

Impregnação de madeiras de eucalipto e pinho em processos de polpação alcalina, efeitos da pré-vaporização e da impregnação pressurizada

Impregnation of eucalyptus and pine wood in alkaline pulping processes. Effects of steaming and pressurized impregnation

Autores: Inalbon M. C.¹, M. Zanuttini¹, V. Marzocchi¹, M. Citroni¹, C. Pieck²

Palavras-chave: Impregnação, pré-vaporização, *Eucalyptus grandis*, *Pinus elliottii*, polpação kraft, desacetilação, absorção de líquido, inchação alcalina.

RESUMO

É analisado o modelo de impregnação alcalina de madeiras de eucalipto e de pinho nas condições da polpação industrial, ou seja, pré-vaporização e impregnação sob pressão. São analisadas diferenças entre as partes central e periférica da seção de um tronco de *Eucalyptus grandis* com 8 anos de idade e entre madeiras precoce e tardia de um *Pinus elliottii* com 25 anos de idade. Foram determinados experimentalmente os perfis do teor e da concentração de álcali, assim como os conteúdos de líquido e de grupos acetila na madeira. Os resultados demonstram que no interior da madeira se estabelece uma frente de impregnação que separa uma área interior intacta de uma área exterior inchada. A pré-vaporização introduz uma alta proporção de água. A madeira resulta quase saturada pelo líquido. No caso de madeira de pinho precoce, o conteúdo de água chega a alcançar

ABSTRACT

The pattern of alkaline impregnation of eucalyptus and pinewood under industrial conditions, i.e. presteaming and pressurized impregnation, is analyzed. Differences between the external and central zones in the log section for 8-year-old *Eucalyptus grandis* and between earlywood and latewood of 25-year-old *Pinus elliottii* wood are examined. Profiles of content and concentration of alkali as well as profiles of liquid content and acetyl group content are experimentally determined. Results show that an impregnation front is established inside wood, which separates an intact inner zone from an external swollen zone. After presteaming, an important amount of liquid enters the wood under the pressurized impregnation. Wood is almost saturated by liquid. Earlywood of pine reaches a liquid content of 2.5 g/g wood. It is suggested that, at the beginning of the impregnation, the liquid arrives at the core of a chip but the alkali does not. The described characteristics result useful to analyze effects of variables on the time that is needed for impregnation in an industrial process.

Keywords: Impregnation - presteaming - *Eucalyptus grandis* - *Pinus elliottii* - Kraft pulping - deacetylation - liquid uptake - alkaline swelling.

2,5 g de água/g de madeira. O álcali eleva um pouco mais esse teor. Sugere-se que no início da impregnação o líquido chegue ao núcleo do cavaco, mas não o álcali. A metodologia experimental e o modelo propostos resultam úteis para o estudo dos efeitos das variáveis do tempo necessário para a impregnação no processo industrial.

INTRODUÇÃO

A adequada penetração de líquidos e a difusão de químicos no interior do cavaco de madeira durante a impregnação são fatores fundamentais para a obtenção de eficiência ótima não somente em processos de polpação química, mas também nos processos quimimecânicos. A uniformi-

Referência: ¹ Instituto de Tecnologia Celulósica, FIQ - UNL, Santa Fé - Argentina

dade da impregnação determina a uniformidade do tratamento químico no primeiro estágio da polpação, sendo, portanto, determinante na uniformidade da polpa produzida. Para polpação kraft, Malkov *et al.* (2003) têm recentemente demonstrado que uma dispersão razoavelmente ampla do número kappa da polpa pode ser grandemente reduzida quando se aplica uma impregnação correta.

O fenômeno da impregnação alcalina é complexo, pois que implica remoção do ar, penetração no sentido longitudinal e também difusão em todas as direções. Além disso, a chegada do álcali e as reações químicas subsequentes causam inchaço localizada da madeira que modifica suas propriedades físicas em conformidade com o coeficiente de difusão do álcali.

Existe abundante evidência prática qualitativa de que cavacos tratados com álcali apresentam uma frente de impregnação que avança para o interior da madeira. Contudo, o mecanismo pode depender da madeira em questão e das condições do tratamento.

