

ABTCP - 2004

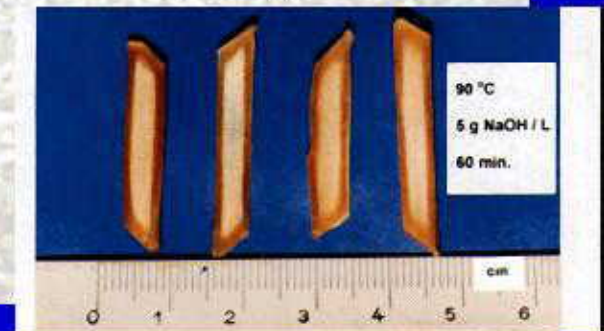
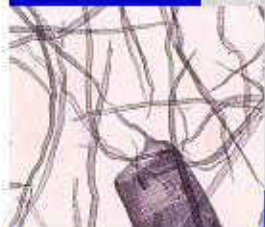
**ESTUDOS SOBRE A IMPREGNAÇÃO
KRAFT DE CAVACOS DE *Eucalyptus* spp**

**Marcelo Moreira Costa
José Lívio Gomide
Miguel Zanuttini
Everton Souza
Manoel Brum Neto**

**37º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP
São Paulo - SP - Brasil, de 18 a 21 de outubro de 2004**

AGENDA

- **INTRODUÇÃO** ✓
- **OBJETIVO**
- **EXPERIMENTAL**
- **RESULTADOS**
 - Impregnação dos cavacos
 - Análises químicas dos cavacos impregnados
 - Neutralização da madeira
- **CONCLUSÕES**



INTRODUÇÃO

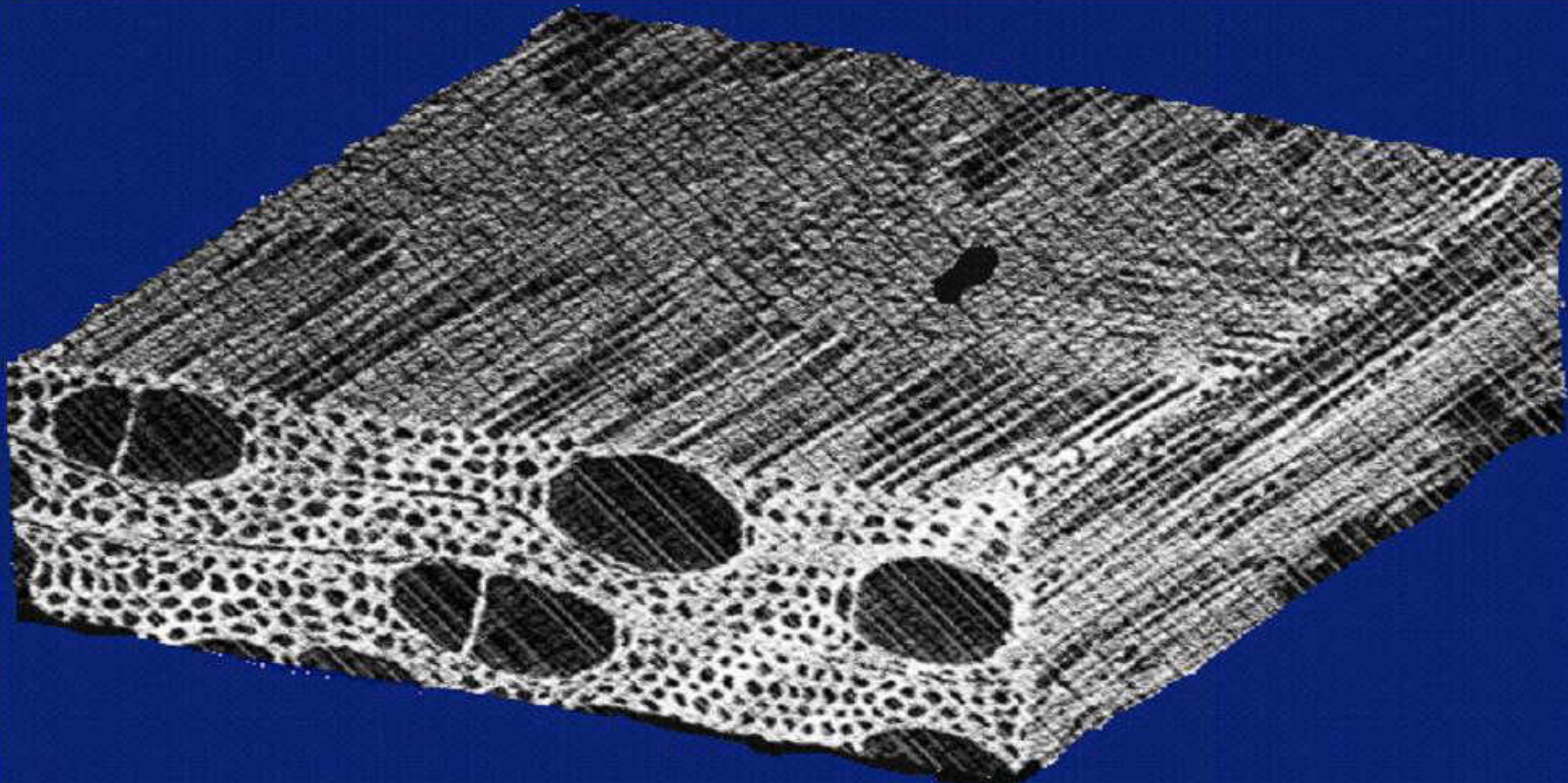
- **Vantagens da Impregnação dos Cavacos**
- **Estrutura Anatômica do Cavaco**
- **Impregnação dos Cavacos**
 - **Penetração e Difusão dos Íons**
 - **Situações da Impregnação**

Vantagens da Impregnação dos Cavacos

- Vaso adicional de impregnação (1960 - 1970);
- Tratamento térmico e químico uniforme:
 - Otimizar a performance do digestor (↑ Produção)
 - Permite redução do tempo de cozimento
 - Possibilidade de utilização de cavacos de pior qualidade
 - Incrementa a resistência da polpa (seletividade/rendimento)
 - Aumenta a branqueabilidade (↓ custos de produtos químicos)
 - Reduz o impacto ambiental
 - Polpa com qualidade estável (Estabilidade = #Kappa uniformes).

Estrutura Anatômica do Cavacos

- ~ 50-75% do volume da madeira contém água e/ou ar
- Impregnação → Lúmen → S₃ → S₂ → S₁ → P → LM



Impregnação dos Cavacos

Penetração física do licor (diferença de pressão)

- **Penetração** ⇒ Fluxo do licor de cozimento para o interior dos cavacos, causado por um gradiente de pressão hidrostática. (Fenômeno Físico)

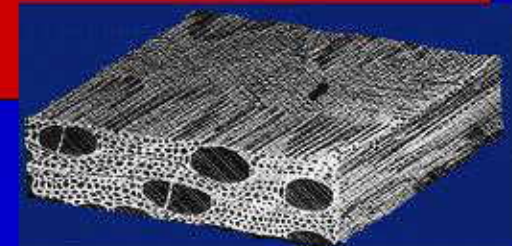
Difusão dos íons OH^- e S^{2-} (gradiente de concentração)

- **Difusão** ⇒ Movimentação dos íons do licor de cozimento através da água, causado por um gradiente de concentração. (Fenômeno Físico-químico)

Impregnação dos Cavacos

Situações da Impregnação:

- **Insuficiente** → Falta de álcali na parte mais interna do cavaco (↑ teor rejeitos ⇔ ↓ Rendimento);
- **Excessiva** → Perda rendimento/seletividade (Maior drasticidade na periferia do cavaco)
- **Ideal** → Completa neutralização do interior do cavacos.



AGENDA

- **INTRODUÇÃO**

- **OBJETIVO** ✓

- **EXPERIMENTAL**

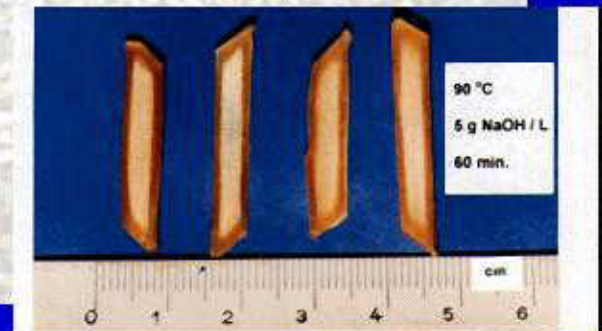
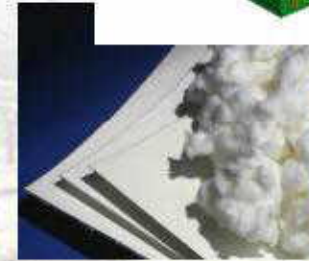
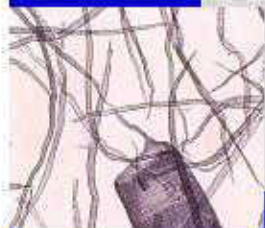
- **RESULTADOS**

- Impregnação dos cavacos

- Análises químicas dos cavacos impregnados

- Neutralização da madeira

- **CONCLUSÕES**



OBJETIVO

Desenvolver um modelo matemático que explique a evolução do conteúdo de NaOH no interior dos cavacos durante a etapa de impregnação Kraft da madeira de *Eucalyptus* spp.

Variáveis independentes:

- DB da madeira,
- Álcali Efetivo,
- Tempo e
- Temperatura.



