

MECANISMO DE IMPREGNAÇÃO ALCALINA DOS CAVACOS DE *EUCALYPTUS* SPP.

Marcelo M. Costa, Celulose Nipo-Brasileira S.A , marcelo.moreira@cenibra.com.br
José Lívio Gomide Universidade Federal de Viçosa, jlgomide@ufv.br
Miguel Zanuttini, Universidad Nacional del Litoral, mzanutti@fiquis.unl.edu.ar
Everton Souza, Celulose Nipo-Brasileira S.A, everton.souza@cenibra.com.br
Manoel Brum Neto, Celulose Nipo-Brasileira S.A, m.brum@cenibra.com.br

RESUMO

A impregnação dos cavacos pelo licor de polpação kraft, é um fenômeno que exerce forte influência na fase inicial do processo. O conhecimento detalhado deste fenômeno é fundamental para iniciar da melhor maneira possível o processo de deslignificação da madeira. O presente trabalho visou avaliar o efeito das principais variáveis da etapa de neutralização/impregnação para os cavacos de *Eucalyptus* spp. Os testes foram realizados em digestor rotativo com células de 500 ml. A relação licor madeira utilizado foi de 4:1 e a sulfidez de 25%. As variáveis avaliadas neste estudo, em três diferentes níveis foram: (1) densidade básica (DB : 430 / 490 / 550 kg/m³), (2) álcali efetivo (AE: 5 / 9 / 13%), (3) tempo (t: 30 / 60 / 90 min) e (4) temperatura (T: 90 / 110 / 130°C). Foram utilizados para os testes de impregnação cavacos com espessura fixa de 5 mm. Após a etapa de impregnação os cavacos foram cortados em 5 camadas (A/B/C/D/E) de 1 mm cada. A evolução do conteúdo dos íons Na⁺ e HO⁻ no interior do cavaco, foi mensurado por análises de fotometria de emissão e titulometria, respetivamente. Os valores da parte mais interna do cavaco (camada "C"), que determinam uma impregnação otimizada, foram analisados matematicamente. Através destes resultados foi proposto um modelo de regressão não linear ($Y = -1,83210 + 0,482269 \times t^{0,108726} \times T^{-0,40301} \times 0,592 \times AE^{0,686268} \times 0,816 \times DB^{-0,332964} + \epsilon$) que descreve o efeito das variáveis independentes avaliadas no conteúdo de hidróxido de sódio impregnado nos cavacos. Através da matriz de correlação foi evidenciado que o conteúdo de hidróxido de sódio no interior dos cavacos é fortemente influenciado pelo teor de álcali efetivo, enquanto a densidade básica da madeira apresenta uma menor influência.

Palavras Chaves: Polpação kraft, Impregnação alcalina, madeira *Eucalyptus* spp, densidade básica, modelo matemático.

ALKALINE IMPREGNATION MECHANISM IN EUCALYPTUS CHIPS

ABSTRACT

Chips impregnation by alkaline kraft liquor is an important phenomena, which act significantly in the initial pulping process. The detailed knowledge about this phenomena is fundamental to begin as well as possible the wood delignification. The present work evaluates the effect of the main variables neutralization/impregnation step in the *Eucalyptus* chips. The tests were conducted in rotating digester with 500 mL cells. The relation between liquor and wood was 4:1 and sulphidity was 25%. The variables listed in this test were: (1) Wood density (DB: 430 / 490 / 550 kg/m³), (2) effective alkaline (EA: 5 / 9 / 13%), (3) time (t: 30 / 60 / 90 min) and (4) temperature (T: 90 / 110 / 130°C). The wood chips utilized were only 5 mm thick. After the impregnation step, chips were sliced in 5 layers (A/B/C/D/E) with 1 mm each of thickness. The evolution of Na⁺ and HO⁻ contents in the chip layers were measured by emission photometry and acid - base titration, respectively. The C layers results, that show the optimized impregnation, were analyzed mathematically. A non linear model was developed ($Y = -1,83210 + 0,482269 \times t^{0,108726} \times T^{-0,40301} \times 0,592 \times AE^{0,686268} \times 0,816 \times DB^{-0,332964} + \epsilon$) which describes the effects of independent variables in the sodium hydroxide content impregnated within the chips. The correlation matrix shows that the sodium hydroxide content within the chips is strongly influenced by de effective alkaline charge. On the other hand, wood density shows lower influence.

Key words: Kraft pulping, alkaline impregnation, mathematical model, wood density, *Eucalyptus* wood.

1. INTRODUÇÃO

Na etapa de polpação kraft dos cavacos busca-se, basicamente a separação da organização compacta da madeira a individualização das fibras. Essa separação se dá pela dissolução da lamela média que é composta de lignina, em sua maior parte. Desta forma, a impregnação que é a primeira etapa do processo de polpação possibilita o transporte dos agentes químicos pelas paredes das fibras até o local de reação, a lamela média. Assim uma perfeita distribuição dos agentes químicos no interior dos cavacos se faz necessário para uma eficiente dissolução da lamela média. Os principais fatores que influenciam a impregnação e distribuição dos químicos são relativamente conhecidos e parcialmente entendidos.

No entanto, tais conhecimentos ainda não foram suficientes para esclarecer as muitas hipóteses que surgem a partir de novos estudos sobre a impregnação dos cavacos^[1]. A impregnação dos cavacos tem grande importância na polpação já que é um fenômeno que exerce influencia direta na fase inicial do processo. Portanto, o conhecimento detalhado deste fenômeno é fundamental para iniciar da melhor maneira possível o processo de deslignificação da madeira.

A madeira de Eucalipto constitui-se atualmente na mais importante fonte de fibras para a indústria de celulose e papel Brasileira. Os estudos buscando processos mais seletivos, que proporcione maior rendimento e menor custo operacional são constantes. Espera-se também que uma boa impregnação leve a uma deslignificação mais homogênea, conseqüentemente, uma polpa com melhor branqueabilidade^[2].

Desde o começo do século passado, existe um consenso entre os pesquisadores que a etapa inicial de polpação alcalina além de apresentar reações rápidas é uma das fases mais importantes desta etapa do processo. Atualmente, a cinética da polpação Kraft tem sido dividida nas seguintes partes: (1) Transporte de íons do licor de cozimento para a superfície do cavaco; (2) Difusão dos íons para o interior do cavaco; (3) Reações químicas entre os íons e os componentes da madeira; (4) Difusão dos produtos das reações para o exterior do cavaco; (5) Transporte dos produtos de reação para o licor de cozimento^[3]. A impregnação dos cavacos compreende a 1ª e a 2ª parte da fase inicial da polpação. Esta por sua vez, consiste na penetração do licor nos vazios dos cavacos sobre a influencia de um gradiente de pressão hidrostática e na difusão ou movimento dos íons ou outro soluto para o interior dos cavacos sob um gradiente de concentração^[4].

