



NORTH-WEST UNIVERSITY
YUNIBESITI YA BOKONE-BOPHIRIMA
NOORDWES-UNIVERSITEIT

sc-CO₂ impregnering van houtpreserveermiddels

Neels le Roux

B.Sc. (PU vir CHO), Hons.Chem. (NWU)

Desember 2006

*Verhandeling voorgelê ter gedeeltelike nakoming
van die graad Magister Scientiae aan die
Noordwes-Universiteit Potchefstroomkampus*

Studieleier: Prof E.L.J. Breet

Inhoudsopgawe

Opsomming	3
Abstract	4
Doelwitstelling	5
Superkritieke Koolstofdoksied	9
2.1 Eienskappe van sc-CO₂	10
2.2 Aanwendingsmoontlikhede vir sc-CO₂	11
2.2.1 <i>Skeidingstegnologie</i>	11
2.2.2 <i>Chemiese reaksies</i>	12
2.2.3 <i>Deeltjievorming</i>	12
2.2.3.1 <i>RESS (Rapid expansion of supercritical solution)</i>	12
2.2.3.2 <i>GAS (gas antisolvent) en SAS (supercritical antisolvent)</i>	13
2.2.3.3 <i>SEDS (solution enhanced dispersion by supercritical fluids)</i>	14
2.2.3.4 <i>PGSS (particles from gas-saturated solution)</i>	14
2.2.4 <i>Veredelingsstegnologie</i>	15
2.2.5 <i>Superkritieke-fluïed-chromatografie</i>	15
2.2.6 <i>Impregnering</i>	16
Vorige houtimpregneringstudies	19
3.1 sc-CO₂ impregnering van 'n verhardingshars	19
3.2 sc-CO₂ impregnering van kleurstowwe	21
Tegniese aspekte	25
4.1 Materiale	25
4.2 Apparaat	26
4.2.1 <i>Varian PrepMaster[®]/AccuTrap[®]</i>	26
4.2.2 <i>Isco SFX220</i>	28
4.2.3 <i>Swiss Nova</i>	30
4.3 Eksperimentele prosedures	31
4.3.1 <i>Oplosbaarheid</i>	31
4.3.2 <i>Impregnering</i>	33

4.3.3	<i>Analise</i>	34
4.3.3.1	Porievolume in terme van wateropname	34
4.3.3.2	Kwikporosimetrie	36
4.3.3.3	Mikroskopie	37
4.3.3.4	Breeksterktetoets	37
Impregneringsverwante groothede.....		40
5.1	Impregneringskapasiteit	40
5.1.1	<i>Wateropname</i>	41
5.1.2	<i>Kwikporosimetrie</i>	41
5.2	Oplosbaarheid van kreosoot en CCA in sc-CO₂	44
Impregneringsresultate		46
6.1	Impregneringskondisies	46
6.2	Impregnering met kreosoot	47
6.3	Impregnering met CCA.....	48
6.4	Ligmikroskopie	52
6.5	Impregnering op loodsaanlegskaal	55
6.6	Breeksterktetoets	55
6.7	Impregnering met N₂	57
Evaluering.....		59
7.1	Sukseste	59
7.2	Tekortkominge	60
7.3	Verdere studies.....	60
Dankbetuiging		63

Opsomming

Die moontlikheid om twee houtsoorte (denne, populier) met twee verskillende preserveermiddels (kreosoot, CCA) met behulp van superkritieke koolstofdoksied ($sc\text{-CO}_2$) as draer te impregneer, is ondersoek omdat die behandeling van houtpale in elektrisiteitsverspreidingsnetwerke en in die landbousektor aktueel is. Die unieke oplosmiddel- en vervoereienskappe van $sc\text{-CO}_2$ het as motivering gedien om in aansluiting by vorige houtimpregneringstudies (verhardingshars, kleurstowwe) die impregnering van preserveermiddels te ondersoek.