AGENDA

- INTRODUÇÃO

- OBJETIVO

- EXPERIMENTAL 

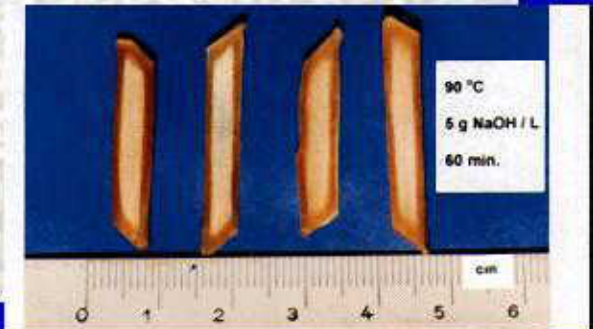
- RESULTADOS

- Impregnação dos cavacos

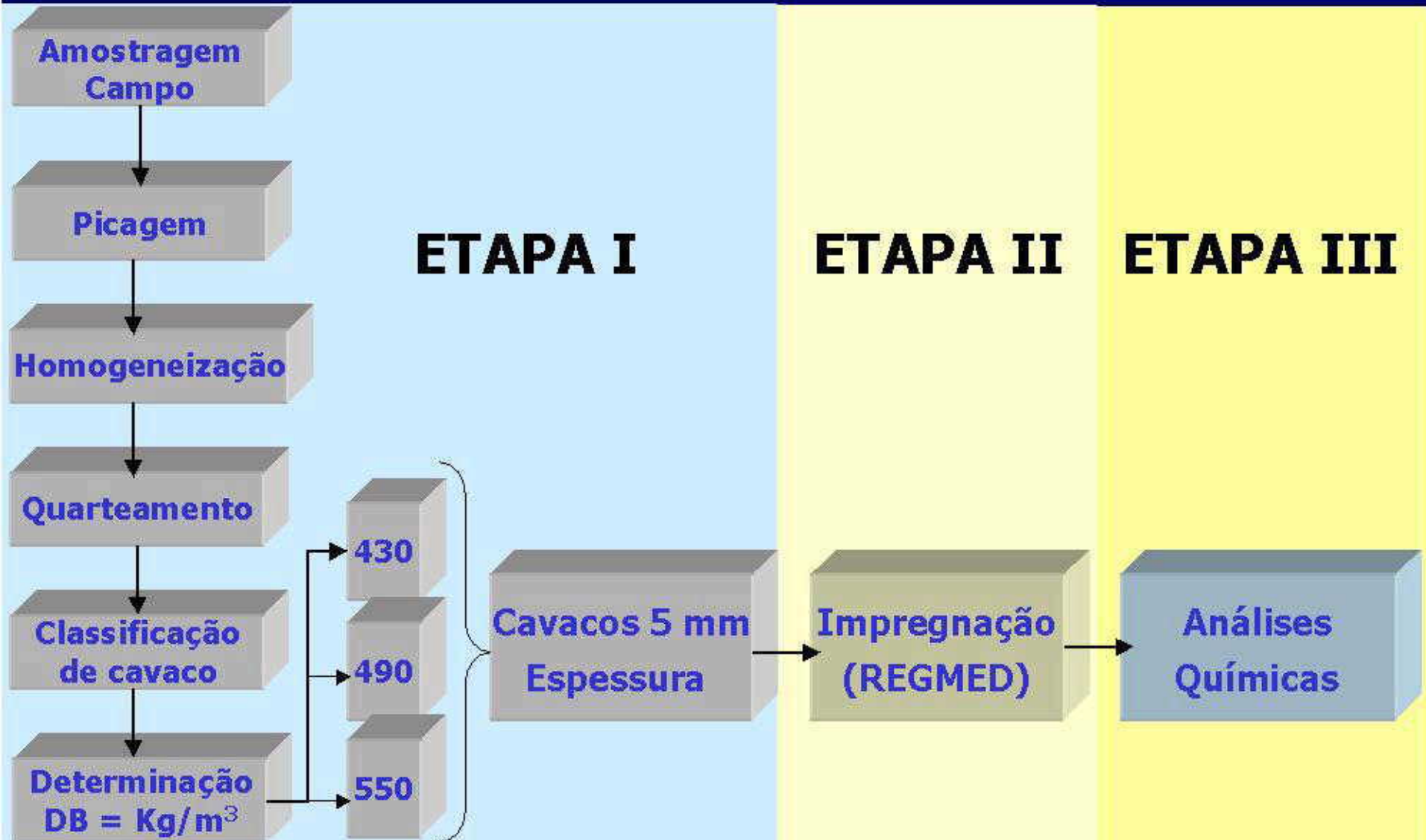
- Análises químicas dos cavacos impregnados

- Neutralização da madeira

- CONCLUSÕES



ETAPAS DO PLANO EXPERIMENTAL



EXPERIMENTAL

Etapa II

Principais Parâmetros de Impregnação dos Cavacos

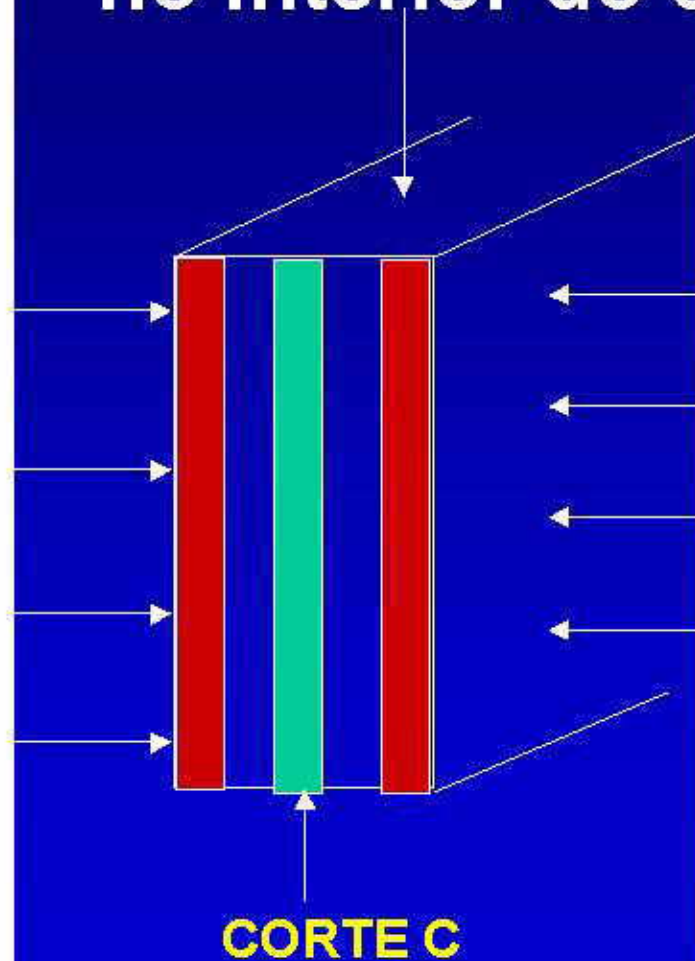
DB, kg/m ³	AE, g NaOH/t ⁽¹⁾	Temperatura, °C ⁽²⁾	Tempo, min	Camadas
430	12,5/22,5/32,5	90/110/130	30/60/110	A/B/C/D/E
490	12,5/22,5/32,5	90/110/130	30/60/110	A/B/C/D/E
550	12,5/22,5/32,5	90/110/130	30/60/110	A/B/C/D/E

(1) Relação licor madeira de 4:1 e sulfidez de 25%.

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

EXPERIMENTAL

Etapa III: Como avaliar a evolução do licor no interior do cavaco?



- Qual a dimensão mais importante?
- Microtomia → A/B/C/D/E
- Análises Químicas → CORTE C
- Fotometria de emissão → Na^+
- Titulometria → HO^-
- CG → Desacetilação
- Neutralização madeira moída.