A impregnação alcalina nas condições usuais de polpação kraft tem sido estudada inteiramente como um problema difusivo^[5, 6] porém tal fenômeno é mais complexo. Além das reações químicas de neutralização/deacetilação da madeira deve-se considerar o ar no interior dos cavacos que deve ser eliminado totalmente. Para madeira de eucalipto e álamo, tem sido mostrado que a impregnação alcalina estabelece uma frente de impregnação que avança no sentido do interior do cavaco (Figura 1). Tal frente separa claramente uma zona mais ao interior, intacta sem contato com o álcali e outra zona exterior, impregnada e deacetilada^[1, 7].

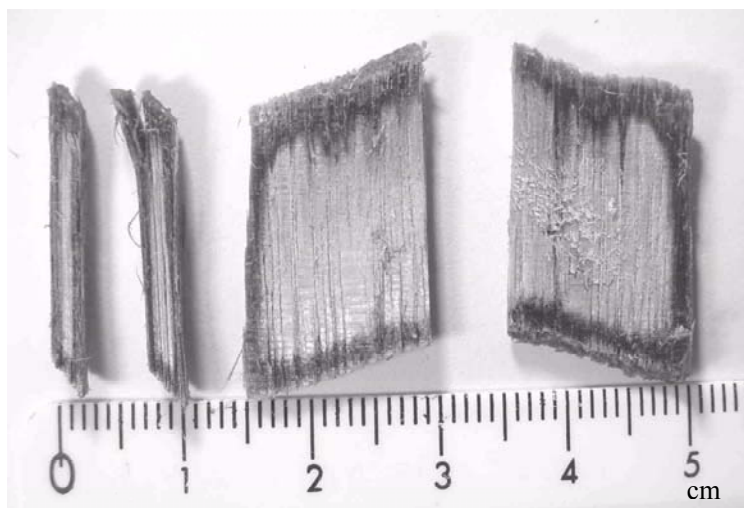


Figura 1 - Foto de cortes de cavacos de *Eucalyptus grandis* tratados com 10 g NaOH /L a 110 °C e 20 minutos mostrando a zonas de impregnação: uma exterior impregnada e outra interior não impregnada.

É de extrema importância o conhecimento das condições ideais necessárias para que o álcali alcance o interior dos cavaco sem contudo proporcionar extensa degradação dos carboidratos das

partes mais externas dos cavacos. A evolução da impregnação alcalina no interior dos cavacos pode ser acompanhada em função da determinaram do conteúdo de sódio na madeira ^[1, 8].

Este trabalho tem como objetivo construir um modelo matemático que explica a evolução do conteúdo de NaOH no interior dos cavacos no sentido da espessura, tendo como principais variáveis independentes avaliadas a densidade básica da madeira, o alcali efetivo, o tempo e a temperatura de reação na etapa de impregnação alcalina da madeira de *Eucalyptus* spp. produzidos na CENIBRA.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material e Métodos

2.1.1. Material

Para avaliação das condições de impregnação foram utilizadas três amostras de *Eucalyptus* spp., retiradas no recebimento que representa madeira de densidade baixa, média e alta, usualmente encontradas no abastecimento do processo das linhas de fibra da CENIBRA.

2.1.2. Métodos

2.1.2.1. Plano experimental

Neste trabalho o plano experimental foi dividido em três etapas. Na primeira etapa de preparo das amostras, foram efetuadas: picagem, homogeneização, classificação, determinação da densidade básica e seleção dos cavacos de 5 mm de espessura com paquímetro. Os cavacos selecionados apresentavam largura de $4 \pm 0,5$ mm e comprimento de $20 \pm 0,5$ mm. Na segunda etapa, foram efetuados os testes de impregnação. As principais variáveis de impregnação foram lançadas com base nos valores médios encontrados no processo de polpação industrial da CENIBRA (Quadro 1). Na terceira etapa, após os testes de impregnação foram amostrados 30% dos cavacos e nestes foram retiradas três camadas de 1 mm (A, B e C), utilizando um micrótomo e, posteriormente, preparadas para determinação do teor de sódio por Fotometria de emissão e do álcali por titulometria. Tomou-se por analogia que as camadas D e E são iguais, respectivamente às camadas B e A em função da posição no cavaco. Um esquema simplificado do plano experimental é ilustrado na Figura 2.

Quadro 1 – Principais parâmetros de impregnação dos cavacos de 5 mm de espessura

Amostra	Densidade Básica, kg/m ³	Álcali Efetivo, % b.m.s. ⁽¹⁾	Temperatura, °C. ⁽²⁾	Tempo, min ⁽²⁾	Camadas
1	430	5/9/13	90/110/130	30/60/110	A/B/C/D/E
2	490	5/9/13	90/110/130	30/60/110	A/B/C/D/E
3	550	5/9/13	90/110/130	30/60/110	A/B/C/D/E

⁽¹⁾ Relação licor madeira de 4:1, 12,5/22,5/32,5 g NaOH/l e sulfididade de 25%.

⁽²⁾ Rampa de 25 minutos até temperatura de retenção.

