores de índice kappa para los procesos AS, ASA, ASAM y Kraft en madera de *Pinus radiata*. Kappa index values for the processes AS, ASA, ASAM and KRAFT in timber of *Pinus radiata*.

El metanol no tiene un poder de deslignificación alto, pero sí es un solvente de la lignina residual (Kordsachia, Wandinger y Patt 1993); sumado esto a los efectos de la antraquinona, se origina una disminución más bien selectiva de la lignina protegiendo los carbohidratos, sin perjudicar los rendimientos.

Los números kappa 30-35 pueden ser obtenidos con el mismo tiempo de cocción en ASAM y Kraft. Sin embargo los pulpajes ASAM requieren de temperaturas más altas, específicamente sobre 180° C (Zimmermann, Patt y Kordsachia 1991).

En el presente trabajo se alcanzaron los 170° C con muchos riesgos de accidente, ya que el digestor utilizado no está diseñado para trabajos sobre esta temperatura, donde la presión sube desmesuradamente por la acción del metanol.

En la figura 1 se observa que la pulpa obtenida con el proceso sulfito alcalino antraquinona metanol (ASAM) alcanza un kappa entre 30-35 a un factor H entre 2504 y 2965, mientras que con el proceso Kraft se requirió de un menor tiempo de cocción. Si se hubieran alcanzado los 180° C, el aumento de la temperatura máxima en 10° C hubiera duplicado la velocidad de reacción (Melo y Paz 1972). Con este aumento de la temperatura máxima ASAM tendería a alcanzar un kappa 30 a un factor H similar a los obtenidos por Kraft.

*Propiedades físico-mecánicas de las pulpas.* Las pulpas de *Pinus radiata* obtenidas mediante un proceso sulfito alcalino (AS) no fueron consideradas en este análisis por no poder ser batidas debido a que el ataque químico no fue lo suficientemente fuerte.

En tanto las pulpas obtenidas con los procesos sulfito alcalino antraquinona (ASA), sulfito alcalino antraquinona metanol (ASAM) y Kraft se sometieron a un proceso de batido en una pila Valley, con el objeto de evaluar sus propiedades físico-mecánicas.

Las pulpas a batir corresponden a aquellas que se acercaron más al rango kappa 30-40, siendo para ASA y ASAM las pulpas obtenidas a 180 minutos a temperatura máxima con un kappa de 37.95 y 32.57, respectivamente. En el proceso Kraft se logró un kappa 35 a 72 minutos a temperatura máxima.

La figura 2 muestra la variación del tiempo de refinado dependiendo del drenaje, expresado en °SR para los procesos ASA, ASAM y Kraft.

Se observa en la figura 2 una tendencia general que para obtener mayores valores de drenaje en los diferentes procesos son necesarios mayores tiempos de refinado.

Si se comparan los tres procesos a un °SR 35 podemos ver que ASAM produce la pasta más fácil de refinar con un tiempo de 60 minutos, aproximadamente 75 minutos en tiempo de refino para Kraft; por último ASA entrega las pastas más duras de refinar con un tiempo de 80 minutos.

A medida que aumenta la refinación la diferencia entre los procesos aumenta. Rodríguez (1968) atribuye la facilidad con que se refinan las pastas al contenido de lignina residual (kappa) presente en éstas, más la preservación de los carbohidratos que son fundamentales para el proceso de refinación.

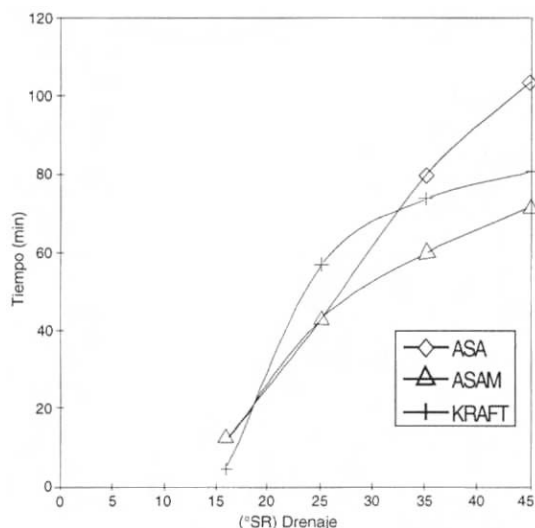


Figura 2. Relación entre el tiempo de refino y drenaje (°SR) para pulpas al sulfito (ASA, ASAM) y Kraft de *Pinus radiata* en el rango kappa 30-40.