Em estudo anterior (Zanuttini *et al.*, 1999), foi demonstrado que a impregnação alcalina em ambas as direções transversais de madeira de folhosas pode ser considerada como um processo de difusão reativo. Isso foi demonstrado para madeiras de choupo (Zanuttini *et al.*, 2003a) e de eucalipto (Zanuttini *et al.*, 2003b) em temperaturas abaixo de 100°C. A reação principal é a desacetilação, sendo, portanto, esta a principal responsável pelo consumo de álcali. Durante a impregnação ocorre a formação de uma frente reativa que separa uma zona interna intacta de uma zona externa quimicamente reagida e inchada.

Em processos industriais são aplicadas a pré-vaporização e a impregnação pressurizada. Outros pesquisadores demonstraram que a pré-vaporização claramente conduz a uma melhor impregnação dos cavacos de madeira. Como explicação, tem sido afirmado que a pré-vaporização aquece rapidamente a madei-

dos cavacos é instrumento útil para a remoção do ar (Malkov *et al.*, 2002). Mais recentemente, tem sido demonstrado que uma boa vaporização não implica apreciável condensação de água no interior dos cavacos e mais tarde, quando o cavaco estiver coberto por líquido, a vaporização leva a uma alta absorção do líquido (Malkov *et al.*, 2002). Grande número de pesquisas relativas a impregnação ou polpação encontradas na literatura desconsidera o estágio da pré-vaporização, e isso faz que a relevância dos resultados seja um tanto indefinida.

Neste trabalho é analisado o modelo de impregnação alcalina pressurizada de madeiras pré-vaporizadas de eucalipto e de pinho. São utilizados perfis da concentração alcalina, do teor de álcali, dos conteúdos de líquido e de acetila para a discussão do fenômeno da impregnação.

EXPERIÊNCIA

Matéria-prima

As amostras de *Eucalyptus grandis* foram fornecidas pela Cenibra (Brasil) na forma de discos com aproximadamente 3,5 cm de espessura, retirados de troncos frescos. As zonas interna e externa foram definidas com base em diferenças de coloração.

Foram a seguir obtidos quatro cubos com aproximadamente 3,0 cm de lado de cada uma das seções, utilizando um serrote de marcenaria. A Figu-

ra 1 representa o esquema da seção do disco do tronco.

Na seqüência, os cubos foram preparados com micrótomo, de tal modo a serem obtidos planos paralelos de faces tangenciais. A secagem das amostras foi sempre evitada. As amostras foram armazenadas em freezer até sua utilização.

Foram obtidos cubos semelhantes de madeira seca ao ar de *Pinus elliptica* com 25 anos de idade.

Processamento

O tratamento foi feito em digestor Weverk e se constituiu dos seguintes estágios (Figura 2):

- Pré-aquecimento do licor até 110°C.
- Colocação das amostras sob a tampa do digestor.
- Aquecimento, purgação do ar e pré-vaporização das amostras (10 min, 105°C). Posição (1).
- Imersão no licor de impregnação (10 g de NaOH/L e 120°C) e pressurização até 0,6 MPa com nitrogênio. Posição (2).
- Estágio de impregnação com o digestor girando.
- Alívio da pressão do digestor com os cubos de madeira ainda submersos no licor. Posição (2).
- Abertura do digestor e imersão dos cubos em nitrogênio líquido por pelo menos duas horas. Depois disso, os cubos foram armazenados em freezer a -20°C.