Twee belangrike groothede is bepaal voordat impregneringslopië uitgevoer is. Die impregneringskapasiteit van die twee houtsoorte is gemeet deur gravimetries vas te stel hoeveel water en kwikporosimetries vas te stel hoeveel kwik deur die hout opgeneem kan word. Die resultate het onderling goed vergelyk en is gebruik om te voorspel hoeveel preserveermiddel potensieel geïmpregneer kan word. Dit het as 'n maatstaf vir doeltreffende impregnering gedien. Die oplosbaarheid van die preserveermiddels in $sc\text{-CO}_2$ is met behulp van 'n superkritieke ekstraktor (Isco) in statiese modus gemeet omdat verwag is dat dit 'n belangrike rol in die impregneringsmeganisme mag speel.

Die impregnering van spesiaal voorbereide houtmonsters is uitgevoer in 'n plaaslik vervaardigde monsterhouer wat op 'n bestaande superkritieke ekstraktor (Varian) pas. Die impregneringseksperimente op laboratoriumskaal is met 'n groter superkritieke ekstraktor (Swiss Nova) na loodsaanlegkskaal uitgebrei.

Die houtmonsters kon slegs gedeeltelik geïmpregneer word (kreosoot: 12% m/m vir populier en 25% m/m vir denne; CCA: 7% m/m vir populier en 19% m/m vir denne) omdat dit ligmikroskopies geblyk het dat nie een van die twee preserveermiddels die houtporieë gevul het nie maar eerder aan die vaatbondels gebind het. Die drukafhanklikheid van die impregnering het aan die lig gebring dat die prosesbepalende faktore vir kreosootimpregnering druk en oplosbaarheid en vir CCA-impregnering uitsluitlik druk is. Hierdie gevolgtrekking kon met oppervlakresponsgrafieke gerugsteun word. 'n Breeksterktetoets is op alle geïmpregneerde monsters uitgevoer om te bevestig dat die ultrastruktuur van die hout ten spyte van die hoë drukke onbeskadig gebly het.

Die impregnering is met N_2 as draer herhaal en die resultate het die voortreflikheid van $sc\text{-CO}_2$ as impregneringsmedium bevestig.

Abstract

The feasibility of impregnating two types of wood (pine, poplar) with two different preservatives (creosote, CCA) by means of supercritical carbon dioxide ($sc\text{-CO}_2$) as carrier was investigated in view of the actuality of treatment of wooden poles in electricity distribution networks and in the agricultural sector.

Two important quantities were determined prior to performing impregnation runs. The impregnation capacity of the two types of wood was measured by estimating gravimetrically the amount of water and mercury porosimetrically the amount of mercury that can be taken up by the wood. The results were highly comparable and could be used to predict the amount of preservative that could potentially be impregnated. These figures served as benchmark for efficient impregnation. The solubility of the preservatives in $sc\text{-CO}_2$ was measured by means of a supercritical extractor (Isco) in static mode as this quantity was expected to play an important role in the mechanism of impregnation.

The impregnation of specially prepared wood samples was performed in a locally manufactured sample holder which fitted an existing supercritical extractor (Varian). The impregnation experiments on laboratory scale were extended to pilot plant scale by using a larger supercritical extractor (Swiss Nova).

The wood samples could be impregnated only to a limited extent (creosote: 12% m/m for poplar, 25% m/m for pine; CCA: 7% m/m for poplar, 19% m/m for pine), since microscopic analysis revealed that neither of the two preservatives was capable of occupying the pores of the wood but bound to the wood vessels instead. The pressure dependence of the impregnation suggested that the process determining parameters were pressure and solubility for creosote impregnation and pressure only for CCA impregnation. This conclusion could be supported by surface response graphs. A break strength test was applied to all impregnated samples in order to confirm that the ultrastructure of the wood was not damaged by the high pressures involved.

Impregnation was repeated with N_2 as carrier, and the results confirmed the superiority of $sc\text{-CO}_2$ as an impregnating agent.