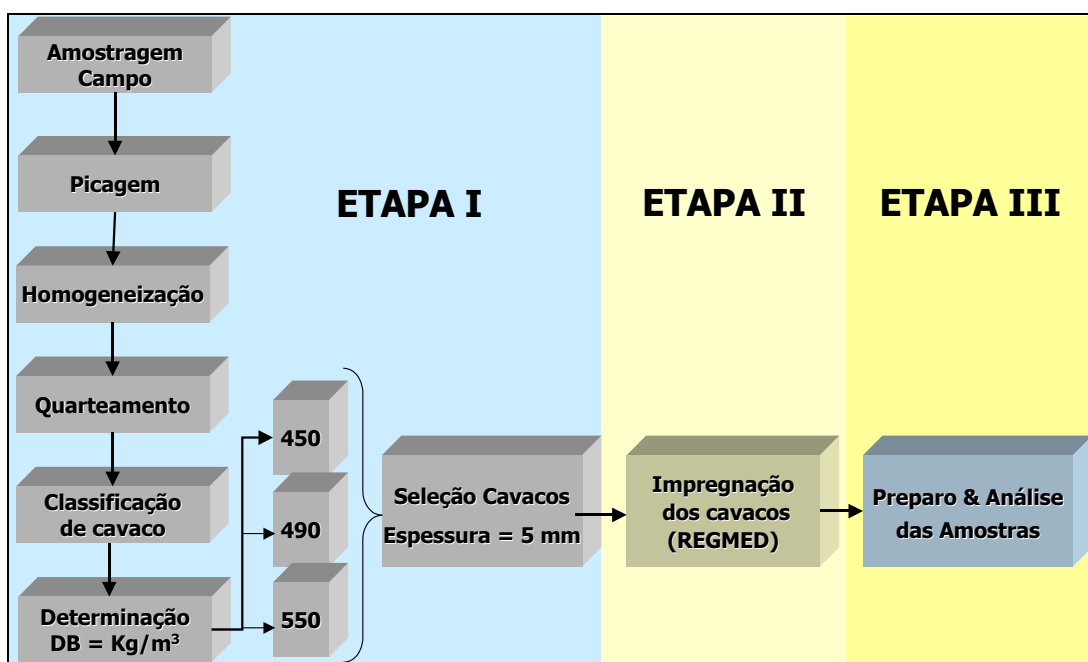


Figura 2 - Esquema simplificado do plano experimental.

2.1.2.2. Procedimentos analíticos

Exceto nos casos especificados em que foram necessário algumas adaptações, os métodos de análises utilizados, foram conforme os procedimentos internos da CENIBRA e normas TAPPI, SCAN e ISO. O Quadro 2 mostra os principais parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos.

Quadro 2 - Parâmetros analisados com seus respectivos procedimentos analíticos

Parâmetro	Metodologia
Amostragem das toras	P0477 V.0
Picagem, classificação e homogeneização	P0407 V.0
Densidade básica	P0379 V.3
Teor de umidade de cavacos	P079 V.3
Impregnação dos cavacos	P0253 V.2
Conteúdo de sódio (Fotometria de emissão)	P0505 V.5
Conteúdo de hidróxido de sódio(Titulometria) ⁽¹⁾	P0347 V.5
Conteúdo de grupos acétilos (Cromatografia Gasosa - CG)	Solar ^[9]

2.1.2.3. Impregnação dos cavacos

A impregnação dos cavacos foi efetuada a partir da adaptação do procedimento Cenibra PO253 v.2, utilizado para produção de polpa em laboratório. Os testes de impregnação foram realizados em autoclave rotativo Regmed com capacidade de 20 litros, adaptado com controlador automático de tempo e temperatura, dotado de nove mine células individuais fabricadas em aço inoxidável com capacidade de 500 ml cada. O peso seco da amostra de cada teste foi de 50 g, a relação licor madeira de 4:1, sulfididade de 25% sendo o licor utilizado preparado em laboratório. Após o tempo de reação as mine células foram resfriadas e em seguida a amostra de cavacos colocada em um recipiente com fundo telado para escoamento do excesso de licor. Em seguida, secou-se os cavacos com papel toalha e posteriormente em sala climatizada por 24 horas.

3. RESULTADOS

3.1. Neutralização da madeira moída

A Figura 3 mostra o consumo de hidróxido de sódio da madeira moída para distintos níveis de concentração inicial da solução alcalina. Observa-se que existe um incremento do consumo do álcali em função da concentração inicial deste. Além dos diferentes tipos de madeira com suas respectivas

densidade básica, observa-se valores semelhantes de consumo de álcali em função da concentração inicial de hidróxido de sódio. Esse fato pode ser explicado por reações diversas entre a madeira e os grupos HO^- presentes no meio. A medida que incrementa-se a concentração dos grupos HO^- incrementa-se também, as reações, já que as mesmas são dependentes da concentração inicial. Entretanto, pode-se considerar o valor de álcali consumido, apenas na neutralização/impregnação da madeira, o valor igual à constante das equações encontradas na Figura 3. Desta forma, expurga-se o efeito da concentração do álcali, ou seja o valor de consumo de álcali no limite quando a concentração da solução tende a zero.

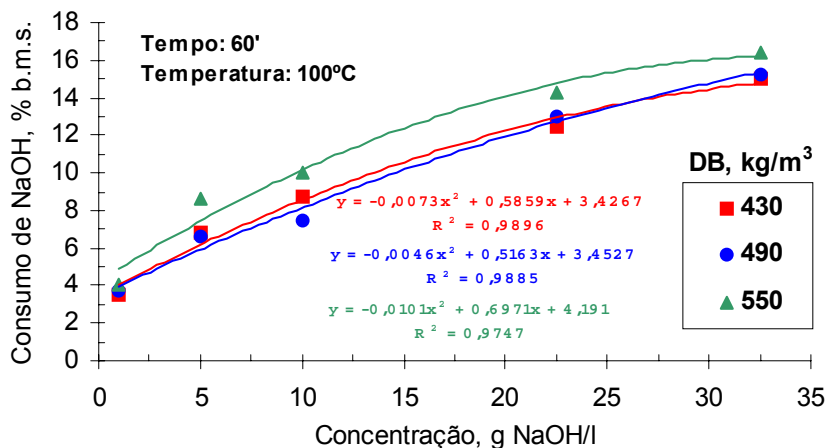


Figura 3 – Consumo de álcali em porcentagem base massa seca (% b.m.s.) das três madeira avaliadas com diferentes densidades básicas (DB) em função da concentração inicial de hidróxido de sódio sob as condições de teste (60' a 100°C).

Observando a Figura 3 nota-se que para as madeira avaliadas existe uma tendência de consumo na faixa de valores de 3,4 a 4,2 % de NaOH b.m.s. Tal fato mostra que desprezando as restrições de acessibilidade da madeira, pois as mesmas foram previamente moídas, espera-se um consumo da carga alcalina em torno de $3,8 \pm 0,4\%$ de NaOH b.m.s. apenas na neutralização/impregnação das madeiras avaliadas. Observa-se também que as madeiras em questão apresentaram um comportamento semelhante de consumo de álcali em função do incremento da concentração da solução de impregnação sob as condições predefinidas do teste. Apesar da tendência das curvas serem semelhantes a madeira de maior DB apresentou, valores de consumos de álcali, ligeiramente, maiores a medida que incrementa-se a concentração da solução alcalina.