AGENDA

- **INTRODUÇÃO**

- **OBJETIVO**

- **EXPERIMENTAL**

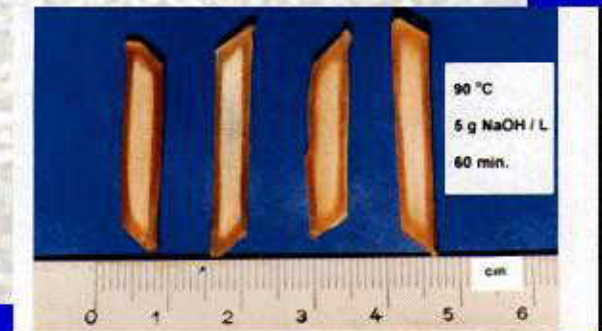
- **RESULTADOS** 

- Análises químicas dos cavacos impregnados

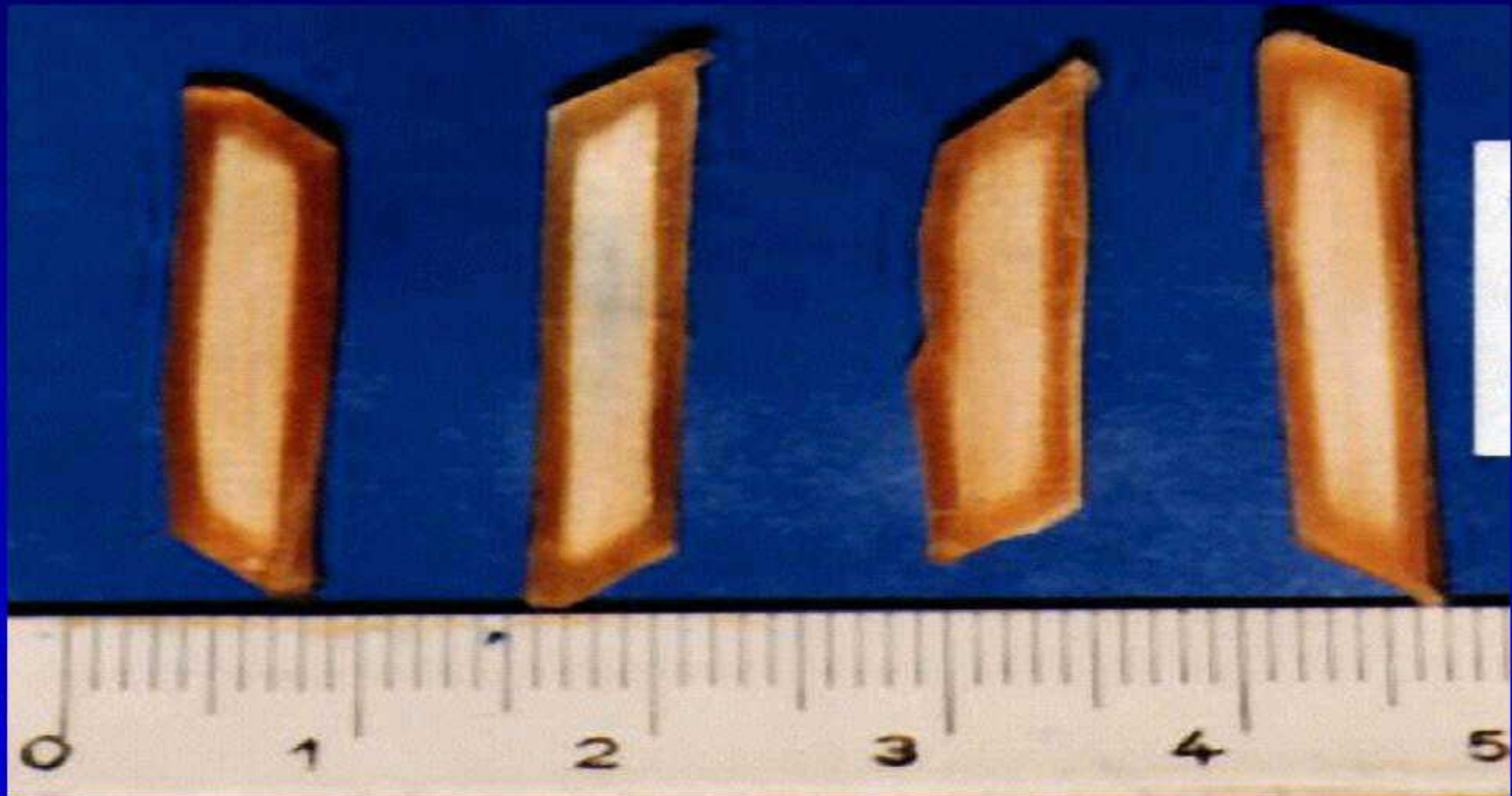
- Impregnação dos cavacos

- Neutralização da madeira

- **CONCLUSÕES**

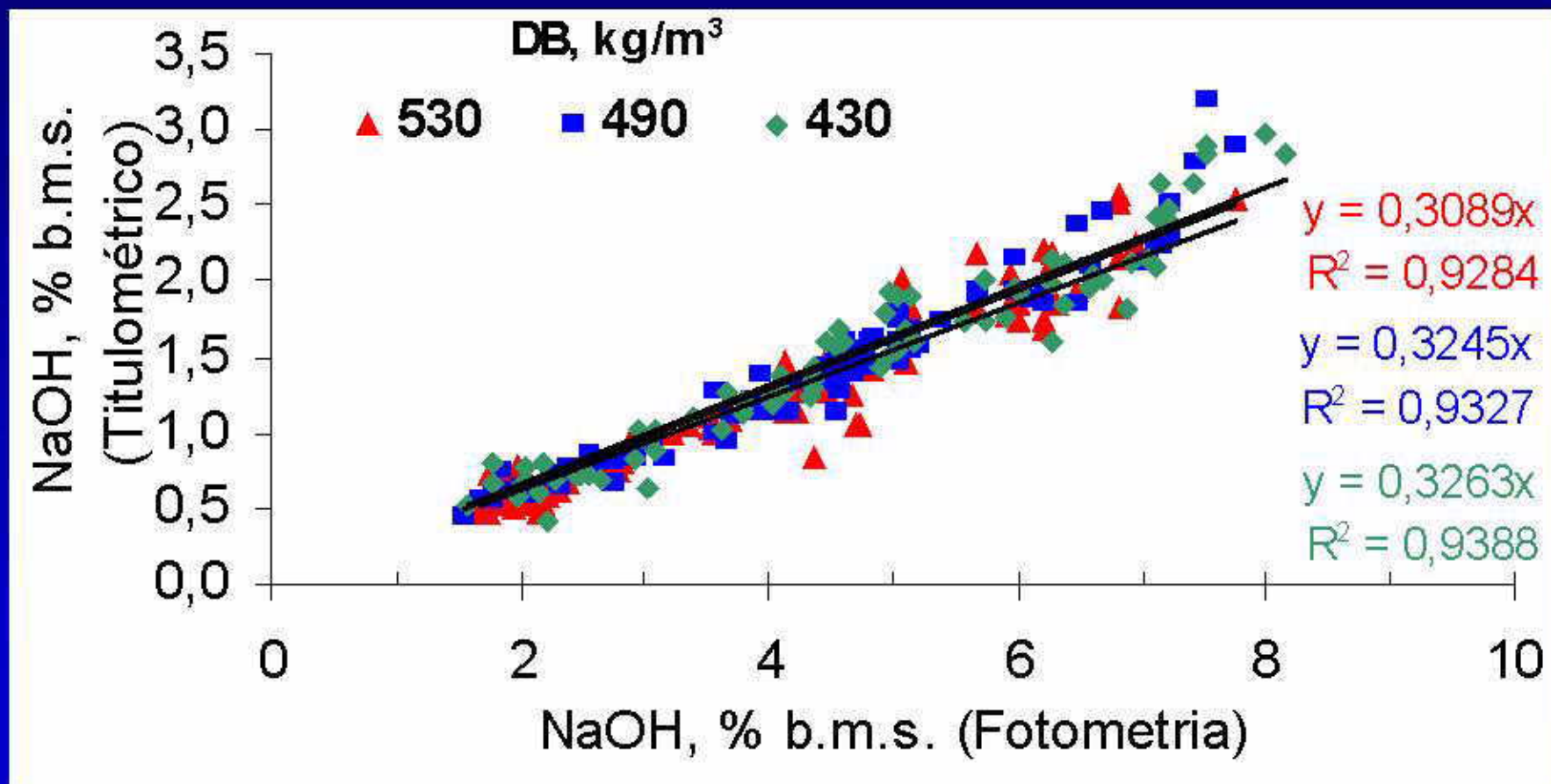


Impregnação dos Cavacos



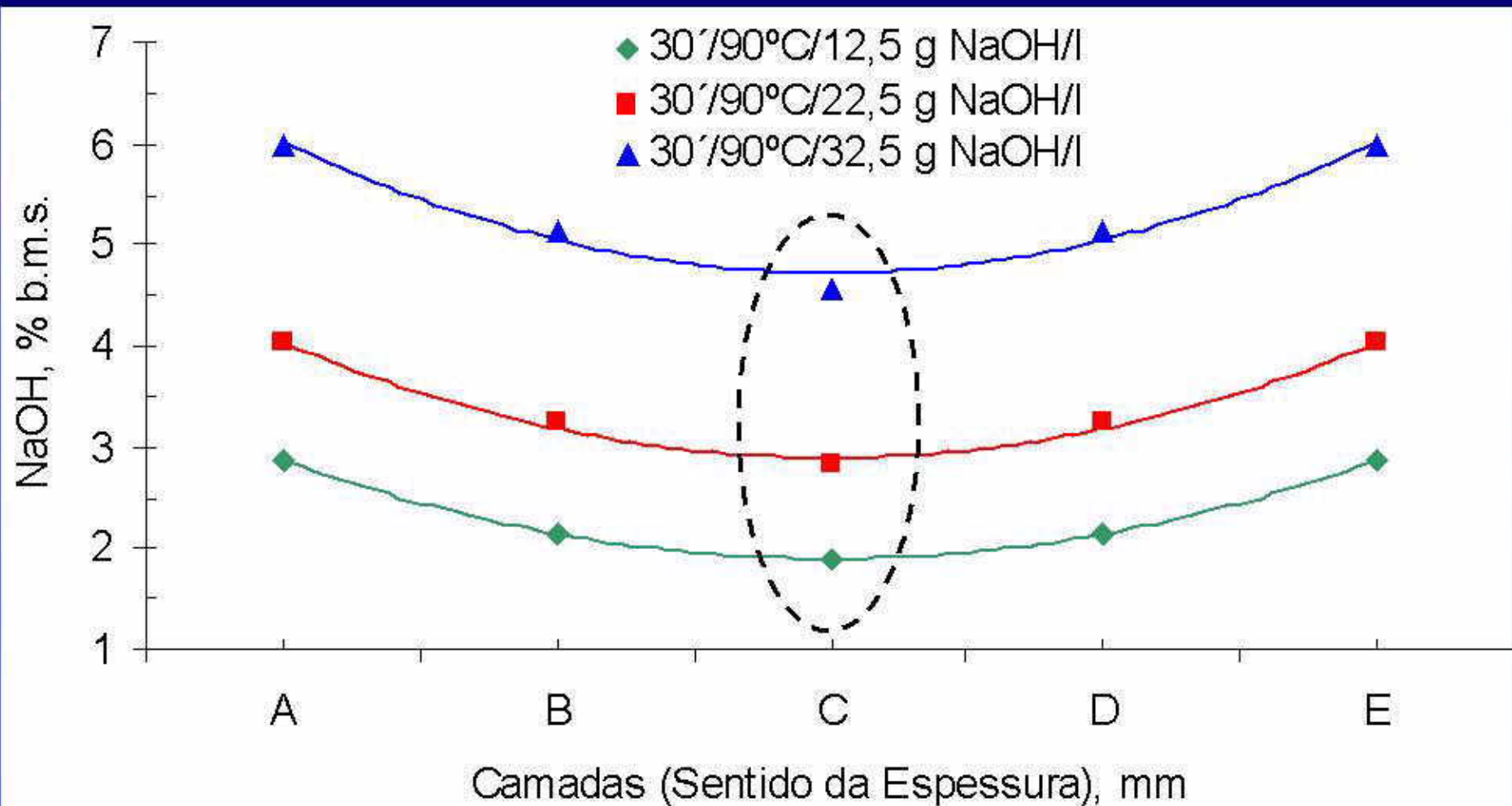
Impregnação dos Cavacos

Fotometria de emissão \rightarrow Na^+ vs. Titulometria \rightarrow HO^-



Impregnação dos Cavacos

Perfil de NaOH f Espessura do cavaco (550 kg/m³)



Impregnação dos Cavacos

Tratamento Matemático

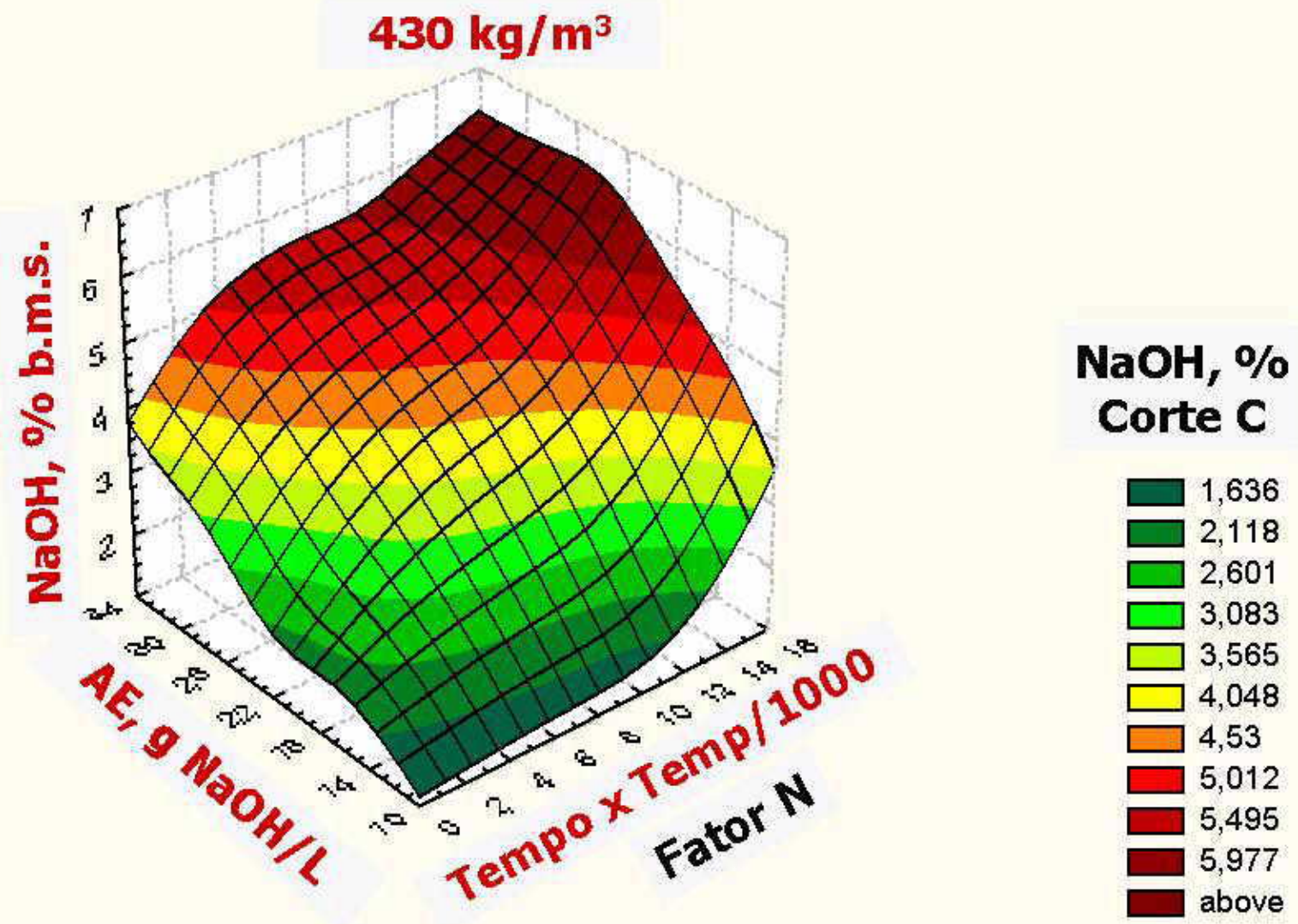
Conteúdo de NaOH, % b.m.s \rightarrow CORTE C \rightarrow Y