Doelwitstelling

Die ekstraksie van stowwe (vlugtige olies, steurstowwe, metaalverbindings) vanaf 'n verskeidenheid matryse maak die grootste gedeelte uit van die aktiwiteite van die navorsingsgroep aan die Noordwes-Universiteit (Potchefstroomkampus) wat in superkritieke-fluïed-tegnologie spesialiseer. Die omgekeerde van ekstraksie, naamlik impregnering, is 'n proses waardeur stowwe in 'n matrys soos hout ingeforseer word om daaraan sekere gewenste eienskappe te gee. Vorige studies [1,2] waarin superkritieke koolstofdiksied ($sc\text{-CO}_2$) as impregneermiddel gebruik is om 'n verhardingshars en verskillende tipe kleurstowwe in hout te impregneer, het aanleiding gegee tot hierdie studie waarin die behandeling van hout met preserveermiddels in $sc\text{-CO}_2$ as draer ondersoek is.

Die behandeling van houtpale met preserveermiddels is 'n groeiende plaaslike nywerheid. Houtpale word in elektrisiteitsverspreidingsnetwerke (bv. Eskom) asook in die landbousektor (bv. LNR) gebruik. Tans word houtpale gepreserveer deur 'n

kombinasie van evakuering en druktoepassing waardeur die preserveermiddel van die kant af in die hout onder drukke van tussen 10 en 15 atm ingeforseer word. Dit is 'n gevestigde proses wat aan SABS-standaarde voldoen [3,4], maar die struktuur van die hout word dikwels beskadig as gevolg van herhaalde evakuering en druktoepassing, sodat gepreserveerde pale maklik breek en soms in die lengte verdraai [5].

sc-CO₂ is 'n fluïed wat preserveermiddels moontlik kan oplos en doeltreffend deur 'n houtmatrys kan vervoer om die hout te preserveer [6]. Dit beskik oor eienskappe van sowel gasse as vloeistowwe. Die vloeistofverwante diffusievermoë verseker dat die ultrastruktuur van die houtmatrys doeltreffend binnegedring word, terwyl die gasverwante viskositeit die transport van die preserveermiddel binne die houtmatrys verbeter [7]. Met sc-CO₂ impregnering is daar geen vooraf vakuumbehandeling of natydse droging nodig nie, waardeur die impregneringstyd verkort word.

Die doel van die studie was om vas te stel of sc-CO₂ 'n geskikte oplos- en vervoermiddel vir enkele geselekteerde houtpreserveermiddels is en of impregnering van enkele geselekteerde houtsoorte met sc-CO₂ bewerkstellig kan word sonder om die struktuur van die hout te beskadig [7]. 'n Verdere mikpunt was om 'n omgewingsvriendelike proses te ontwikkel wat 'n vergelykbare produk kan lewer as die metodes wat tans gebruik word [8].

Om hierdie doelwitte te verwesenlik, is op 'n strategie besluit wat uit 'n aantal stappe bestaan.

Eerstens moes bepaal word watter preserveermiddels ondersoek moet word. Die middels moes impregneerbaar, geredelik beskikbaar en industrieel aanvaarbaar wees.

Tweedens moes 'n oplosbaarheidstudie uitgevoer word om die versoenbaarheid van die preserveermiddels met sc-CO₂ te ondersoek, die kondisies vir maksimum oplosbaarheid vas te stel en die rol van oplosbaarheid in die impregneringsmeganisme beter te verstaan.

1. Inleiding

Derdens moes 'n uitvoerbaarheidstudie onderneem word om die haalbaarheid van superkritieke impregnering met die gekose preserveermiddels te toets, al sou dit wysigings aan die bestaande toerusting vereis of alternatiewe metodologie noodsaak.

Vierdens moes enkele houtsoorte geselekteer word om die strukturele effek van superkritieke impregnering daarop na te gaan en te vergelyk.

Ten slotte moes verskillende impregneringskondisies getoets en 'n variasie van gemodifiseerde superkritieke ekstraktors gebruik word om 'n impregneringsproses te ontwikkel wat aan alle vereistes voldoen.

Die uitkomst van die strategie word in die verskillende hoofstukke van die verhandeling aan die orde gestel en dien as 'n basis vir 'n evaluering van die ondersoek in die slothoofstuk.