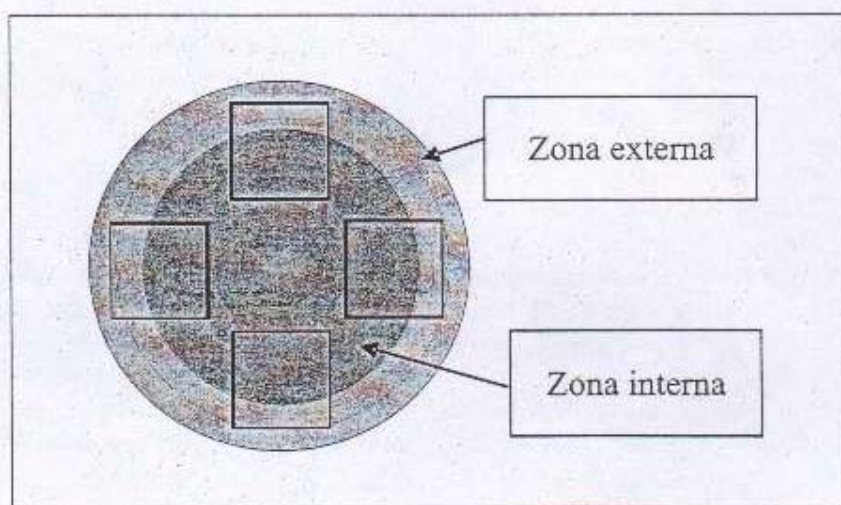


Figura 1. Esquema que demonstra o procedimento utilizado na obtenção dos cubos de madeira dos discos do tronco de eucalipto.

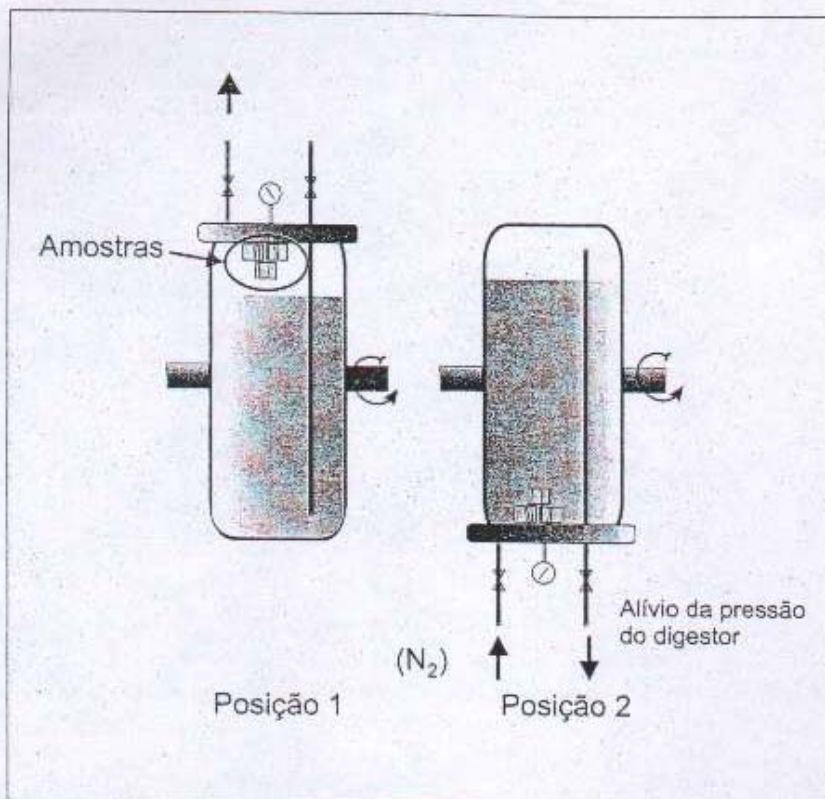


Figura 2. Posições do digestor Weverk durante a impregnação

Os cubos congelados foram laminados, por meio de micrótomo, para a remoção das camadas de madeira impregnada, com exceção das faces de interesse (radial ou tangencial). Uma dessas faces foi então cortada numa série de lâminas com 100 μm de espessura; em alguns casos, a espessura foi aumentada para 200 μm com vistas à obtenção de lâmina completa. As lâminas foram pesadas imediatamente, imersas em 20 mL de água contendo fenolftaleína e neutralizadas quantitativamente com HCl 0,005 mol/L para determinação da carga alcalina. A titulação foi feita em etapas mediante neutralização do álcali na água externa e permitindo que houvesse a difusão do álcali das lâminas, conforme indicado pela mudança de cor da fenolftaleína. As lâminas foram mais tarde secas ao ar. O peso seco de cada lâmina nos permitiu determinar o conteúdo de líquido da madeira tratada expresso como g de líquido/g de madeira seca em estufa e também calcular a carga de álcali como g de NaOH/g de madeira tratada seca em estufa.

cali como g de NaOH/L de líquido. O conteúdo de álcali das lâminas definiu a profundidade do avanço adotado para a laminação.