Figuras de superfície de resposta para cada madeira

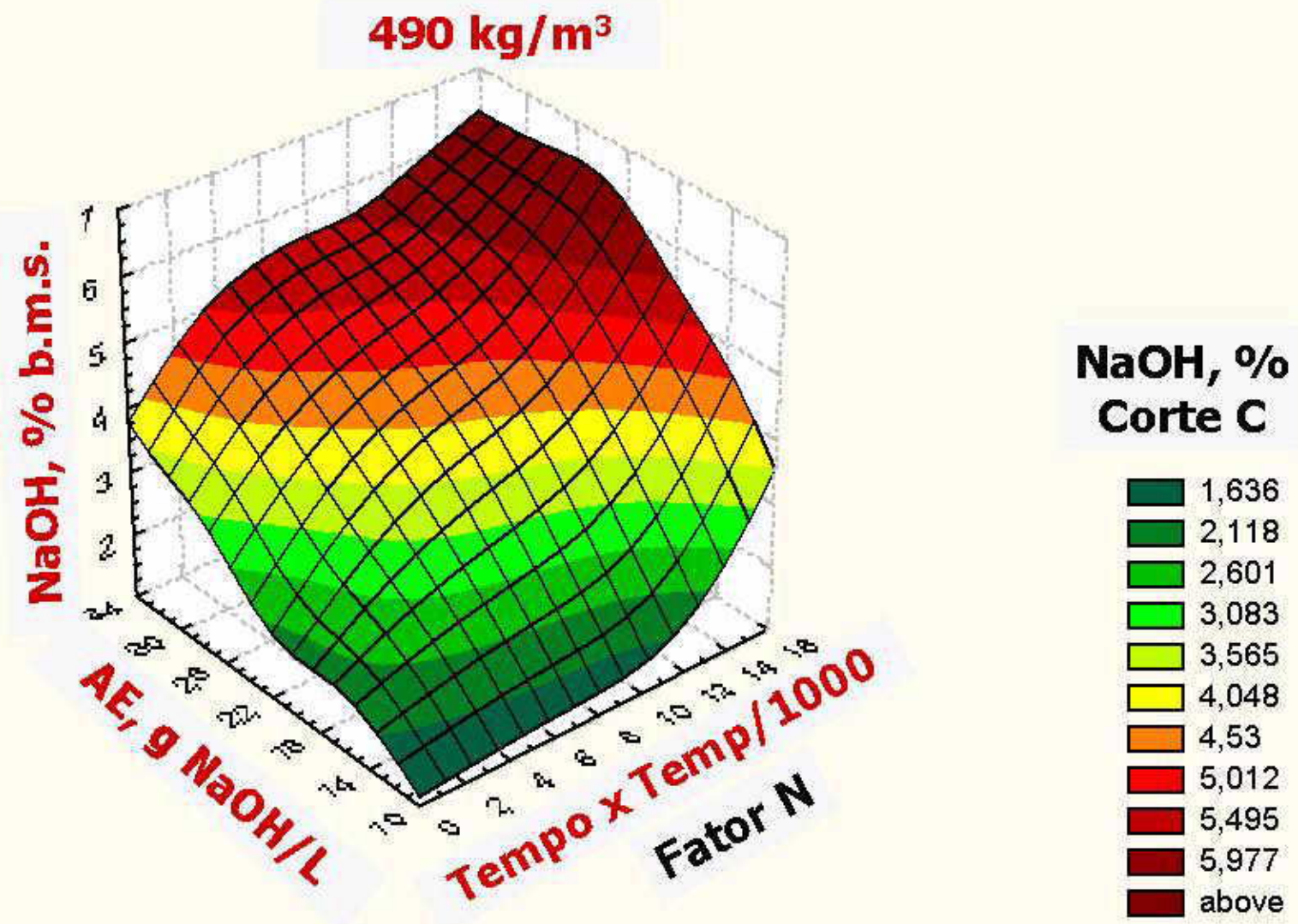
Matriz de correlação

Modelo Matemático

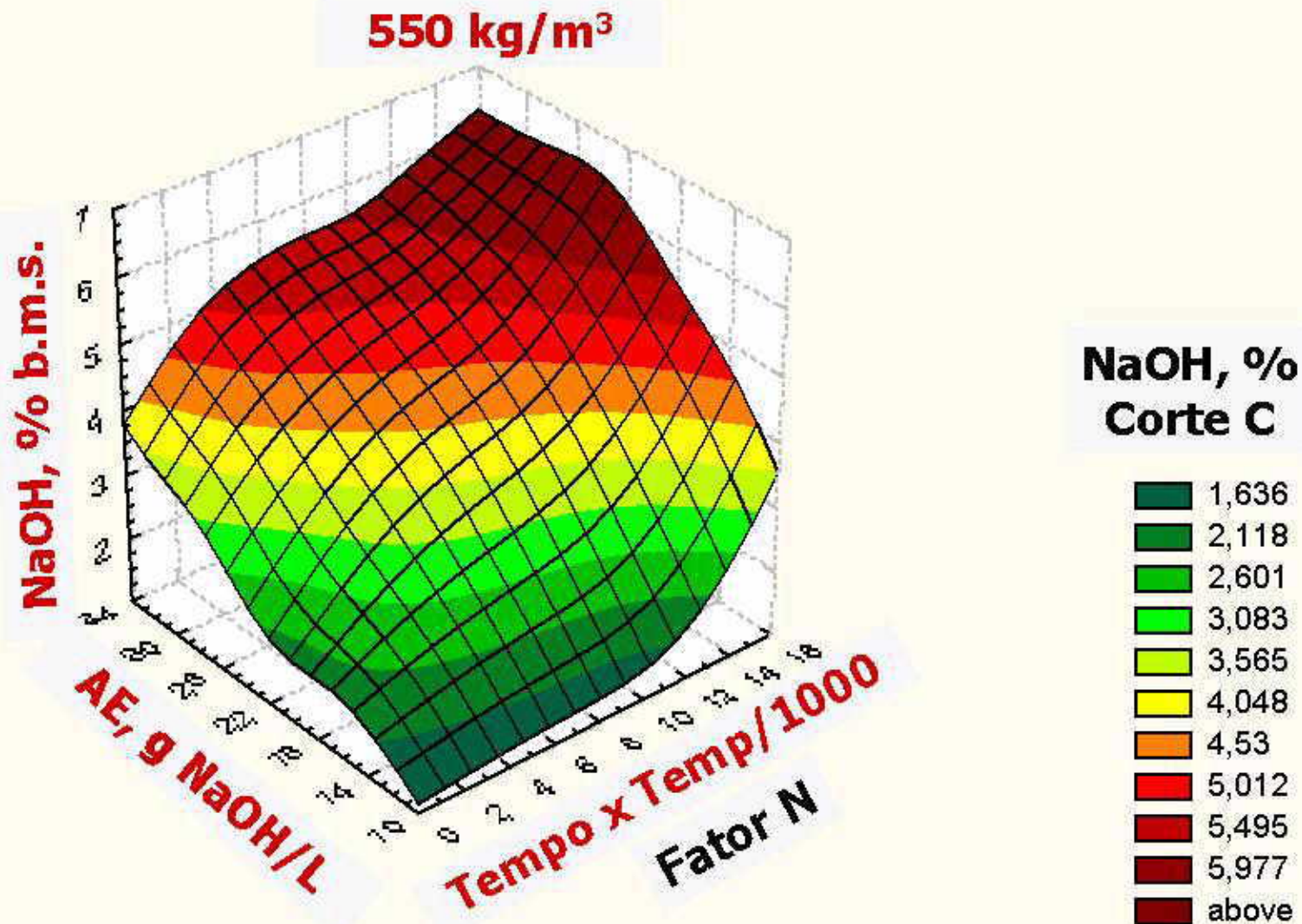
Impregnação dos Cavacos



Impregnação dos Cavacos



Impregnação dos Cavacos



Impregnação dos Cavacos

Tratamento Matemático

Matriz de correlação

- ✓ Observar a influência das variáveis independentes na variável dependente
- ✓ Mostrou que não existe correlação entre as variáveis independentes

Variáveis	Correlação
Tempo, min.	0,20
Temperatura, °C	0,22
Carga Alcalina, g NaOH/L	0,92
Densidade Básica, kg/m ³	-0,06

Impregnação dos Cavacos

Tratamento Matemático

Regressão não linear → Software Statistic for Windows

$$Y = b_0 + b_1 \times t^{b_2} \times b_3 \times T^{b_4} \times b_5 \times AE^{b_6} \times b_7 \times DB^{b_8} + \varepsilon$$

$$\text{NaOH, \%} = -1,83 + 0,48 * t^{0,11} * T^{0,40} * 0,59 * AE^{0,69} * 0,82 * DB^{-0,33} + \varepsilon$$

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

Onde:

Y = NaOH no Corte C, % b.m.s.