3.2. Etapa de impregnação dos cavacos

De posse dos cavacos de 5 mm de espessura foi realizado todo o experimental mencionado anteriormente na Figura 2. Cerca de 30% dos cavacos de cada etapa foi amostrado, visando retirada de finas camadas de exatamente 1 mm no micrótomo. Desta forma, as camadas foram separadas e identificadas por A, B, C, D e E, representando, respectivamente, na média a posição no cavaco de 0,5; 1,5; 2,5; 3,5 e 4,5 cm. Foram realizadas nestas camadas análises do teor de sódio por fotometria de emissão e do álcali por titulometria. Todos os valores do experimental podem ser observados no Quadro 1 em anexo.

Observa-se na Figura 4 que existe, também, boa correlação entre os valores obtidos pelas duas metodologias. Portanto, conclui-se que os valores são confiáveis de mensuração do álcali no interior no perfil do cavaco no sentido da dimensão mais importante, a espessura. No entanto nota-se na Figura 4 que os valores de NaOH mensurados via fotometria de emissão são cerca de 3 vezes superiores aos valores mensurados por titulometria dos íons HO^- .

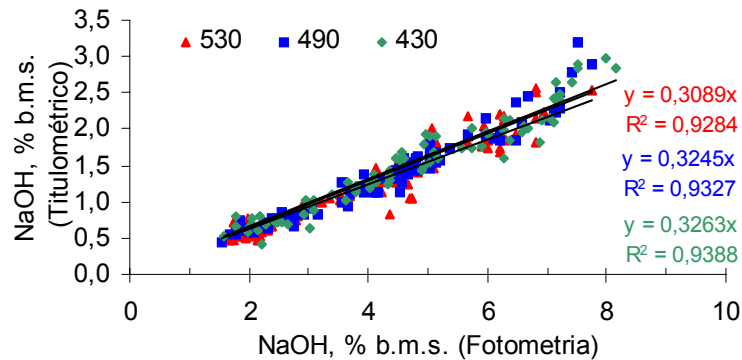


Figura 4 – Correlação entre os valores mensurados de hidróxido de sódio por fotometria de emissão e por titulometria dos íons HO^- .

Os menores valores obtidos por titulometria dos íons HO^- que aqueles mensurados por fotometria de emissão dos íons sódio pode ser justificado pelo consumo dos íons HO^- em reações com a madeira. Embora, resultados obtidos para madeira de álamo mostraram que tais resultados são similares ^[1] O procedimento aplicado neste trabalho para mensuração dos íons HO^- via titulometria pode ter sofrido alguma interferência de reações do CO_2 do ar com os consumindo parcialmente o alcali das amostras em cortes micrométricos antes de ser titulado. Portanto, entendemos que é mais conveniente considerar o sódio determinado por fotometria como indicativo do conteúdo de alcali.

3.3. Neutralização/impregnação do interior dos cavacos

Como mencionado anteriormente o maior foco deste trabalho foi avaliar o mecanismo de neutralização e/ou impregnação da madeira, mas principalmente do interior dos cavacos. Conceitualmente, a espessura do cavaco é a principal dimensão que restringi a penetração e/ou difusão do álcali no interior do mesmo. Desta forma, se faz necessário focalizar com maiores detalhes o corte identificado pela letra C que representa a camada mais interna do cavaco.

As Figuras 5, 6 e 7 mostram o conteúdo de álcali em função das variáveis estudadas, respectivamente, para as madeiras com DB de 430, 490 e 550 kg/m^3 . Nestas figuras o conteúdo de NaOH mensurado via fotometria de emissão (eixo y) esta em função da concentração de álcali efetivo (eixo x) e de um Fator que leva em consideração tempo e temperatura de reação (tempo, min * temperatura, $^{\circ}\text{C} / 1000$) denominado pela letra N (eixo Z).

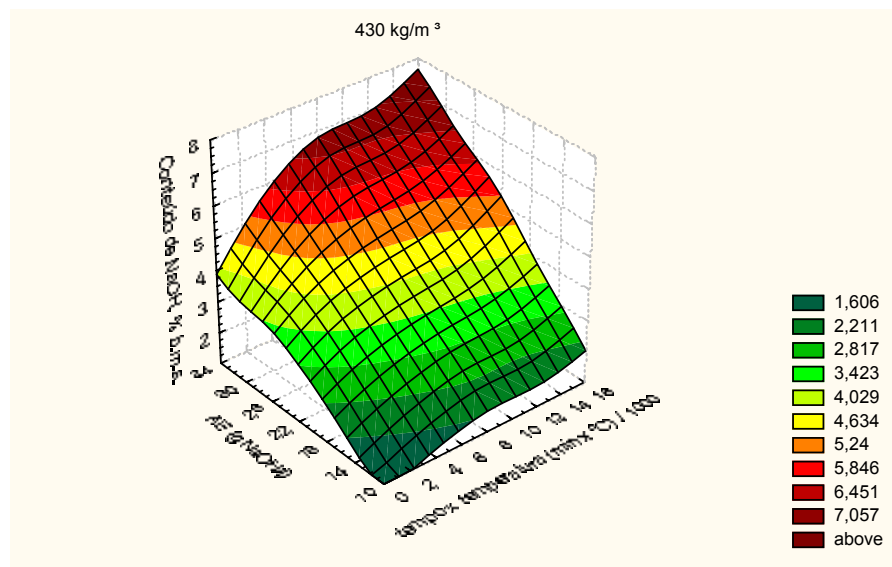


Figura 5 – Conteúdo de NaOH (eixo Y) em função do álcali efetivo (eixo X) e de um Fator N (eixo Z) mensurados por fotometria de emissão presente no corte C da madeira com DB de 430 kg/m^3 .

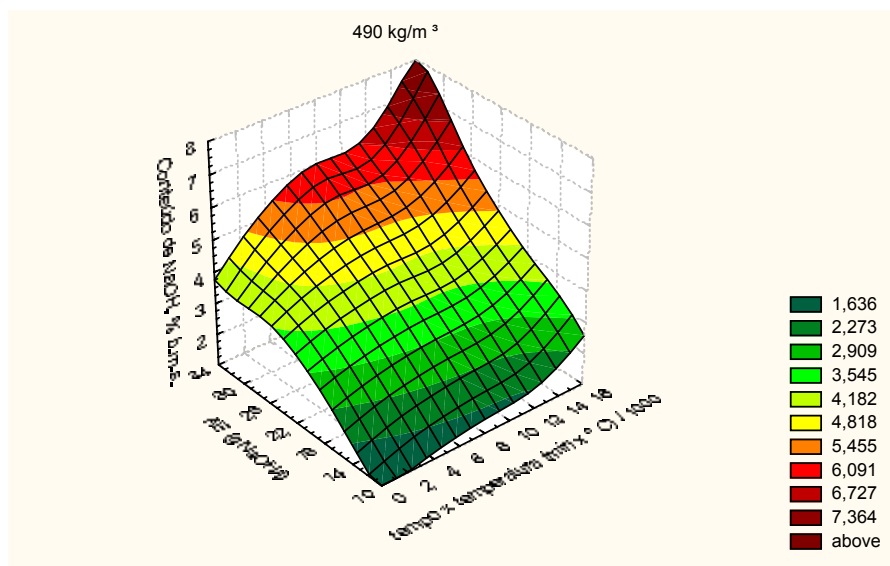


Figura 6 – Conteúdo de NaOH (eixo Y) em função do álcali efetivo (eixo X) e de um Fator N (eixo Z) mensurados por fotometria de emissão presente no corte C da madeira com DB de 490 kg/m³.