Para a madeira de eucalipto, os perfis das zonas externa ou interna

foram analisados separadamente. Para a madeira de pinho, a atenção voltou-se à madeira precoce ou tardia impregnada.

Determinação do conteúdo de grupos acetila por Cromatografia Gás-Líquido

O conteúdo de grupos acetila foi determinado por aplicação de método proposto por Solár *et al.* (1987), baseado na desacetilação em ácido oxálico e determinação por Cromatografia Gás-Líquido do ácido acético gerado pelo uso de ácido propiônico como padrão interno.

Lâminas com peso de aproximadamente 20 mg foram tratadas com 0,5 mL de licor de cozimento composto de ácido oxálico (50 g/L) e ácido propiônico (1 g/L) como padrão interno. A amostra foi processada em ampolas de vidro durante 50 minutos à temperatura de 152°C. O conteúdo de acetila foi calculado a partir das concentrações de ácido acético x 0,7 e expresso como g de acetila/g de madeira tratada. O teor de acetila encontrado na madeira original foi de 2,5% para o eucalipto e de 1,9% para o pinho.

Na cromatografia foi utilizada uma coluna fechada Chromosorb

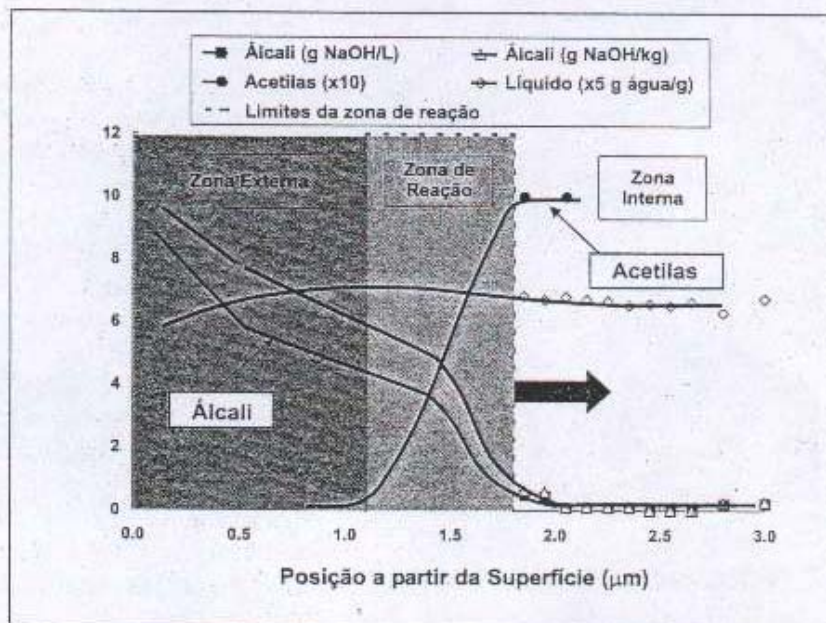


Figura 3. Perfis da impregnação por álcali de madeira de *Eucalyptus grandis* anteriormente pré-vaporizada a 105°C e impregnada com 10 g de NaOH/L a 0,6 MPa durante 30 min, em função da sua posição. São indicados: álcali, acetilas, teor de líquido e concentração de álcool.

102, 100-120 μm . A temperatura da coluna foi de 210°C.

RESULTADOS

Impregnação da madeira de eucalipto

A Figura 3 mostra os perfis obtidos da madeira seca ao ar de eucalipto impregnada correspondente à zona externa do tronco.

São mostrados os perfis do teor de álcali (g/kg de madeira seca), do teor relativo de acetila e da concentração de álcali (g/L de líquido), todos em função de sua posição relativamente à interface licor/madeira. O conteúdo de acetila é expresso como um valor relativo ao conteúdo original na madeira multiplicado por 10,0. É também representado o conteúdo de líquido (g/g de madeira seca) multiplicado por um fator de 5,0.