t = tempo, min

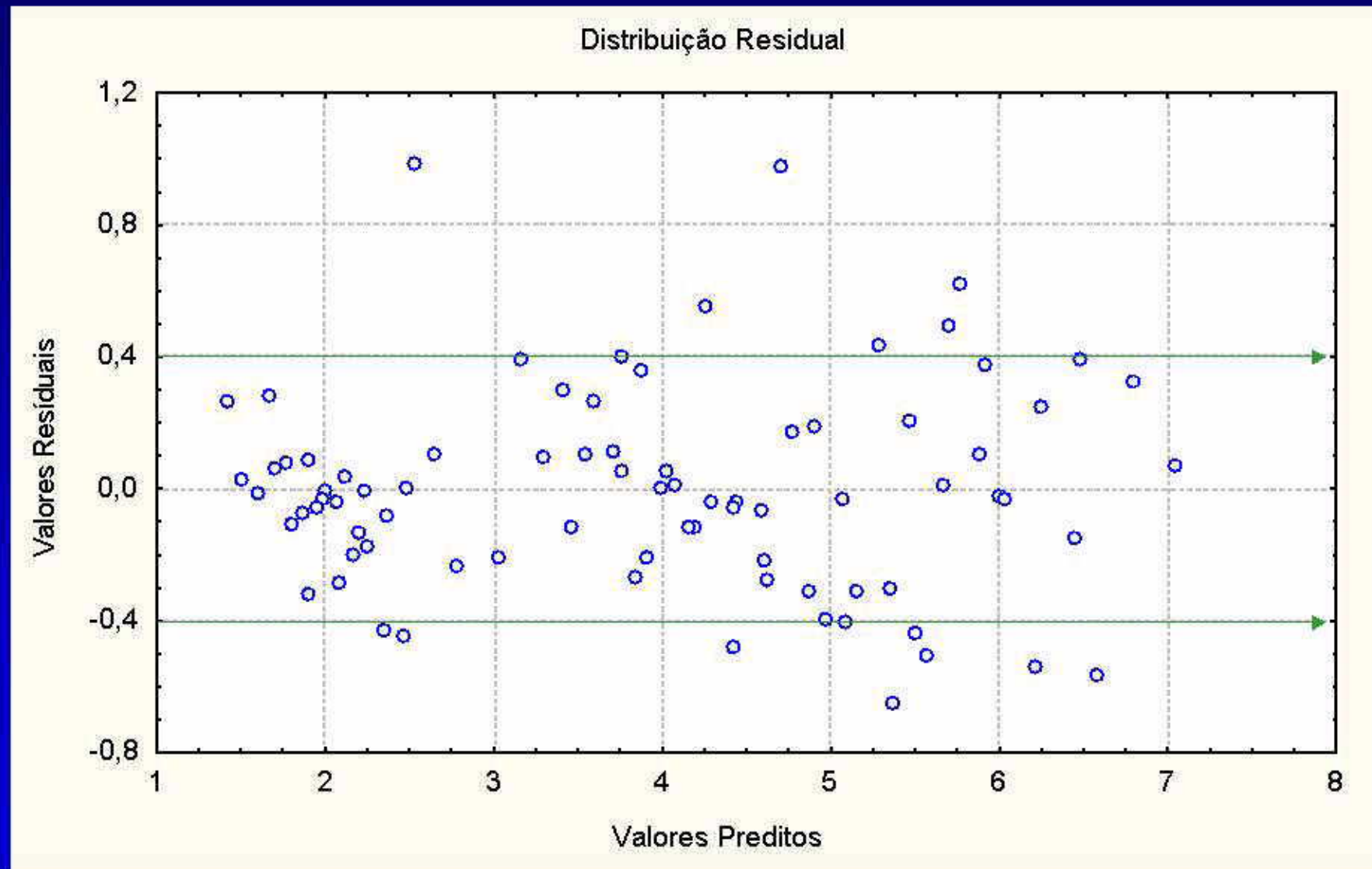
T = Temperatura, °C

AE = Álcali efetivo, g NaOH/l

DB = Densidade básica, kg/m³

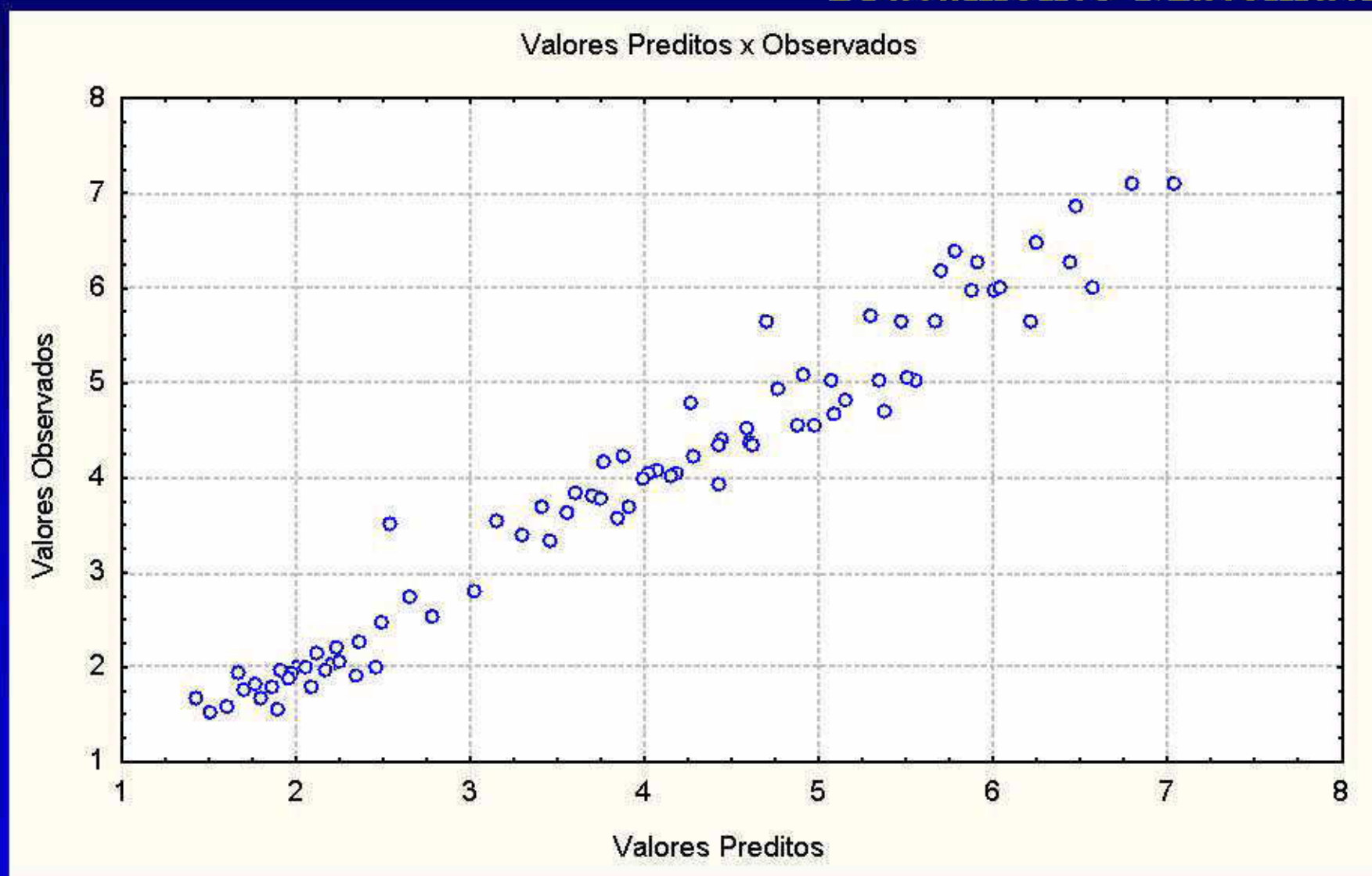
Impregnação dos Cavacos

Tratamento Matemático



Impregnação dos Cavacos

Tratamento Matemático



Predição do NaOH Impregnado

Aplicação Industrial

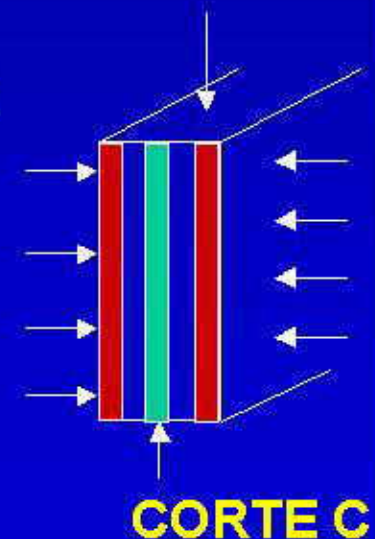
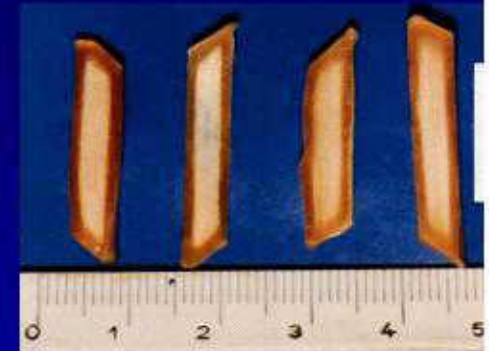
$$Y = b_0 + b_1 \times t^{b_2} \times b_3 \times T^{b_4} \times b_5 \times AE^{b_6} \times b_7 \times DB^{b_8} + \varepsilon$$

Coefficiente	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Estimativa	-1,832	1,0354	0,1087	0,9650	0,4203	0,5916	0,6863	0,8157	-0,3329

Tempo, min.	Temp; °c	AE, g NaOH/l	Dens. Básica, kg/m³	NaOH, % b.m.s
60	110	22,0	500	3,89

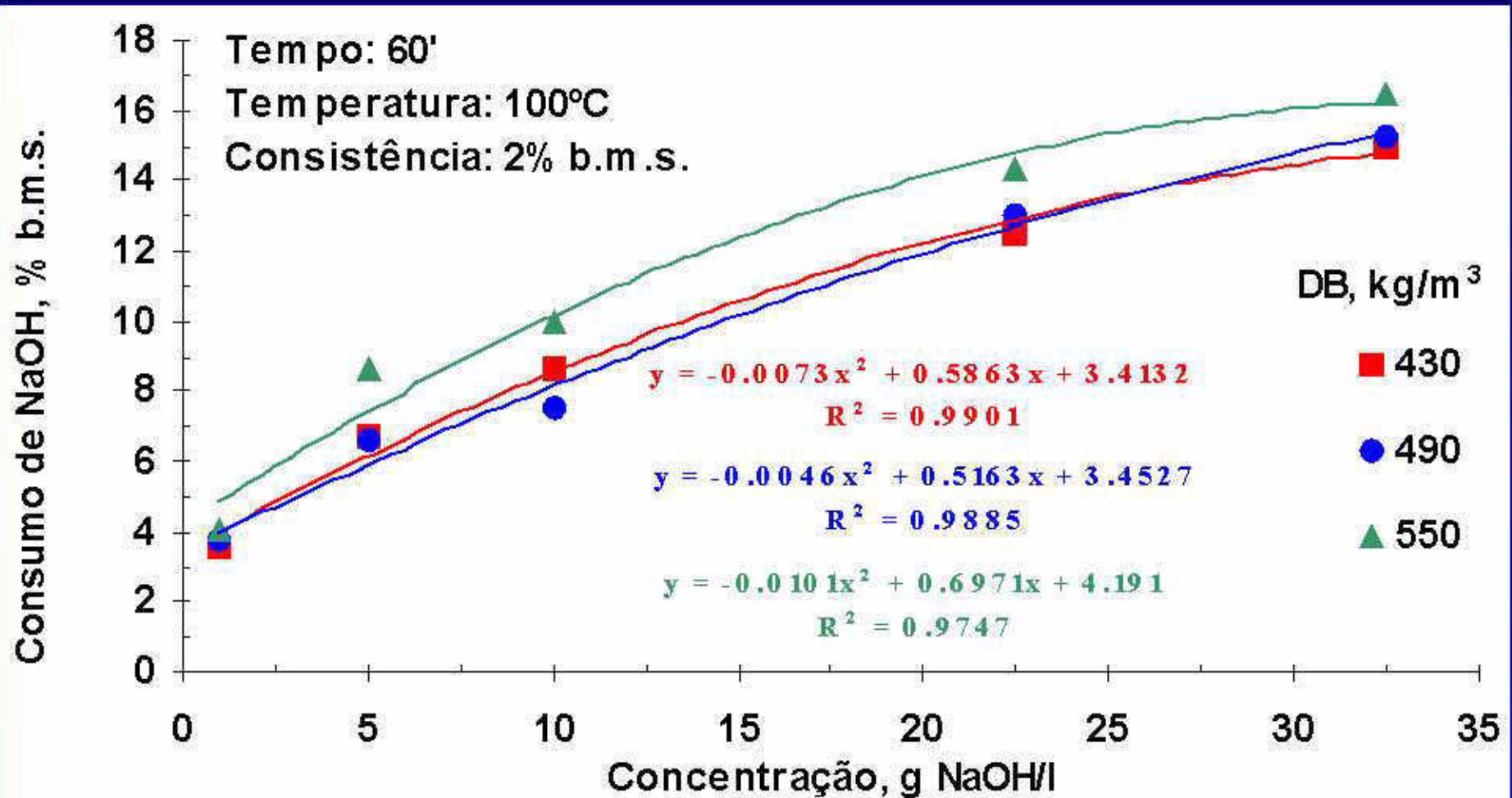
Impregnação dos Cavacos

- Qual a dimensão mais importante?
- Evolução do NaOH → CORTE C
 - Fotometria x Titulometria
- Neutralização madeira moída
- Qual seria o conteúdo ideal de NaOH no interior do Cavaco?????