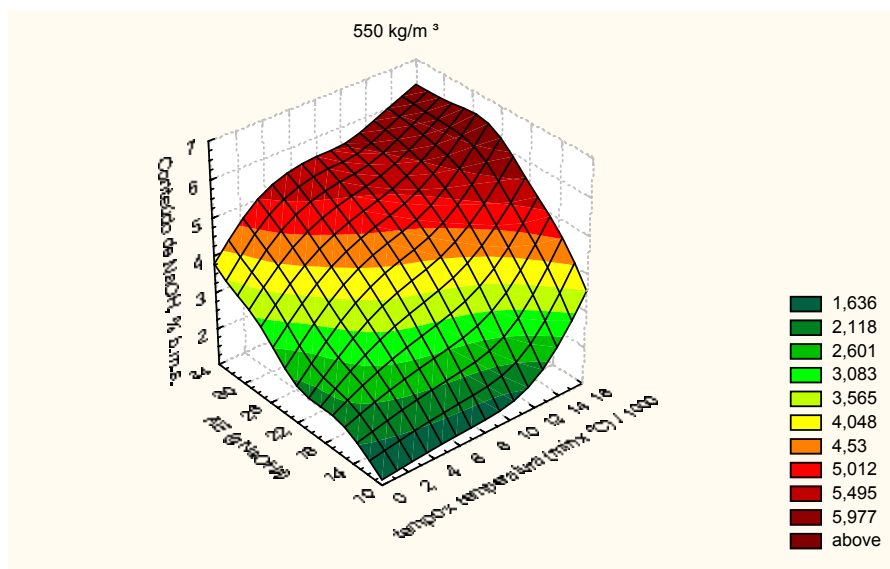


Figura 7 – Conteúdo de NaOH (eixo Y) em função do álcali efetivo (eixo X) e de um Fator N (eixo Z) mensurados por fotometria de emissão presente no corte C da madeira com DB de 550 kg/m³.

3.4. Modelo matemático para o conteúdo de álcali do interior dos cavacos

Os valores encontrados de NaOH no interior dos cavacos (corte “C”), foram analisados matematicamente. Esses, por sua vez, determinam se a etapa de impregnação está ou não otimizada. Um modelo matemático foi desenvolvido para explicar as variações ocorridas na impregnação dos cavacos pelo álcali em função das demais variáveis estudadas.

Na seleção das variáveis independentes incorporadas na equação, foi construída uma matriz de correlações como mencionado no Quadro 3. Observa-se neste que a correlação entre as variáveis independentes é praticamente nula, o que é uma característica interessante do ponto de vista da eficiência do modelo. Nota-se também, que o álcali efetivo e a densidade básica apresentam, respectivamente, a maior e a menor influência na impregnação dos cavacos. Isto enfatiza que a etapa de impregnação em meio alcalino é muito mais dependente das reações do álcali com os constituintes químicos da madeira. Por outro lado, mostra que para as madeiras avaliadas, os aspectos físicos, principalmente relacionados à densidade da madeira não interferem significativamente no fenômeno.

Quadro 3 - Influência das variáveis avaliadas no conteúdo de NaOH no interior dos cavacos para as três diferentes madeiras de eucalipto

	Tempo (min)	Temperatura (°C)	AE (g NaOH/l)	DB (kg/m³)	NaOH
Tempo (min)	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2037
Temperatura (°C)	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,2219
AE (g NaOH/l)	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,9227
DB (kg/m³)	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	-0,0633
NaOH	0,2037	0,2219	0,9227	-0,0633	1,0000

A partir dessa análise exploratória da matriz de correlações, foi proposto um modelo polinomial, cujo ajuste por procedimentos de regressão não-linear resultou na Equação 1. Esse modelo matemático apresentou coeficiente de correlação de 96,17%.

Equação 1:

$$Y = -1,83210 + 0,482269 \times t^{0,108726} \times T^{0,40301} \times 0,592 \times AE^{0,686268} \times 0,816 \times DB^{-0,332964} + \epsilon$$

$$R^2 = 96,17\%$$

Em que:

Y = conteúdo de NaOH % b.m.s. mensurado no corte C via Fotometria de emissão;

t = tempo de reação, minutos;

T = temperatura de reação, °C;

AE = álcali efetivo, g NaOH/l;

DB = densidade básica dos cavacos avaliados e

ϵ = erro aleatório.

A análise visual dos resíduos permite observar o desempenho da função de regressão e as tendências nas estimativas propiciadas pela mesma. Entende-se por resíduo a diferença entre os valores reais e os valores estimados pela regressão.

Na Figura 8 é apresentado o comportamento da distribuição dos resíduos, onde se observa ausência de tendenciosidade para qualquer grandeza do valor estimado. A eficiência do modelo foi comprovada ao se verificar a relação entre os valores estimados e os observados (Figura 9), onde se evidencia que a equação é capaz de prever, com razoável precisão, o valor de impregnação dos cavacos por hidróxido de sódio.

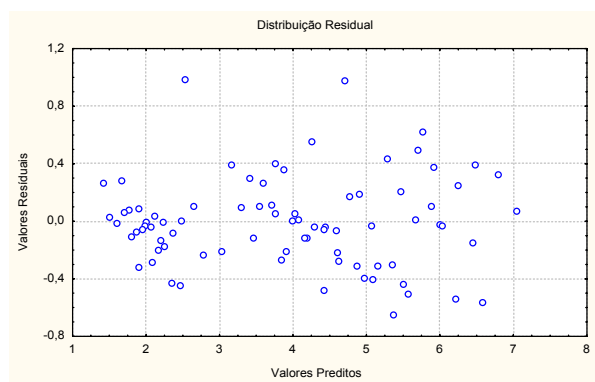


Figura 8 – Distribuição dos resíduos.