Relation between time of refine and drainage (°SR) for sulphite pulps (ASA, ASAM) and Kraft in *Pinus radiata* in range kappa 30-40.

Esto es coincidente con lo presentado en la figura 2 donde ASAM es la más fácil de refinar con un contenido residual de lignina (kappa) de 32.5 y ASA la más difícil con un kappa de 37.9.

La figura 3 muestra la variación de la densidad al variar el drenaje expresado en °SR, para los tres procesos en comparación.

Se aprecia que un aumento en el drenaje de las pulpas al sulfito alcalino antraquinona (ASA), sulfito alcalino antraquinona metanol (ASAM) y Kraft viene acompañado de un aumento en la densidad del papel. Si se compara a °SR 35 los valores para ASA, ASAM y Kraft fluctúan entre 0.85 g/cm<sup>3</sup> y 0.90 g/cm<sup>3</sup>.

La densidad está dada por la relación gramaje/espesor, es decir, a medida que aumenta el espesor menor será el valor de densidad y viceversa. Al respecto existen diferencias entre los procesos, aun cuando todas las pulpas fueron sometidas a las mismas condiciones de formación de hojas. Lo anterior se puede explicar en parte por el rechazo presente en las pulpas clasificadas de las cuales se hicieron las hojas.

Las pulpas obtenidas con el proceso ASA presentaron un alto grado de rechazo. Estos haces de fibras aparecen en las hojas aumentando el espesor de ellas y de esta forma hacen disminuir los valores de densidad.

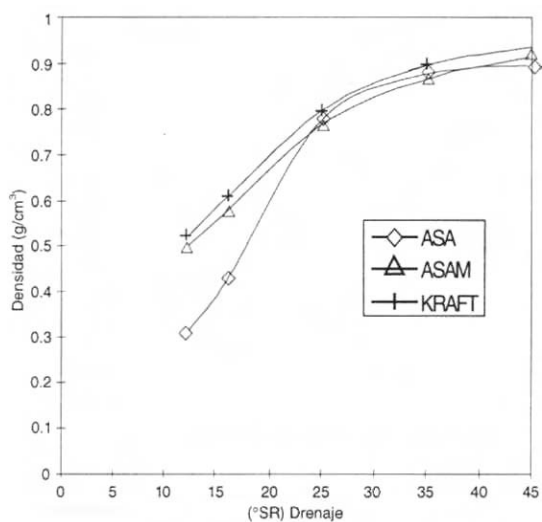


Figura 3. Relación entre la densidad del papel y drenaje ( $^{\circ}$ SR) para las pulpas al sulfito (ASA, ASAM) y Kraft de *Pinus radiata* en el rango kappa 30-40.

Relation between the density of paper and drainage ( $^{\circ}$ SR) for sulphite pulps (ASA, ASAM) and Kraft in *Pinus radiata* in range kappa 30-40.

Las pulpas obtenidas con el proceso ASAM también presentaron haces de fibras pero en menor cantidad, registrando una mayor densidad. Por último, las pulpas Kraft prácticamente no presentan rechazo con fibras bien disgregadas que al ser sometidas a un proceso de compactación durante la confección de las hojas registró el menor espesor. Lo anterior se puede visualizar en la figura 3, donde Kraft, en todos los  $^{\circ}$ SR considerados, presenta valores de densidad más altos que los procesos al sulfito.

La figura 4 muestra la variación de la resistencia a la tracción con el drenaje expresado en  $^{\circ}$ SR, para sulfito alcalino antraquinona (ASA), sulfito antraquinona metanol (ASAM) y Kraft; se observa cómo la resistencia a la tracción aumenta con el incremento de los valores de  $^{\circ}$ SR, alcanzando un punto máximo a los  $^{\circ}$ SR 45. La resistencia a la tracción aumenta sólo hasta cierto punto; a partir de un  $^{\circ}$ SR 45 las fibras son tan cortas que esta propiedad se mantiene constante.

Rodríguez (1968) determinó que la ganancia en resistencia debida a la fibrilación e hidratación queda neutralizada por un acortamiento de las fibras.