Os resultados mostrados na Figura 3 indicam que os perfis dos conteúdos de álcali e de acetila têm forte grau de inclinação. Pode ser definida uma zona de transição entre 1,1 mm e 1,8 mm. No diagrama, esses limites são indicados por linhas verticais tracejadas. Em frente a esta zona não há álcali, e o teor de acetila toma o nível correspondente ao da madeira não tratada. Detrás desta zona não há grupos acetila. Resulta claro que quase toda

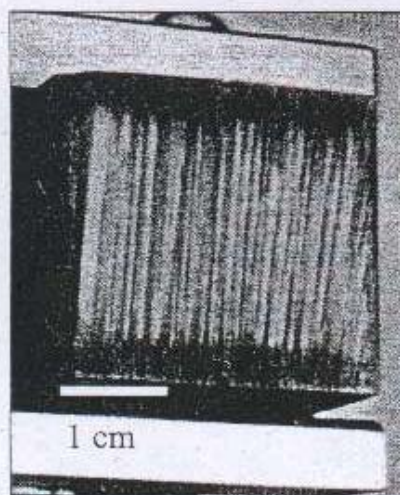


Figura 4. Fotografia da face tangencial de um cubo de madeira de eucalipto impregnado. A madeira impregnada desta face foi laminada para verificação da impregnação nas direções longitudinal e radial.

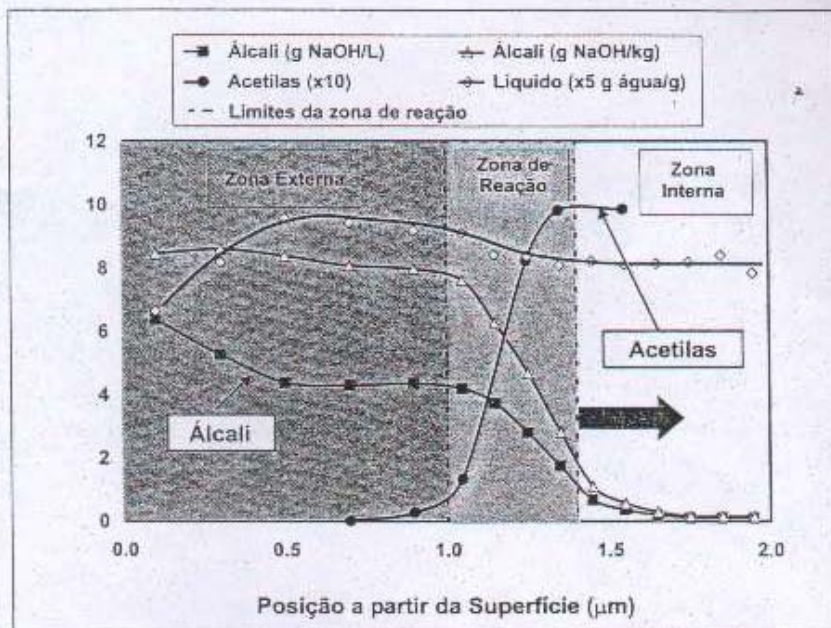


Figura 5. Perfis de álcali, acetila e teor de líquido obtidos de madeira fresca de eucalipto impregnada sob pressurização (120°C; 10 g NaOH/L; 0,6 MPa; 15 min)

a reação entre álcali e grupos acetila se processa nesta zona.

A concentração de álcali se reduz ao longo da zona externa, indicando a existência de certas restrições à sua difusão nesta área. A curva de redução da concentração de álcali tem ângulo claramente mais abrupto na zona de reação.

O perfil do teor de líquido mostra-se notavelmente plano, num nível de cerca de 1,3 g de líquido/g de madeira. Se for considerada a condição seca do material inicial, o conteúdo de líquido em frente à área de impregnação é de fato grande. A absorção de líquido neste sítio pode ser atribuída à penetração que ocorreu através dos vasos em decorrência da impregnação pressurizada após a vaporização. Deve-se notar que a chegada do álcali e a reação que ocorre na zona de impregnação não indicam ulterior absorção de líquido.

A Figura 4 mostra um cubo de madeira de eucalipto que foi submetido a impregnação pressurizada depois de vaporização, conforme o procedimento indicado anteriormente. O plano tangencial do cubo foi laminado até a remoção total da camada impregnada. O aumento de coloração que pode ser observado nos vá-

rios provavelmente significa que há presença de licor em seu interior. Áreas mais escuras na zona externa da face do plano do cubo indicam efetiva impregnação com álcali. Essas áreas têm espessura aproximada de 6,0 mm e 2,0 mm nas direções longitudinal e transversal da madeira, respectivamente.