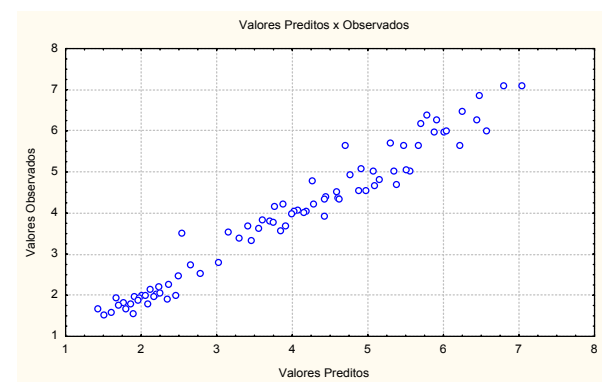


Figura 9 – Comparação entre os valores observados e os valores estimados pelo modelo desenvolvido.

3.5. Modelo matemático para deacetilação do interior dos cavacos

Os valores encontrados de acetilos no interior dos cavacos (corte “C”) para a madeira de densidade básica de 430 g/cm³, foram analisados matematicamente. Um modelo matemático foi desenvolvido para explicar as variações ocorridas na impregnação dos cavacos nos grupos acéticos em função das demais variáveis estudadas. Foi proposto um modelo polinomial, cujo ajuste por procedimentos de regressão não-linear resultou na Equação 2. Esse modelo matemático apresentou coeficiente de correlação ajustado de 90,1 %.

Equação 2:

$$Y = -2,181 + 0,03601x t + 0,2254 x AE + 0,0001337 x T^2 - 0,00006896 x t^2 - 0,0001475 x T x t - 0,001295 x T x AE - 0,0006111 x t x AE + \varepsilon$$
$$R^2 = 91,0 \%$$

Em que:

Y = Deacetilação. mensurado no corte C via GC;

t = tempo de reação, minutos;

T = temperatura de reação, °C;

AE = álcali efetivo, % madeira;

ε = erro aleatório.

A Figura 10 apresenta a deacetilação para densidade de madeira 430 g/cm³ e temperatura 110 °C. Em geral a tendência é similar àquela mostrada nas Figuras 5, 6 e 7 para o conteúdo de álcali.

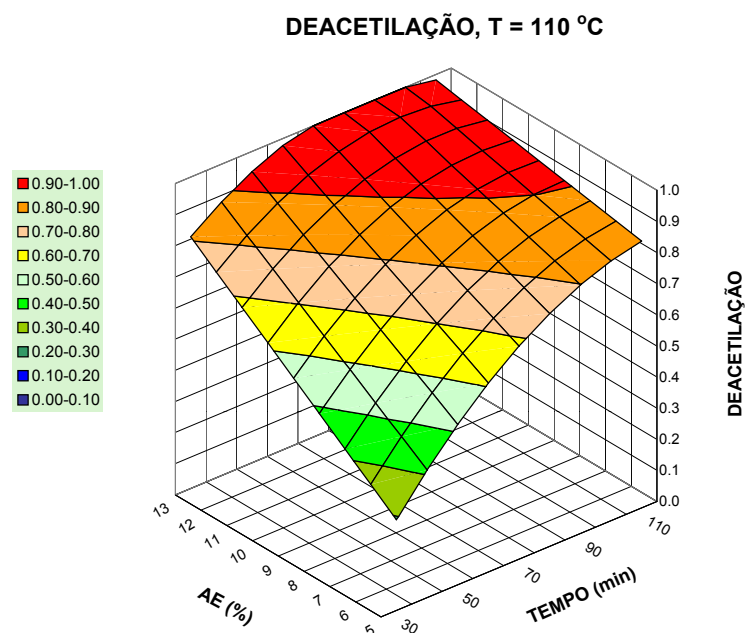


Figura 10 – Deacetilação (eixo Y) em função do álcali efetivo (eixo X) e do tempo (eixo Z) mensurados por cromatografia gasosa (corte C da madeira com DB de 430 kg/m³).

4. CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos neste estudo, chegou-se às seguintes conclusões:

- O modelo proposto é uma excelente ferramenta para controle de processo, visando otimizar as condições de impregnação dos cavacos em função das principais variáveis desta etapa.
- Desprezando-se as restrições de acessibilidade, bem como da concentração inicial de álcali, a neutralização das diferentes madeiras avaliadas girou em torno de valores na faixa de $3,8 \pm 0,4\%$ de NaOH b.m.s.;
- O mecanismo de neutralização/impregnação dos cavacos de *Eucalyptus* spp. pode ser explicado por um modelo do tipo $Y = -1,83210 + 0,482269 x t^{0,108726} x T^{0,403010} x 0,592 x AE^{0,686268} x 0,816 x DB^{-0,332964} + \varepsilon$, cujo R² ajustado está em torno de 96,17%;
- A análise de correlações evidenciou que o álcali efetivo entre as variáveis avaliadas, apresenta maior influencia no conteúdo de NaOH impregnado no interior dos cavacos. Por outro lado, a densidade básica, das madeiras estudadas no presente trabalho, não interfere significativamente no fenômeno.
- A deacetilação mostra uma tendência similar ao observado para a impregnação do conteúdo de álcali no interior dos cavacos de eucalipto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Zanuttini M.A. et. al.. **Alkali Impregnation of Hardwood. Part I: Moderate Treatment of Poplar Wood.** JPPS 29 (9), 2003.
- 2 - Sergey Malkov. **Studies on Liquid Penetration into Softwood Chips – Experimental models and Applications.** PhD Thesis. Department of Forest Products Technology. Helsinki University of Technology, 2002.
- 3- Almeida, J. M. **Estudos da maximização de rendimentos e monitoramento da degradação dos constituintes da madeira de eucalyptus em processo kraft contínuo.** 1999.140f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1999.
- 4 - Stone, J. E.; Forderrenther, C. **Studies of penetration and diffusion into wood.** Tappi, Atlanta, v. 39, n.10, p. 679-683, Oct. 1956.
- 5 - Stone, J.E. and Green, H.V., **"Penetration and Diffusion into Hardwoods"**, Pulp Paper Mag. Can. 59(10):223-232 (1958).
- 6 - Talton, J., **"The diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and degree of pulping"** M.Sc. Thesis, NCSU, Raleigh (1986).
- 7 - Zanuttini M.A. et. al.. **Deacetylation effects in pulping processes.** 7th Brazilian symposium on the chemistry of Lignin and other wood component. Bello Horizonte, Brasil, 2001.
- 8 - Kazi, K., Gauvin H., Jollez, P. and Chornet E., **"A Diffusion model for the impregnation of lignocellulosic materials"**, Tappi J. 80(11):209-219 (1997).
- 9 - Solár, R., Kacik, F. and 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).