Neutralização da Madeira Moída

Qual é a massa ideal de NaOH no interior do cavaco?

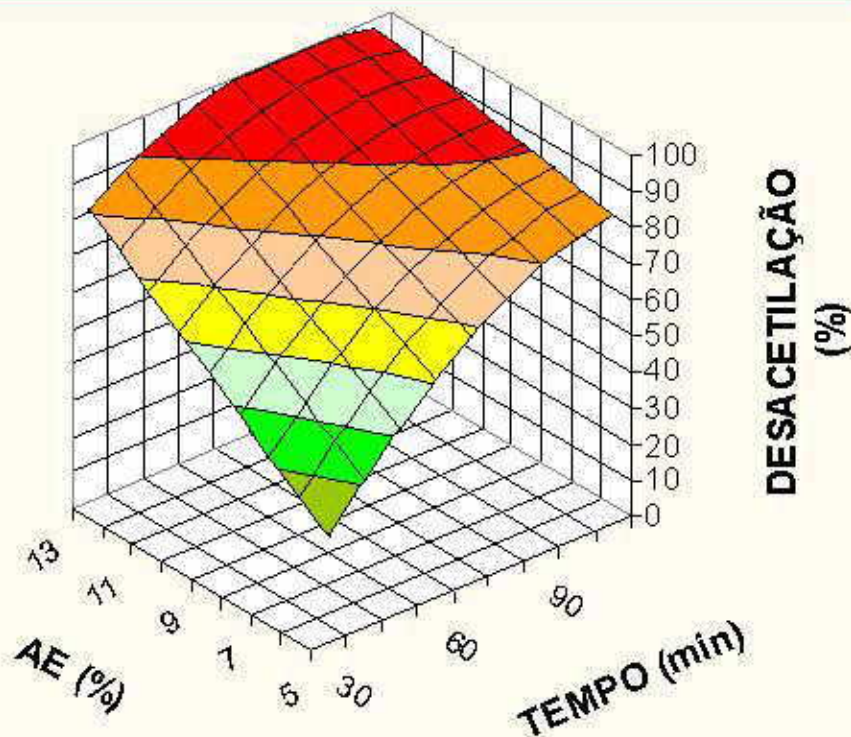


Impregnação dos Cavacos

Comportamento da DESACETILAÇÃO

Madeira de 430 kg/m³
Temperatura de 110°C
Conteúdo Grupos acetila = 2,3% b.m.s.

- 90-100
- 80-90
- 70-80
- 60-70
- 50-60
- 40-50
- 30-40
- 20-30
- 10-20
- 0-10



CONCLUSÕES & SUGESTÕES

- ✓ O mecanismo de neutralização/impregnação dos cavacos de *Eucalyptus* spp. é explicado pelo modelo matemático. ($R^2 = 96,2\%$)
- ✓ O modelo é uma ferramenta para controle de processo.
 - Otimizar as condições de impregnação
 - Buscar ganhos de RD/estabilidade/AE.



CONCLUSÕES & SUGESTÕES

- **A neutralização das madeiras avaliadas consumiu cerca $3,8 \pm 0,4\%$ de NaOH**
 - **Desprezando-se as restrições de acessibilidade,**
 - **Concentração inicial de álcali.**
- **A análise de correlações evidenciou:**
 - **AE \Leftrightarrow apresentou a maior influencia;**
 - **DB \Leftrightarrow não interferiu significativamente na impregnação.**
- **A desacetilação mostrou uma tendência similar à observada para NaOH nos cavacos de eucalipto.**

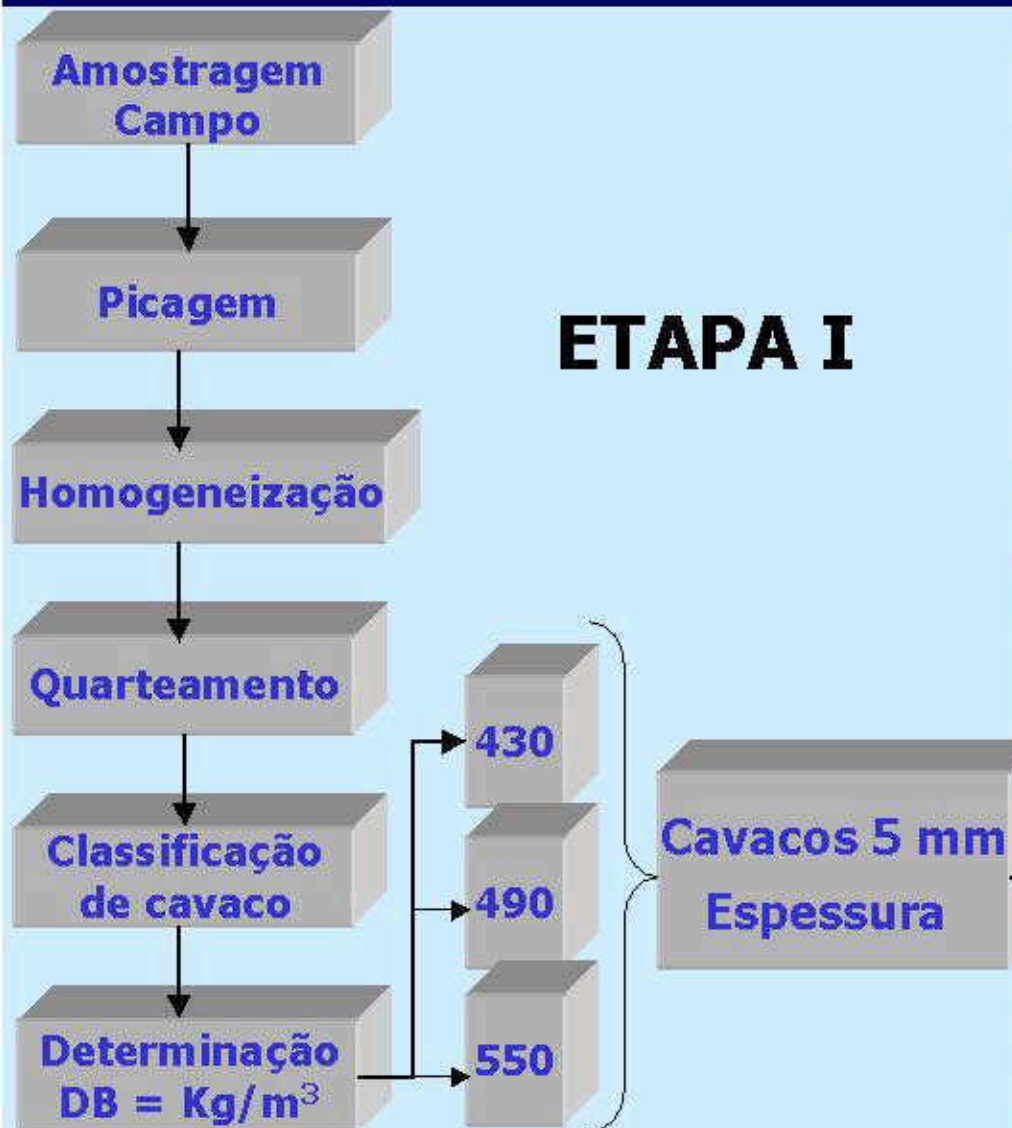
CONCLUSÕES & SUGESTÕES

- **Determinar melhor qual o valor ideal NaOH no interior do cavaco?????**
- **Avaliar o efeito das diferentes espessuras dos cavacos.**
- **Avaliar o efeito da impregnação/condições na uniformidade da deslignificação (processo).**