Na Figura 5 são mostrados perfis obtidos de madeira fresca (nunca seca) de eucalipto impregnada durante 15 minutos. O modelo da impregnação, aqui, é semelhante àquele mostrado previamente.

A zona de reação pode ser considerada, aqui, como sendo entre 1,0 mm e 1,4 mm, o que é ligeiramente mais estreita que a zona anterior. Na zona exterior, combinam-se uma concentração de álcali de 4,0 a 6,0 g NaOH/L e um conteúdo de líquido de 1,6 a 1,8 g/g de madeira, dando origem a um teor de álcali de 8,0 g NaOH/g de madeira. A concentração de álcali vai se reduzindo da interface para a zona de reação.

Em frente à zona de impregnação de álcali, o teor de líquido é de 1,8 g/g de madeira, o que é claramente mais alto que o teor de líquido original (0,80 g/g de madeira). Por outro lado, o conteúdo de acetila mostra o mesmo nível existente na madeira original.

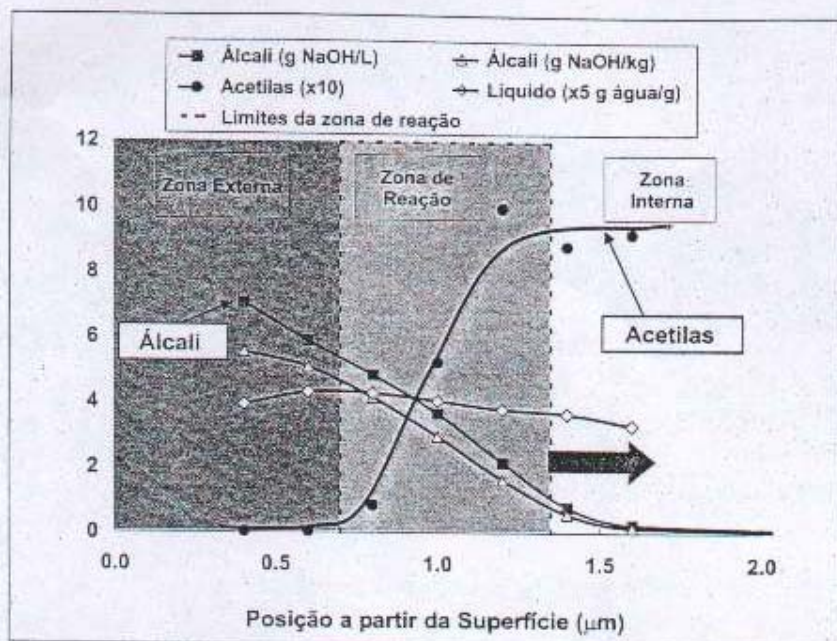


Figura 6. Perfis da impregnação de madeira tardia seca de *Pinus elliottii* pré-vaporizada a 105°C e impregnada com 10 g de NaOH/L a 0,6 MPa durante 15 min.