Al comparar a  $^{\circ}$ SR 35 se observa que hay diferencias entre los valores de tracción para las pul-

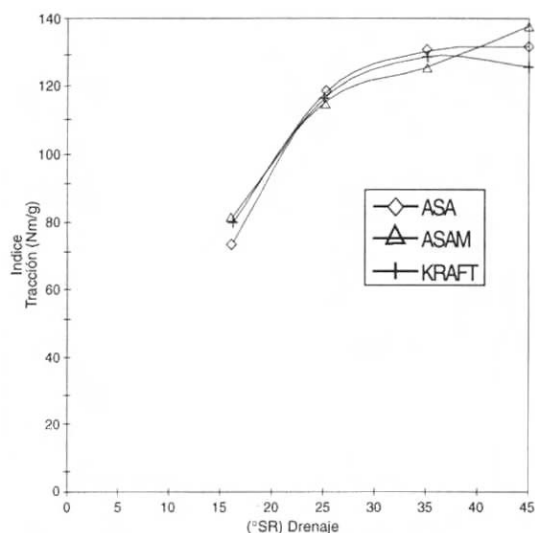


Figura 4. Relación entre el índice de tracción en las pulpas al sulfito (ASA, ASAM) y Kraft de *Pinus radiata* en el rango kappa 30-40.

Relation between traction resistance index in sulphite (ASA, ASAM) and Kraft pulps in *Pinus radiata* in range kappa 30-40.

pas; los pulpajes al sulfito ASA alcanzan valores de 129 Nm/g a  $^{\circ}$ SR 35, en cambio Kraft para un mismo  $^{\circ}$ SR sólo alcanza 124.5 Nm/g.

Estas diferencias se pueden explicar por el hecho de que los nuevos procesos al sulfito alcalinos (ASA, ASAM) son más selectivos en la reacción de degradación que los procesos al sulfato (Kraft), dando éstos una mayor protección a los carbohidratos. En el caso de ASAM, se le da una mayor protección a las hemicelulosas (Ingruber, Stradal y Histed 1982).

Las pastas cuyo contenido en hemicelulosas es bajo tienen más dificultades para refinarse, mientras que las que tienen mayor proporción de hemicelulosas se refinan rápidamente y producen un papel más resistente (Rodríguez 1968).

Además la fácil hidratación de la hemicelulosa, que tiene un marcado carácter hidrófilo, ofrece menor resistencia al refinado (Rodríguez 1968).

Zimmermann, Patt y Kordsachia (1991), al estudiar pulpas ASAM y Kraft de *Pseudotsuga menziessi* determinaron que las pastas producidas por ASAM registran una resistencia mayor a la tracción. Con un  $^{\circ}$ SR 35 se alcanzaron 100 Nm/g, en cambio, Kraft sólo 80 Nm/g. Estos autores concluyen que la inusual alta resistencia a la tracción es una característica general de ASAM y refleja la

buena selectividad del proceso de pulpaje que determina la permanencia de mayor cantidad de hemicelulosas en las pastas.

Se ha comprobado que pulpas al bisulfito con gran proporción de lignina son difíciles de refinar, a pesar de su contenido de hemicelulosas. Aparentemente la lignina protege estas poliosas impidiendo su hidratación (Rodríguez 1968).

Las diferencias en los valores para la resistencia a la tracción no alcanzan a ser significativas para un nivel de significancia del 5%, tanto en el análisis de varianza para cada una de las combinaciones posibles entre procesos como para el test de Duncan. Los análisis estadísticos registran una homogeneidad de los promedios de los tres procesos (ASA, ASAM, Kraft).

La figura 5 muestra la variación del índice de rasgado al variar el drenaje; a diferencia de las demás propiedades físico-mecánicas la resistencia al rasgado disminuye con el aumento del °SR. Esto se explica teniendo presente que esta resistencia depende de la longitud de las fibras y por acción del refino éstas se acortan (Rodríguez 1968).