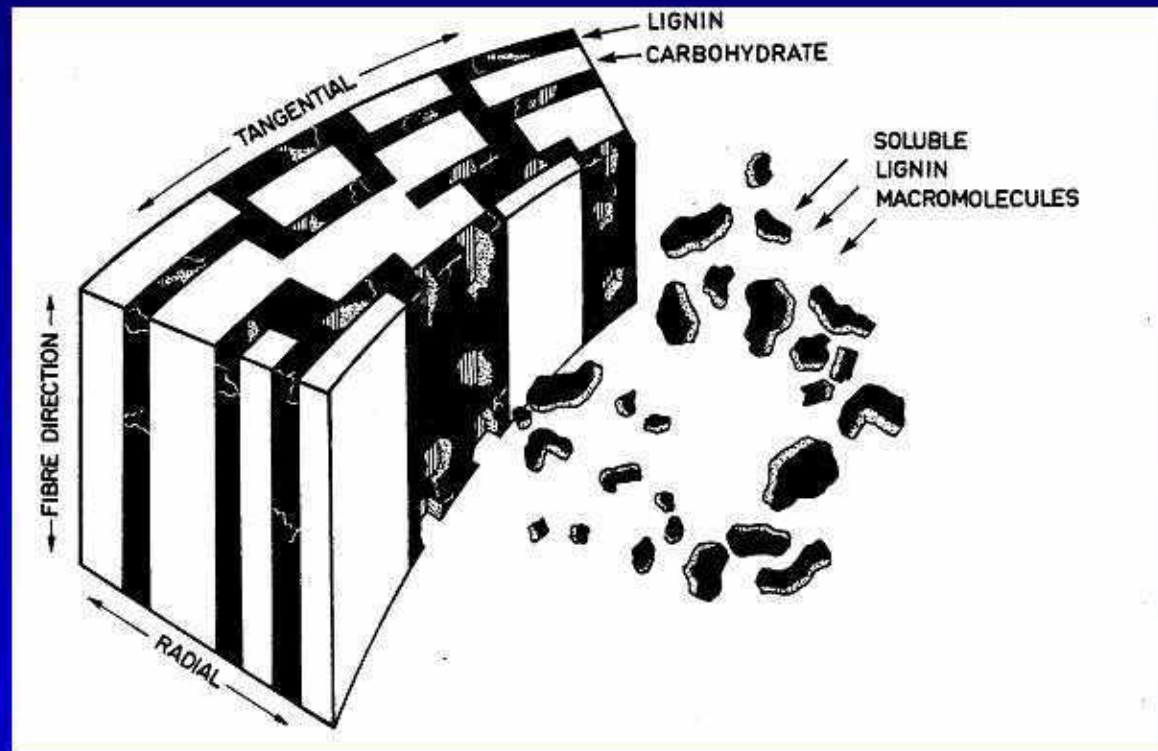


Obrigado

ETAPAS DO PLANO EXPERIMENTAL

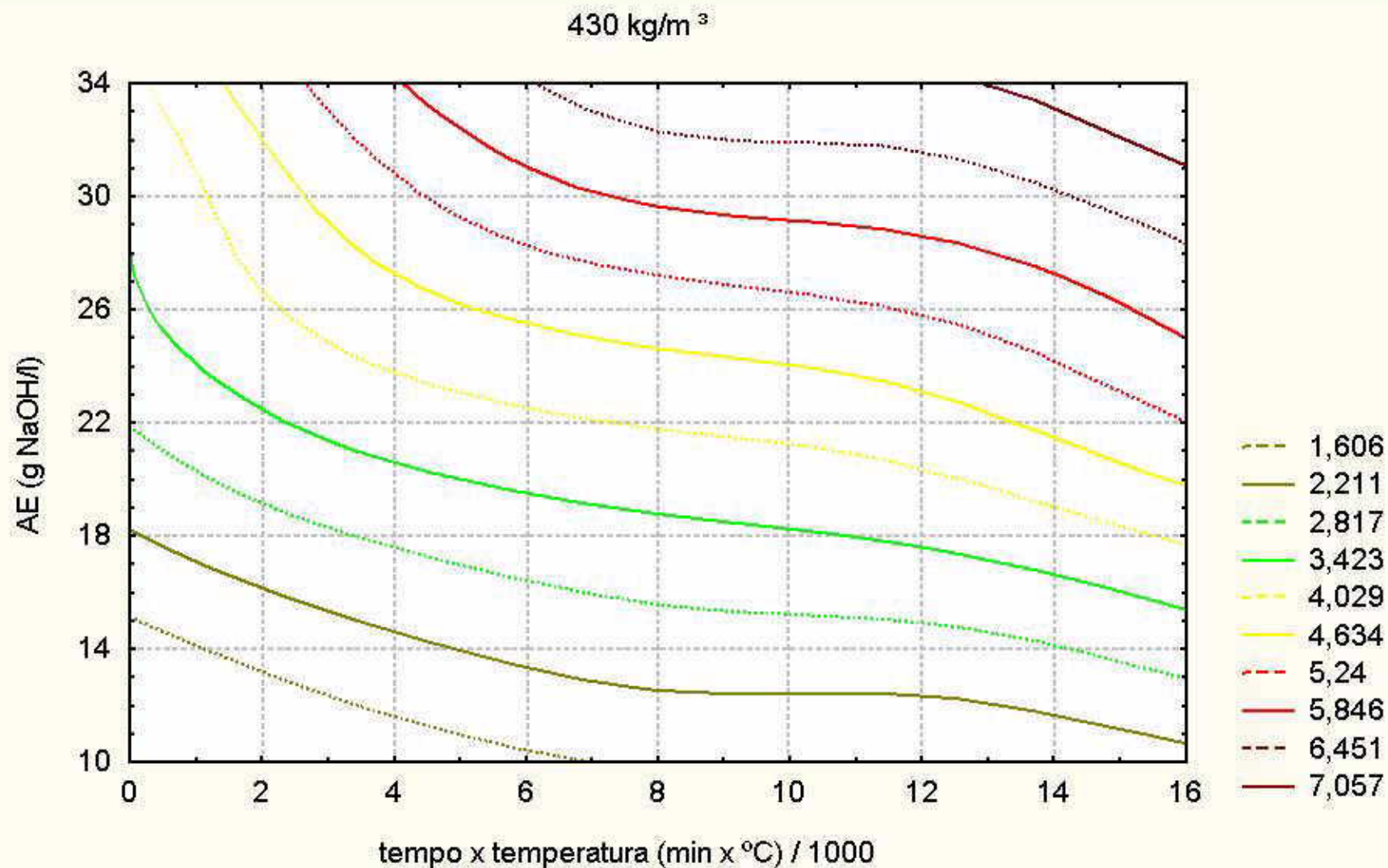


Estrutura dos Microporos da Parede Celular

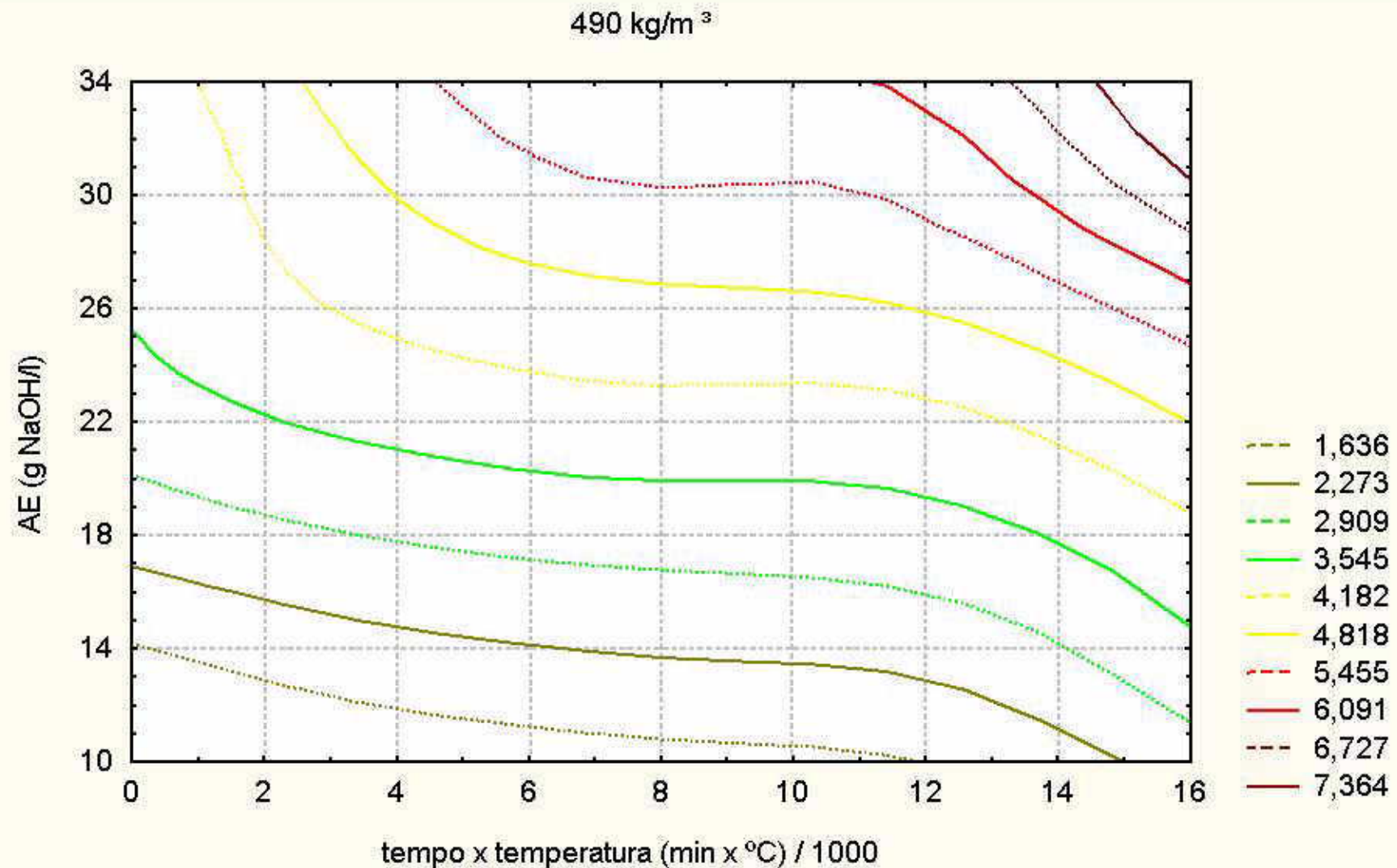


Reproduzido de Goring [19]