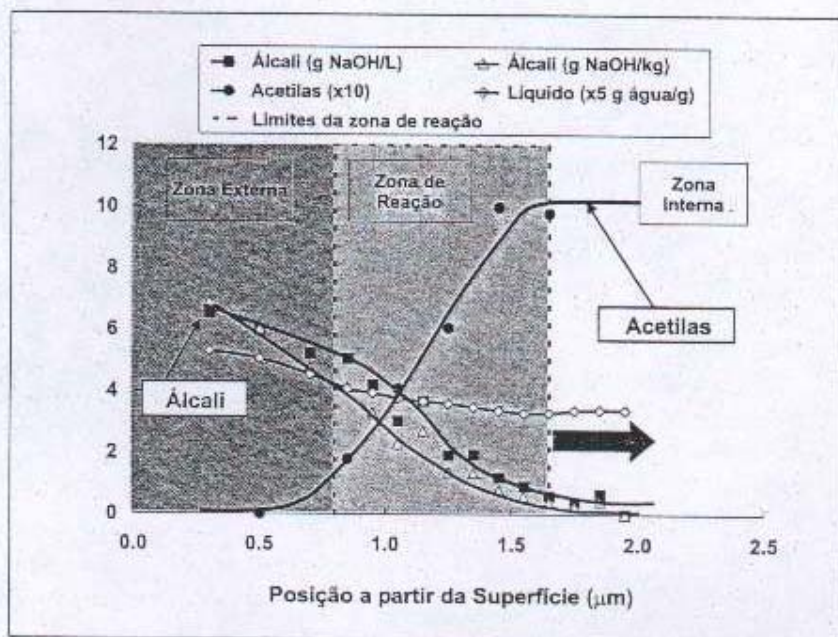


Figura 7. Perfis da impregnação de madeira tardia seca de *Pinus elliottii* pré-vaporizada a 105°C e impregnada com 10 g de NaOH/L a 0,6 MPa durante 15 min.

Impregnação de madeira de pinho

As Figuras 6 e 7 mostram perfis obtidos de madeira de pinho. A impregnação produz um perfil que é semelhante àquele encontrado na madeira de eucalipto. Aqui, a zona de reação pode ser considerada como entre 700 μm e 1.300 μm. A concentração de álcali mostra diminuição

ao longo da zona de reação, e que in-

dica a existência de certo nível de restrições à difusão. O teor de líquido mostra pequena variação, indicando que a chegada do álcali não aumenta o teor de líquido já existente no núcleo da madeira.

Na Figura 7, a zona de reação pode ser considerada entre 800 μm e

também mostra queda ao longo da zona externa.

DISCUSSÃO

Tem sido demonstrado que a pré-vaporização, a subsequente imersão em água e a pressurização aumentam grandemente o conteúdo de líquido nos cavacos (Malkov *et al.*, 2002). Nossos resultados permitem analisar o que ocorre quando é utilizado licor alcalino para a impregnação. Em nossas análises não foram encontradas evidências de reação em frente à zona de impregnação, significando que álcali vindo no líquido que enche os vasos ou os lumens dos traqueídeos no início da impregnação não alcança a parte interior dos cavacos. É de supor que o álcali deste licor é consumido por neutralização ou desacetilação logo após ter penetrado nos cavacos. Isso é mais fácil de se constatar quando a madeira de partida é fresca, e por isso menos licor é introduzido neste primeiro estágio da impregnação. O esquema deste mecanismo é mostrado na Figura 8.

É óbvio que este líquido nos vazios melhora a difusão do álcali. Não obstante, ao menos para a madeira de folhosas, a impregnação por álcali através do grão acontece por difusão através das paredes das células (STONE, 1957). Pode-se afirmar, portanto, que o mencionado líquido apenas propicia alguma contribuição ao avanço da frente da reação, o qual, de qualquer modo, acontece na fase sólida.

O nível do conteúdo de líquido alcançado na parte interna da madeira depois da impregnação é relativamente alto, conforme mostrado na Tabela 1. Foram encontradas diferenças em teor de líquido entre as partes externa e central do tronco de madeira de eucalipto, e especialmente entre madeiras precoce e tardia de pinho.

CONCLUSÕES

A pré-vaporização seguida de impregnação pressurizada tem aumentado grandemente o teor de líquido da madeira. Esses resultados estão

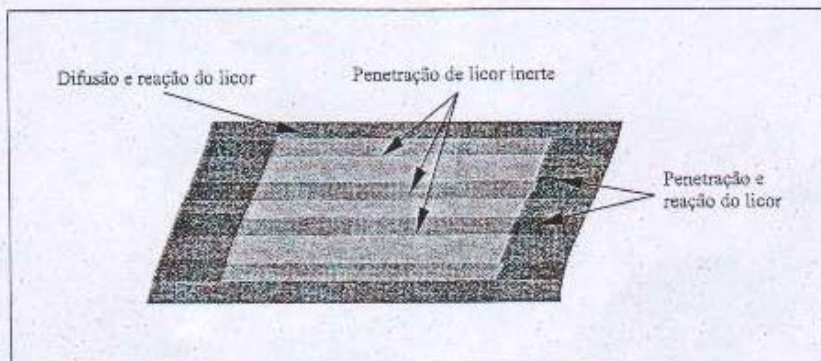


Figura 8. Esquema de um cavaco durante impregnação pressurizada conforme o mecanismo proposto. Assume-se que o primeiro líquido a entrar rapidamente nos vasos é quimicamente exaurido durante seu percurso no sentido do núcleo do cavaco.