Si se comparan los tres procesos a °SR 35 se observa que Kraft posee el mayor valor (10.1 Nm<sup>2</sup>/kg) y aunque disminuye con el aumento de °SR, siempre posee valores más altos que sulfito alcalino antraquinona (ASA) y sulfito alcalino antraquinona metanol (ASAM). Estas presentan valores de rasgado de 8.3 Nm<sup>2</sup>/kg y 7.5 Nm<sup>2</sup>/kg a °SR 35, respectivamente. La menor resistencia está determinada por las condiciones del ciclo de cocción; la mayor temperatura atenta sobre las cadenas de celulosa, lo que provoca una pérdida de resistencia al rasgado por pérdida del grado de polimerización de la celulosa.

Debe tenerse en cuenta que las pulpas al sulfito (para un rango kappa 30-40) fueron obtenidas a tiempos de temperatura máxima de 180 minutos, a diferencia de Kraft que sólo estuvo 72 minutos a temperatura máxima. Lo anterior estaría indicando que la fibra estuvo sometida durante un tiempo mayor al ataque de los reactivos químicos, debilitándose.

Zimmermann, Patt y Kordsachia (1991) encontraron para *Pseudotsuga menziesii* valores de rasgado a °SR 35 de 23.5 Nm<sup>2</sup>/kg para Kraft y 20 Nm<sup>2</sup>/kg para ASAM.

El análisis de varianza efectuado en el presente estudio determinó que en esta propiedad existen diferencias significativas entre los procesos al sulfito (ASA, ASAM) y Kraft. Esto es coincidente

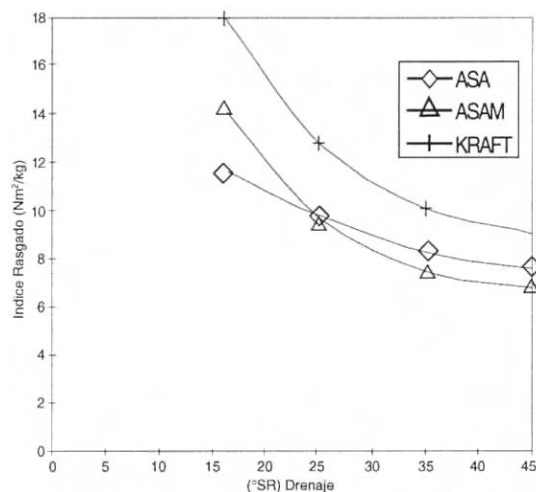


Figura 5. Relación entre índice de rasgado y drenaje °SR para las pulpas al sulfito (ASA, ASAM) y Kraft de *Pinus radiata* en el rango kappa 30-40.

Relation between tear resistance index and drainage °SR for sulphite pulps (ASA, ASAM) and Kraft in *Pinus radiata* in range kappa 30-40.

con lo presentado por la figura 5 donde se puede ver sólo una homogeneidad de los valores entre ASA y ASAM.

En la figura 6 se presenta la relación entre índice de explosión y el drenaje. Se aprecia una tendencia positiva en todos los procesos a medida que avanza el refino; las tendencias están bien definidas para los tres procesos desde los primeros valores de °SR. A un drenaje de °SR 35 se presenta una tendencia ascendente en los procesos ASA y ASAM pero Kraft comienza a estabilizarse.

El proceso ASAM presenta el mayor valor de explosión a °SR 35 con un valor de 10.5 mN/kg; resistencias inferiores se registran en Kraft con 9.8 mN/kg y ASA con 9.7 mN/kg.

El análisis de varianza al 5% para la propiedad de explosión es coincidente con la apreciación visual de la figura 6 y no se encontraron diferencias significativas entre ASA y Kraft.

Las tendencias similares de ASA y Kraft, de valores muy cercanos para un determinado factor de comparación, son coincidentes con los encontrados por Ingruber *et al.* (1982) en una mezcla de coníferas. Para esta mezcla a un kappa 90, ASA presentó una resistencia a la explosión de 5.6 mN/kg y Kraft 5.5 mN/kg (Ingruber *et al.* 1982).