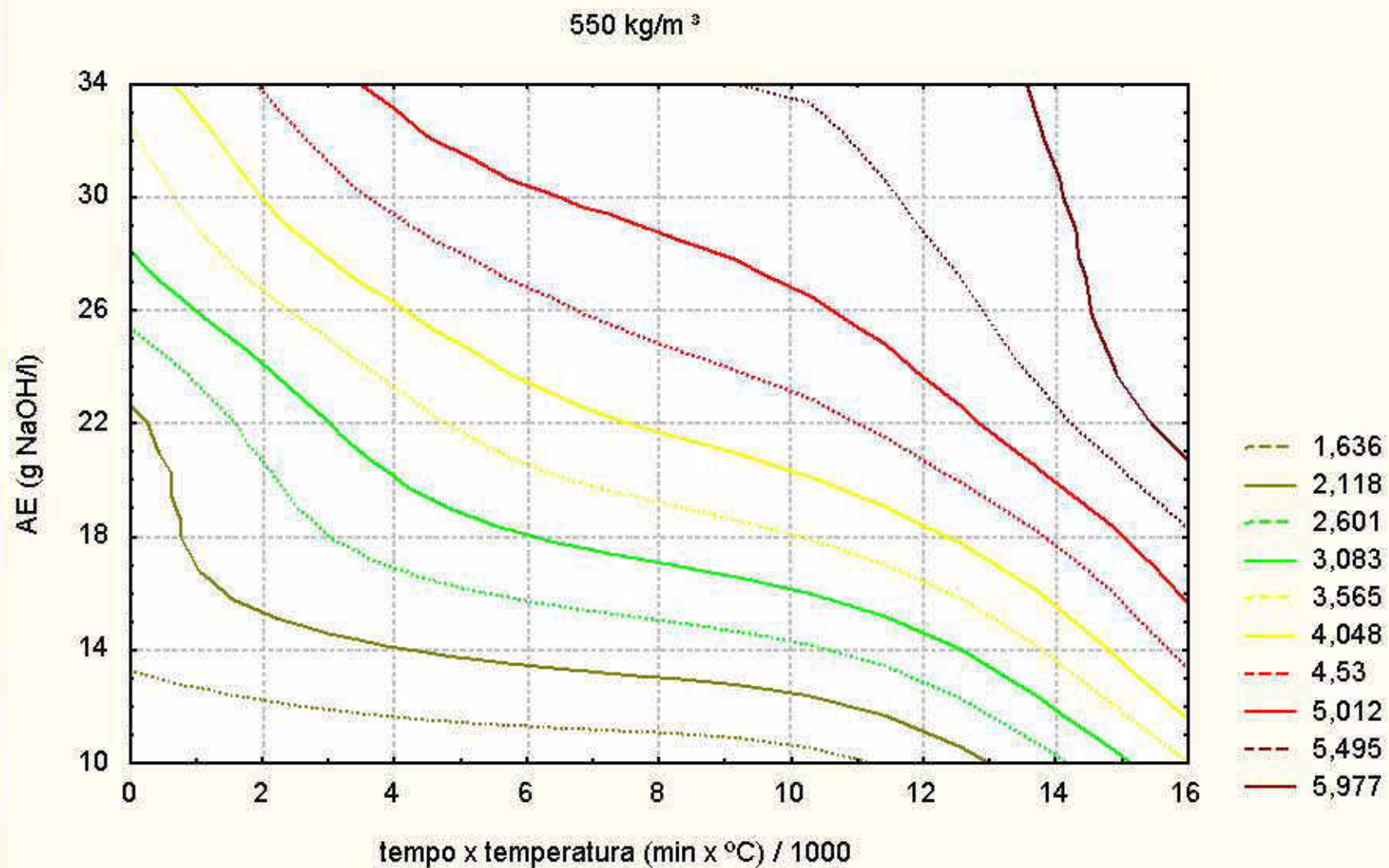
Impregnação dos Cavacos



Impregnação dos Cavacos



Impregnação dos Cavacos



Diferenças entre Penetração e Difusão do Licor na Madeira

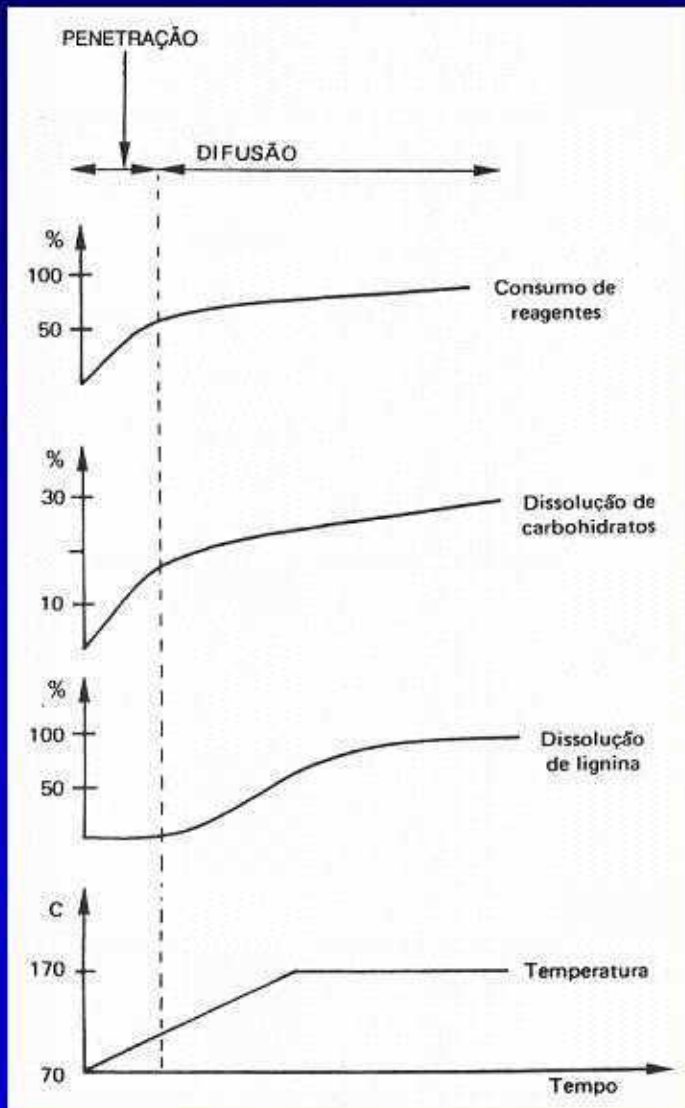
Penetração

- Ocorre através de vasos e lúmens das fibras, traqueídeos e parênquimas, via pontuações
- Máxima em madeira seca
- Eficiente em longas distâncias na direção longitudinal
- Não é efetiva perpendicularmente à direção das fibras
- Grande diferenças entre cerne/alburno, diferentes espécies, folhosas/coníferas, primavera/verão
- Pouco sensível à composição do licor

Difusão

- Ocorre por difusão em água
- Máxima em madeira saturada de água
- Eficiente apenas em curtas distâncias
- Efetiva perpendicularmente à direção das fibras
- Pequenas diferenças entre diferentes tipos de madeira
- Muito sensível à composição do licor

Características do Cozimento Kraft



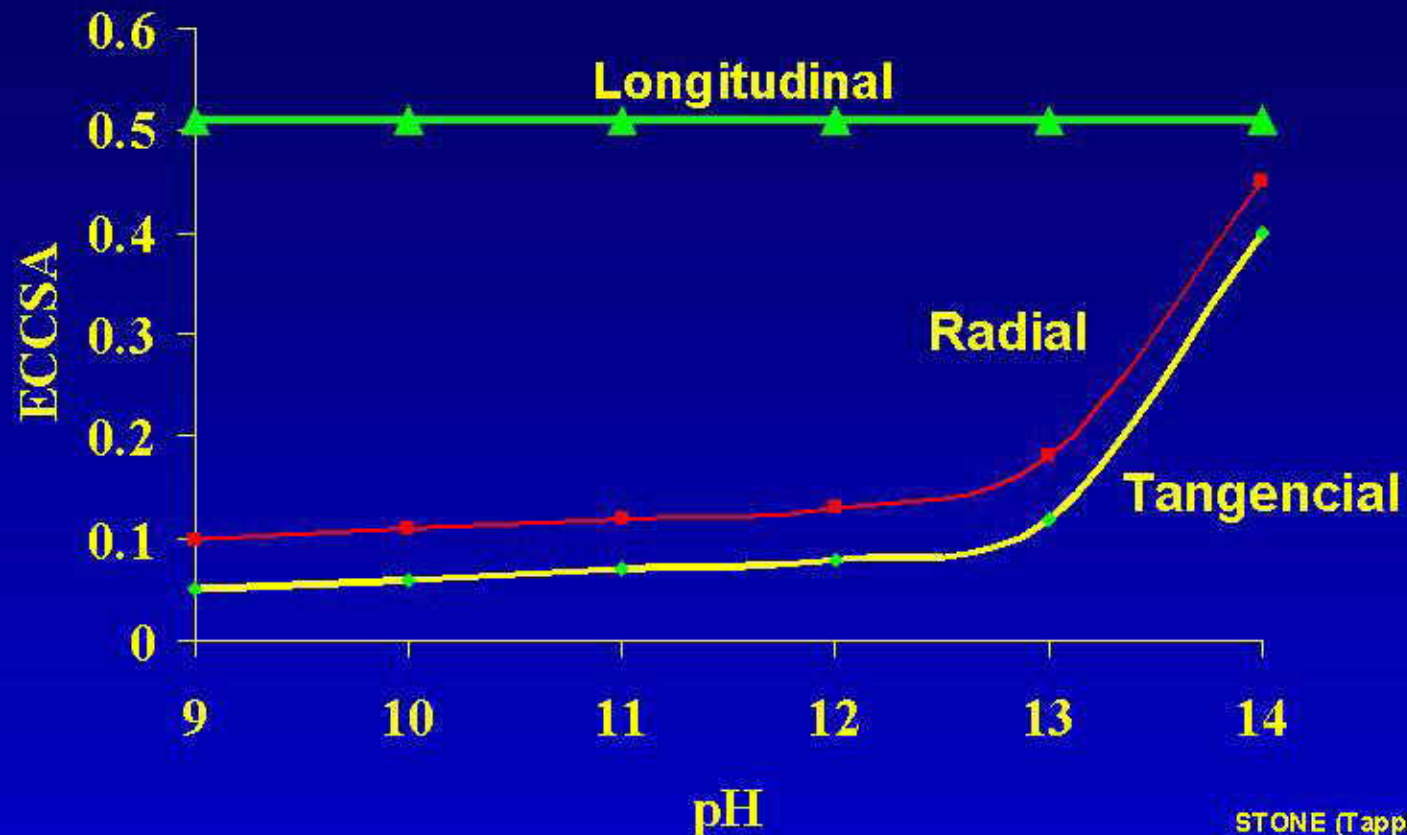
Hartler, N.

Efeito do Tamanho dos Cavacos

- **Três Dimensões**
 - **Comprimento**
 - **Espessura**
 - **Largura**
- **Penetração Uniforme do Licor**



Taxas de Penetração do Licor



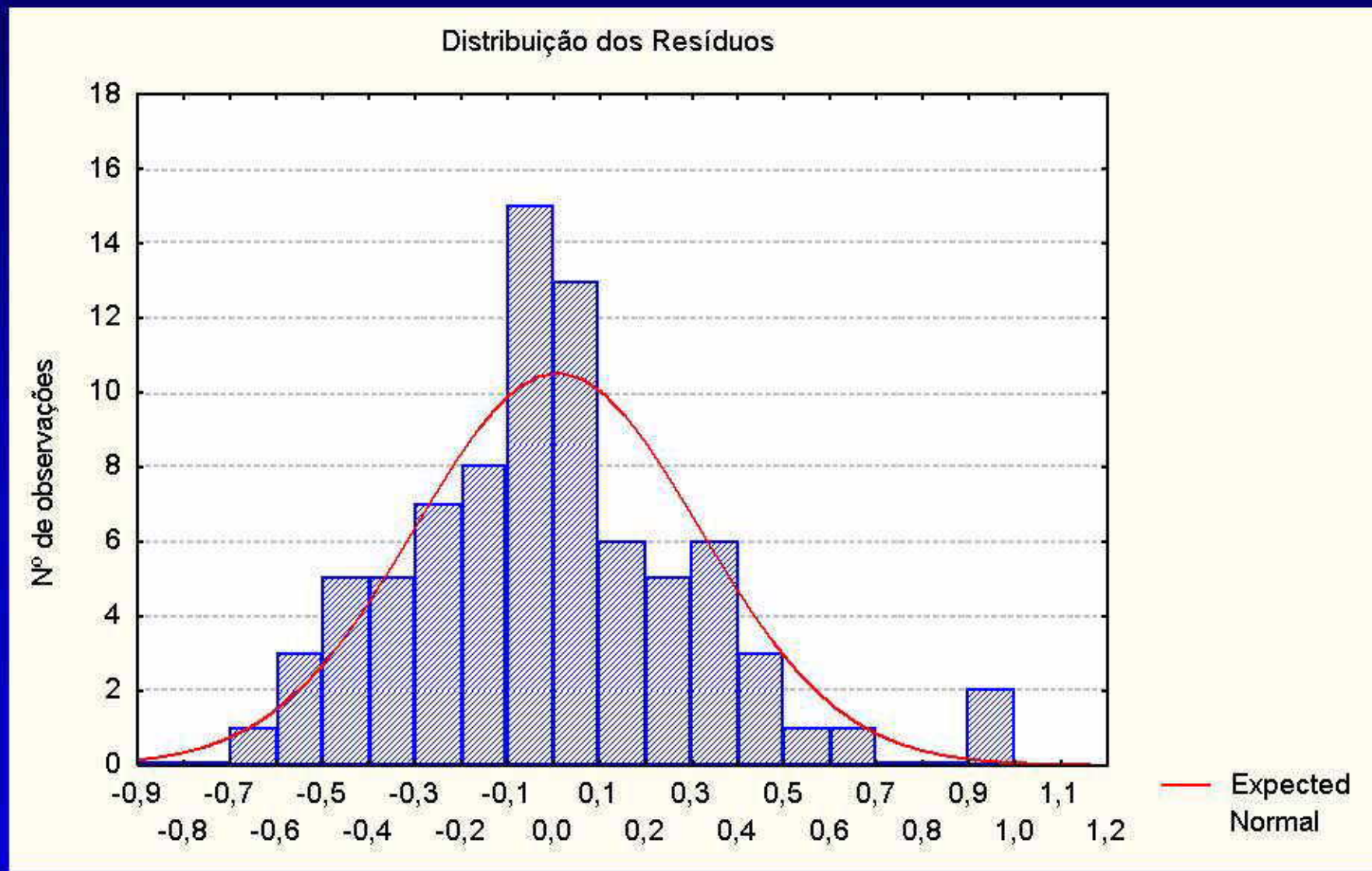
ECCSA – Effective Capillary Cross Sectional Area (Área Transversal de Capilaridade Efetiva)

Relação entre a condutividade da madeira saturada de licor e a condutividade do licor.

É uma boa estimativa da taxa de difusão do licor no interior dos cavacos.

Impregnação dos Cavacos

Tratamento Matemático



Características Anatômicas e Químicas da Madeira

Características	Folhosas	Coníferas
Anatômicas	Vasos – excelente condução líquidos, extremidades livres Parênquimas Radiais – conectadas vasos, fluxo transversal	Traqueídeos – extremidades fechadas, dificultando. Pontuações – favorecem fluxo transversal
Químicas	Extrativos e tiloses dificultam	Resinas em altas concentrações dificultam