ANEXO I

MATRIZ EXPERIMENTAL				DB = 450 kg/m ³		DB = 490 kg/m ³		DB = 550 kg/m ³	
Tempo, min	Temperatura, °C	AE, g NaOH/l	Camada	Fotometria	Titulométrico	Fotometria	Titulométrico	Fotometria	Titulométrico
30	90	12,5	A	3,08	1,01	2,97	0,94	2,87	0,94
30	90	12,5	B	2,05	0,76	2,24	0,70	2,14	0,48
30	90	12,5	C	1,58	0,51	1,79	0,56	1,90	0,69
30	90	12,5	D	2,05	0,76	2,24	0,70	2,14	0,48
30	90	12,5	E	3,08	1,01	2,97	0,94	2,87	0,94
30	90	22,5	A	4,52	1,58	4,68	1,49	4,02	1,23
30	90	22,5	B	3,65	1,26	4,17	1,14	3,23	0,99
30	90	22,5	C	3,39	1,10	3,55	1,00	2,82	0,79
30	90	22,5	D	3,65	1,26	4,17	1,14	3,23	0,99
30	90	22,5	E	4,52	1,58	4,68	1,49	4,02	1,23
30	90	32,5	A	6,68	2,01	6,57	2,10	6,00	1,86
30	90	32,5	B	5,72	2,01	5,15	1,55	5,15	1,83
30	90	32,5	C	5,04	1,90	4,52	1,13	4,57	1,39
30	90	32,5	D	5,72	2,01	5,15	1,55	5,15	1,83
30	90	32,5	E	6,68	2,01	6,57	2,10	6,00	1,86
60	90	12,5	A	2,92	0,82	2,56	0,86	2,71	0,83
60	90	12,5	B	2,30	0,68	2,05	0,61	2,05	0,52
60	90	12,5	C	2,05	0,69	2,00	0,62	1,95	0,50
60	90	12,5	D	2,30	0,68	2,05	0,61	2,05	0,52
60	90	12,5	E	2,92	0,82	2,56	0,86	2,71	0,83
60	90	22,5	A	4,47	1,60	4,52	1,49	4,47	1,28
60	90	22,5	B	4,02	1,24	3,91	1,14	4,12	1,13
60	90	22,5	C	3,81	1,12	3,70	1,09	3,70	1,08
60	90	22,5	D	4,02	1,24	3,91	1,14	4,12	1,13
60	90	22,5	E	4,47	1,60	4,52	1,49	4,47	1,28
60	90	32,5	A	6,38	2,13	6,19	1,85	6,20	1,96
60	90	32,5	B	6,00	1,92	5,04	1,60	5,15	1,62
60	90	32,5	C	5,72	1,73	4,68	1,39	5,10	1,47
60	90	32,5	D	6,00	1,92	5,04	1,60	5,15	1,62
60	90	32,5	E	6,38	2,13	6,19	1,85	6,20	1,96
110	90	12,5	A	3,08	0,98	2,92	0,83	2,61	0,75
110	90	12,5	B	2,46	0,73	2,30	0,63	2,25	0,64
110	90	12,5	C	2,15	0,60	1,84	0,75	1,99	0,77
110	90	12,5	D	2,46	0,73	2,30	0,63	2,25	0,64
110	90	12,5	E	3,08	0,98	2,92	0,83	2,61	0,75
110	90	22,5	A	4,89	1,42	4,48	1,32	6,96	2,24