Las pulpas obtenidas con el proceso ASAM

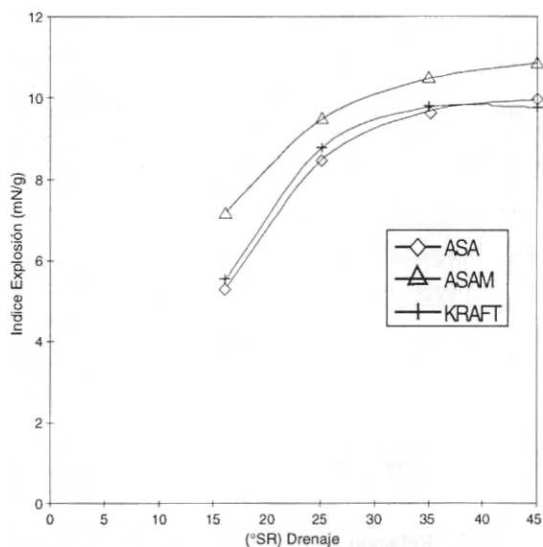


Figura 6. Relación entre resistencia a la explosión y drenaje °SR para las pulpas al sulfite (ASA, ASAM) y Kraft en *Pinus radiata* en el rango kappa 30-40. Relation between burst index and drainage SR for sulphite pulps (ASA, ASAM) and Kraft in *Pinus radiata* in range kappa 30-40.

presentan el mayor contenido de hemicelulosas, que al hidratarse mejora la resistencia de las fibras; esta fácil hidratación es debida al bajo kappa de ASAM. El proceso ASA también puede poseer un contenido de hemicelulosa alto; sin embargo, los valores de explosión son los más bajos. Esto se puede explicar ya que este proceso presentó el mayor valor kappa. Este alto contenido de lignina residual actúa como una pared protectora que no permite la hidratación de las hemicelulosas (Rodríguez 1968).

La figura 7 muestra el comportamiento del índice de rasgado frente al índice de tracción para cada uno de los procesos en comparación, para un rango kappa entre 30-40.

Se puede observar en la figura 7 que las pulpas obtenidas con el proceso ASA resultan atractivas para la fabricación de papeles, pues la menor pendiente presentada por este proceso permite que el índice de rasgado no sufra grandes variaciones ante un cambio en la resistencia a la tracción.

Kraft presenta una mayor pendiente, lo que significa que una ganancia en la resistencia a la tracción vendría acompañada por una fuerte baja en el rasgado. Algo similar se presenta en el caso de ASAM.

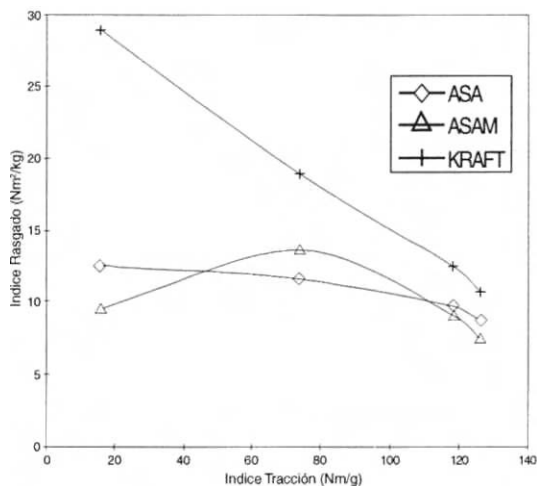


Figura 7. Relación entre el índice rasgado versus índices de tracción en los procesos ASA, ASAM y Kraft para un rango de índice kappa de 30-40. Relation between tear index and traction index in the processes ASA, ASAM and Kraft in range kappa 30-40.

A modo de ejemplo se puede citar el caso del papel de diario que necesita una resistencia mínima a la tracción que le permite el paso por las impresoras rotativas de alta velocidad. Con este ejemplo la longitud de ruptura referida es de 5 km en dirección longitudinal, que equivale a un índice de tracción de 49 Nm/g. Se exige además índice de rasgado de 0.39 Nm<sup>2</sup>/kg a 4.4 Nm<sup>2</sup>/kg (Melo *et al.* 1975).

Si se observa la figura 7 se puede apreciar que cualquiera de los tres procesos cumple con el mínimo exigido en resistencia a la tracción, con la diferencia de que al aumentar los valores de tracción en ASA no hay variaciones tan fuertes en el rasgado como en el proceso Kraft.

Para los papeles de impresión también se cumplen los requisitos mínimos con las pulpas obtenidas en el presente estudio. En el caso de ASA para una longitud de ruptura de 5 km o equivalente a 50 Nm/g de índice de tracción se lee un valor de índice de rasgado de 12.6 Nm<sup>2</sup>/kg que supera ampliamente lo propuesto en la literatura. ASAM, para un rasgado de 9.0 Nm<sup>2</sup>/kg, presenta un índice de tracción de 100 Nm/g aproximadamente, lo que indicaría que también es factible hacer papel para impresión mediante este método.