Verwysings

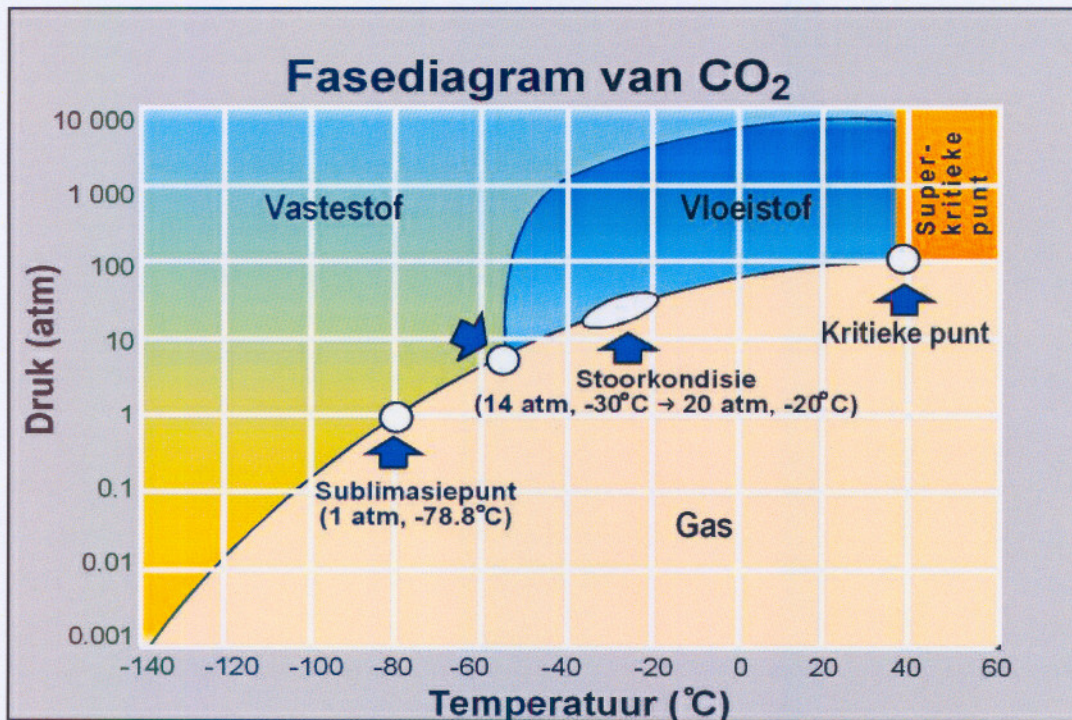
1. Berry, EP. Die verandering van die eienskappe van enkele houtsoorte deur impregnering met behulp van superkritieke koolstofdiksied, M.Sc.-verhandeling, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, **2001**
2. Hoff, DG. *Dyeing of Timber by Supercritical CO₂ Impregnation*, M.Sc.-verhandeling, Potchefstroom University for Christian Higher Education, Center for Separation Science and Technology, **2002**
3. Woodline Timber Industries: Quality control and specifications, [Web] <http://www.thesens.com/quality.asp>
4. Suid-Afrikaanse Buro vir Standaarde: SANS 457-3:2000, **2002**
5. Eloff, A., About Poles – an Overview; *Wynboer, a Technical Guide for Wine Producers*. [Web] <http://www.wynboer.co.za/recentarticles/1299poles.php3>
6. Muin, M.; Adachi, A.I.; Inoue, M.; Yoshimura, T.; Tsunoda, K., Feasibility of supercritical carbon dioxide as a carrier solvent for preservative treatment of wood-based composites; *The Japan Wood Research Society*, 2003, Vol. 49, p. 65-72
7. Acda, M.N.; Morrell, J. J.; Levien, K.L., Effects of supercritical fluid treatments on physical properties of wood-based composites, *Wood and Fiber Science*: Vol. 29, No. 2, p. 121-130.
8. Barrie, DE, The problem with pressure treated wood, CCA pressure treated wood website, [Web] www.noccapwood.ca/docs/problem.html