110	90	22,5	B	4,32	1,24	4,11	1,13	6,29	1,84
110	90	22,5	C	4,37	1,34	3,65	0,94	6,01	1,84
110	90	22,5	D	4,32	1,24	4,11	1,13	6,29	1,84
110	90	22,5	E	4,89	1,42	4,48	1,32	6,96	2,24
110	90	32,5	A	7,15	2,65	6,67	2,45	4,74	1,47
110	90	32,5	B	6,58	1,97	6,10	1,87	4,58	1,30
110	90	32,5	C	6,39	1,84	5,05	1,75	4,17	1,27
110	90	32,5	D	6,58	1,97	6,10	1,87	4,58	1,30
110	90	32,5	E	7,15	2,65	6,67	2,45	4,74	1,47
30	110	12,5	A	3,08	0,87	2,98	0,91	2,67	0,80
30	110	12,5	B	1,79	0,66	1,94	0,61	1,68	0,46
30	110	12,5	C	1,58	0,52	1,68	0,55	1,68	0,53
30	110	12,5	D	1,79	0,66	1,94	0,61	1,68	0,46
30	110	12,5	E	3,08	0,87	2,98	0,91	2,67	0,80
30	110	22,5	A	5,91	1,77	4,79	1,59	4,47	1,48
30	110	22,5	B	3,80	1,22	3,91	1,19	3,65	1,19
30	110	22,5	C	3,80	1,15	3,86	1,20	3,34	1,05
30	110	22,5	D	3,80	1,22	3,91	1,19	3,65	1,19
30	110	22,5	E	5,91	1,77	4,79	1,59	4,47	1,48
30	110	32,5	A	7,15	2,41	7,15	2,24	6,19	1,87
30	110	32,5	B	5,15	1,90	5,15	1,68	4,73	1,04
30	110	32,5	C	4,94	1,78	4,84	1,62	4,37	0,84
30	110	32,5	D	5,15	1,90	5,15	1,68	4,73	1,04
30	110	32,5	E	7,15	2,41	7,15	2,24	6,19	1,87
60	110	12,5	A	3,03	0,64	2,77	0,80	2,66	0,74
60	110	12,5	B	2,05	0,68	1,79	0,58	1,74	0,72
60	110	12,5	C	1,79	0,79	1,53	0,43	1,95	0,72
60	110	12,5	D	2,05	0,68	1,79	0,58	1,74	0,72
60	110	12,5	E	3,03	0,64	2,77	0,80	2,66	0,74
60	110	22,5	A	5,10	1,67	5,04	1,47	4,83	1,41
60	110	22,5	B	4,12	1,26	4,02	1,15	4,17	1,20
60	110	22,5	C	4,07	1,24	4,07	1,19	4,23	1,26
60	110	22,5	D	4,12	1,26	4,02	1,15	4,17	1,20
60	110	22,5	E	5,10	1,67	5,04	1,47	4,83	1,41
60	110	32,5	A	8,00	2,98	7,04	2,13	6,49	1,94
60	110	32,5	B	7,04	2,14	6,49	1,86	5,91	1,76
60	110	32,5	C	6,87	1,82	6,19	1,93	6,00	1,75
60	110	32,5	D	7,04	2,14	6,49	1,86	5,91	1,76
60	110	32,5	E	8,00	2,98	7,04	2,13	6,49	1,94
110	110	12,5	A	3,00	0,96	2,59	0,75	4,14	1,45
110	110	12,5	B	2,17	0,80	2,02	0,64	3,52	1,10
110	110	12,5	C	2,02	0,67	1,91	0,60	3,52	1,01
110	110	12,5	D	2,17	0,80	2,02	0,64	3,52	1,10
110	110	12,5	E	3,00	0,96	2,59	0,75	4,14	1,45
110	110	22,5	A	6,29	1,99	4,61	1,59	6,29	2,18
110	110	22,5	B	4,55	1,68	4,19	1,33	5,67	1,79
110	110	22,5	C	4,09	1,37	3,93	1,38	5,98	1,90
110	110	22,5	D	4,55	1,68	4,19	1,33	5,67	1,79
110	110	22,5	E	6,29	1,99	4,61	1,59	6,29	2,18
110	110	32,5	A	8,15	2,84	7,22	2,30	2,69	0,75
110	110	32,5	B	6,91	2,13	5,98	1,94	1,86	0,53
110	110	32,5	C	6,29	2,14	5,67	1,92	1,81	0,53
110	110	32,5	D	6,91	2,13	5,98	1,94	1,86	0,53
110	110	32,5	E	8,15	2,84	7,22	2,30	2,69	0,75
30	130	12,5	A	3,00	1,00	2,74	0,80	2,38	0,65
30	130	12,5	B	2,23	0,41	2,07	0,57	1,91	0,53
30	130	12,5	C	1,97	0,57	2,02	0,59	1,76	0,47
30	130	12,5	D	2,23	0,41	2,07	0,57	1,91	0,53
30	130	12,5	E	3,00	1,00	2,74	0,80	2,38	0,65
30	130	22,5	A	4,92	1,48	4,76	1,53	4,35	1,30
30	130	22,5	B	4,35	1,30	4,04	1,19	3,62	1,03
30	130	22,5	C	4,04	1,18	3,98	1,19	3,57	1,00
30	130	22,5	D	4,35	1,30	4,04	1,19	3,62	1,03
30	130	22,5	E	4,92	1,48	4,76	1,53	4,35	1,30
30	130	32,5	A	7,22	2,39	5,98	2,15	6,29	2,13
30	130	32,5	B	6,60	2,05	5,05	1,84	5,67	1,78
30	130	32,5	C	5,98	1,96	5,67	1,90	5,67	1,82
30	130	32,5	D	6,60	2,05	5,05	1,84	5,67	1,78
30	130	32,5	E	7,22	2,39	5,98	2,15	6,29	2,13
60	130	12,5	A	2,95	1,01	3,05	0,96	2,80	0,74
60	130	12,5	B	2,43	0,75	2,38	0,76	2,17	0,52
60	130	12,5	C	2,54	0,72	2,28	0,71	2,23	0,58
60	130	12,5	D	2,43	0,75	2,38	0,76	2,17	0,52
60	130	12,5	E	2,95	1,01	3,05	0,96	2,80	0,74
60	130	22,5	A	4,97	1,92	5,36	1,75	5,95	2,04
60	130	22,5	B	4,61	1,60	4,45	1,44	4,66	1,24
60	130	22,5	C	4,35	1,42	4,40	1,37	4,24	1,14
60	130	22,5	D	4,61	1,60	4,45	1,44	4,66	1,24
60	130	22,5	E	4,97	1,92	5,36	1,75	5,95	2,04
60	130	32,5	A	7,53	2,84	7,53	3,19	7,74	2,54
60	130	32,5	B	7,22	2,48	7,22	2,52	6,80	2,14
60	130	32,5	C	6,29	1,60	6,49	2,38	5,06	2,00
60	130	32,5	D	7,22	2,48	7,22	2,52	6,80	2,14
60	130	32,5	E	7,53	2,90	7,53	3,19	7,74	2,54
110	130	12,5	A	3,62	1,02	3,57	1,27	2,80	0,83
110	130	12,5	B	2,64	0,68	3,15	0,82	2,33	0,61
110	130	12,5	C	2,49	0,72	2,75	0,67	2,08	0,58
110	130	12,5	D	2,64	0,68	3,15	0,82	2,33	0,61
110	130	12,5	E	3,62	1,02	3,57	1,27	2,80	0,83

110	130	22,5	A	5,57	1,75	5,22	1,58	6,80	1,83
110	130	22,5	B	5,17	1,60	4,82	1,42	6,19	1,74
110	130	22,5	C	5,03	1,55	4,56	1,28	4,71	1,05
110	130	22,5	D	5,17	1,60	4,82	1,42	6,19	1,67
110	130	22,5	E	5,57	1,75	5,22	1,58	6,80	1,83
110	130	32,5	A	7,43	2,64	7,74	2,88	6,80	2,55
110	130	32,5	B	7,11	2,10	7,43	2,77	6,19	2,20
110	130	32,5	C	7,11	2,42	7,11	2,22	5,67	2,17
110	130	32,5	D	7,11	2,10	7,43	2,77	6,19	2,20
110	130	32,5	E	7,43	2,64	7,74	2,88	6,80	2,52

Anexo II: Deacetilação da camada C (Madeira DB: 470 g /cm³)

Tiempo (min)	Temp (°C)	AE (%)	Deacetilação	Acetilos (%)
30	90	5	0,00	2,20
30	90	9	0,10	1,98
30	90	13	0,44	1,23
60	90	5	0,18	1,80
60	90	9	0,51	1,08
60	90	13	0,94	0,13
110	90	5	0,50	1,10
110	90	9	1,00	0,00
110	90	13	1,00	0,00
30	110	5	0,01	2,18
30	110	9	0,31	1,52
30	110	13	0,74	0,57
60	110	5	0,29	1,56
60	110	9	0,91	0,20
60	110	13	0,93	0,15
110	110	5	0,80	0,44
110	110	9	1,00	0,00
110	110	13	1,00	0,00
30	130	5	0,70	0,66
30	130	9	0,88	0,26
30	130	13	1,00	0,00
60	130	5	0,85	0,33
60	130	9	0,93	0,15
60	130	13	1,00	0,00
110	130	5	1,00	0,00
110	130	9	1,00	0,00
110	130	13	1,00	0,00