Bajo la curva Kraft se encuentra el área más grande de posibles combinaciones de exigencia para un determinado papel, por lo que también sería apto para papeles de impresión.

En el caso del papel onda, Melo *et al.* (1975) obtuvieron valores de 9.8 Nm/g y 13.8 Nm<sup>2</sup>/kg en índice de rasgado. De la figura 7 se desprende que para un índice de tracción de 90 Nm/g ASA alcanzó un índice de rasgado de 12 Nm<sup>2</sup>/kg, ASAM 14 Nm<sup>2</sup>/kg y con el proceso Kraft se obtuvieron 16 Nm<sup>2</sup>/kg. Cumpliendo así ASA y Kraft con las exigencias del papel onda.

## CONCLUSIONES

A mayor contenido de lignina residual, las pulpas en comparación se hicieron más difíciles de refinar, primero ASAM con un tiempo de 60 minutos, seguida por el proceso Kraft con 75 minutos aproximadamente y ASA resultó ser la pasta más dura de refinar.

El mayor número de haces de fibras residuales en los procesos al sulfito (ASA y ASAM) disminuye los valores de densidad de las hojas; en cambio, Kraft con menos rechazo remanente obtuvo los valores más altos de densidad.

A un °SR 35 el proceso al sulfito alcalino (ASA) presenta valores de resistencia a la tracción mayores que Kraft.

El proceso ASAM superó en resistencia a la tracción y explosión a Kraft, comparados a un °SR 30, pero en rasgado el comportamiento de los procesos se invirtió.

Los procesos al sulfito alcalino (ASA, ASAM) y al sulfato Kraft en madera de *Pinus radiata* cum-

plen las exigencias de fabricación de papel periódico y de impresión.

De los procesos al sulfito sólo ASAM pudo cumplir las exigencias para la fabricación de papel onda.

## BIBLIOGRAFIA

- INGRUBER, O.V., M. STRADAL, J.A. HISTED. 1982. "Alkaline Sulphite-Anthraquinone Pulping of Eastern Canadian Woods", *Pulp and Paper Canada* 83 (12): 79-88.
- KETTUNEN, J., N.E. VIRKOLA, I. YRJALA. 1979. "The effect of Anthraquinone on Neutral Sulphite and Alkaline Sulphite Cooking of Pine", *Paperi ja Puu*. 11: 685-694.
- KORDSACHIA, O., B. WANDINGENN, R. PATT. 1993. "ASAM Pulping and Chlorine Free Bleaching of *Eucalyptus*", *Química & Industria*. Marzo, N° 1: 31-42.
- MELO, R., J. PAZ. 1972. Procesos semiquímicos de pulpage. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Proyecto Multinacional sobre Pulpa y Papel. Universidad de Concepción, Laboratorio de Productos Forestales, Instituto de Investigación Tecnológica, Escuela de Ingeniería, 1972, 2 v.
- MELO, R., C. MURCIA, H. PACHECO. 1975. Pulpa semiquímica a partir de madera. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Proyecto Multinacional sobre Pulpa y Papel. Universidad de Concepción, Laboratorio de Productos Forestales, Instituto de Investigación Tecnológica, Escuela de Ingeniería, 1975, 4 v.
- MELO, R., A. SOLIS, M. ROJAS, A. BARRIGA, J. PAZ, V. CARRASCO, V. RIVERA. 1979. Evaluación de recursos fibrosos en la subregión Andina. Parte II, "Los eucaliptos en Chile". Concepción, Universidad de Concepción, Laboratorio de Productos Forestales, pp. 55-58.
- RODRIGUEZ, J. 1968. *Los controles en la fabricación del papel*. Alcoy, España, Editorial Marfil. 359 pp.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. 1989. *Tappi Test Methods*. Volume one-two.
- ZIMMERMANN, M., R. PATT, O. KORDSACHIA. 1991. "Asam pulping of Douglas fir followed by a chlorine-free bleaching sequence", *Tappi Journal*, 74 (11): 129-134.