Madeira	<i>Eucalyptus grandis</i>		<i>Pinus elliotii</i>	
	Zona externa	Zona Interna	Madeira precoce	Madeira tardia
Conteúdo de líquido (g/g madeira)	1,3	0,75	2,5	0,7

Tabela 1. Teor de líquido no interior da madeira

em conformidade com conclusões alcançadas por outros pesquisadores. Temos constatado que esse teor de líquido chega a valores que não são depois significativamente excedidos durante a impregnação alcalina. Resulta claro que o ar é removido em grande parte pela pré-vaporização. No caso da madeira de pinho, foi encontrada forte diferença em absorção de líquido entre a madeira precoce e a madeira tardia. Essa diferença foi de 2,5 e 0,7-0,8 g de líquido/g de madeira, respectivamente.

O fenômeno da impregnação alcalina de eucalipto e de pinho em condições industriais, ou seja, pré-vaporização e impregnação pressurizada, segue o modelo geral que temos encontrado em madeiras de folhosas e condições mais brandas. Resulta que se estabelece uma frente de reação que se move para o interior da madeira e separa uma zona interna intata de uma zona externa reagida e inchada.

Para as madeiras de eucalipto e

tem claras restrições à difusão na zona externa impregnada, o que é demonstrado por queda de concentração verificada entre a interface e a zona de reação.

Não obstante diferenças de configuração, quando são consideradas determinadas condições e uma madeira específica, a frente de impregnação pode ser sempre definida com clareza. Se forem considerados tempos diferentes, o movimento da impregnação pode ser determinado. Para um dado tempo de operação, a fração de madeira que é realmente impregnada e que depende da distribuição da espessura dos cavacos pode ser prevista.

AGRADECIMENTOS

O apoio financeiro foi proporcionado por ANPCyT (Projeto 1406962, BID1201 OC-AR) e UNL através do programa CAIO+D 2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MALKOV S., TIKKA P., GUSTA-

RINEN T. "Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Part. 5: Improving uniformity of kraft displacement batch pulping". Paperi ja Puu, 85(4) p. 215-220. 2002.

MALKOV S., KUZMIN V.A., BALTAKHINOV V.P., TIKKA P. "Efficiency of chip presteaming - result of heating and air escape processes". Nordic Pulp Paper Research Journal, in press, Issue 4 of 2002. In: "Studies on liquid penetration into softwood chips - Experimental. Models and applications". Thesis for the degree of doctor of Science Technology, Helsinki, Finland, 22nd of November, 2002.

MALKOV S., KUZMIN V. A., BALTAKHINOV V. P., TIKKA P. "Modelling the Process of Water Penetration into Softwood Chip". Journal of Pulp and Paper Science. 29(4) p. 137-143, April 2003.

SOLÁR R., KACIK F., MELCER Y. "Simple Semimicro Method for the Determination of O-acetyl Groups in Wood and Related Materials". Nordic Pulp Paper Research Journal. 2(4): 139-141. 1987.

STONE J. E. "The effective capillary cross-sectional area of wood as a function of pH". Tappi J. 40(7): 539-541 (1957)

ZANUTTINI M., MARZOCCHI V., CITRONI M. "Alkaline Treatment of Poplar Wood". Holz als Rohund Werkstoff (Alemania) 57, p. 185-190, (1999).

ZANUTTINI, M., MARZOCCHI, V. CITRONI, M., MOCCHIUTTI P. "Alkali Impregnation of Hardwoods. Part I. Moderate Treatment of Poplar Wood". Journal of Pulp and Paper Science 29(9): 313-317 (2003)

ZANUTTINI M., MARZOCCHI, V., (b) "Alkaline Chemimechanical Pulp from Poplar Relationship between Chemical State, Swelling and Properties" Holzforschung 57 (5) 2003.