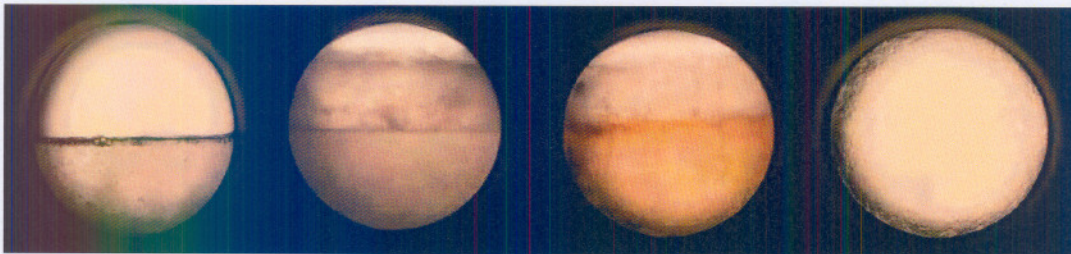
Superkritieke Koolstofdiksied

Die unieke eienskappe van superkritieke fluïede maak dit besonder bruikbaar vir aanwending in die nywerheid. Die meeste aandag word gegee aan koolstofdiksied omdat dit 'n maklik haalbare superkritieke punt (31°C , 73 atm) het. Superkritieke koolstofdiksied ($sc\text{-CO}_2$) is 'n goeie alternatief vir organiese oplosmiddels want dit is bekostigbaar, nie-toksies, nie-vlambaar en maklik herwinbaar [1]. Dit is geskik vir grootskaalse nywerheidsekstraksies (dekaffeïenering, hopekstraksie) en vir chemiese reaksies wat nie in tradisionele oplosmiddels plaasvind nie (organometalsintese). In hierdie hoofstuk word klem gelê op die fisiese eienskappe van $sc\text{-CO}_2$ en hoe dit verskillende aanwendings moontlik maak.

In die eenvoudige fasesdiagram in Figuur 2.1 word die grense van die verskillende fases (vloeistof, vaste stof en gas) van CO_2 aangetoon. Die superkritieke fase kom voor bokant die kritieke punt waar verhoging in temperatuur of druk nie meer 'n faseverandering tot gevolg het nie soos geïllustreer in Figuur 2.2.



Figuur 2.1 Fasediagram van CO₂



Figuur 2.2 Faseverandering vir CO₂. (Onder die kritieke punt bestaan twee onderskeibare fases (gas en vloeistof); as die temperatuur en druk toeneem, word die twee fases minder onderskeibaar en vorm 'n superkritieke fluïed bokant die kritieke temperatuur en druk)

2.1 Eienskappe van sc-CO₂

sc-CO₂ is maklik saampersbaar naby die kritieke punt en eienskappe soos digtheid en diëlektriese konstante verander drasties met geringe verandering in druk. Dit gee

2. Superkritieke Koolstofdoksied

aanleiding tot veranderde polariteit en oplosmiddelsterkte, wat beteken dat $sc\text{-CO}_2$ 'n oplosmiddel met verstelbare oplosvermoë is om dit vir 'n verskeidenheid reaksies aanpasbaar te maak [2].

$sc\text{-CO}_2$ is nie-polêr en daarom geskik om nie-polêre en swak polêre verbindings op te los. Hoogs polêre verbindings is onoplosbaar in $sc\text{-CO}_2$, alhoewel H_2O geringe oplosbaarheid toon by 150 atm en 50°C as gevolg van die dipool-geïnduseerde-dipool-kragte tussen H_2O en CO_2 wat die hidrofiele karakter van CO_2 bepaal [3]. Deur gebruik te maak van 'n modifiseerder of ko-oplosmiddel kan die polariteit van $sc\text{-CO}_2$ aangepas word om meer polêre verbindings op te los. 'n Goeie voorbeeld hiervan is die ekstraksie van vetsure waar etanol as ko-oplosmiddel gebruik word [4]. Daar ontstaan intermolekulêre kragte (H-binding) tussen die vetsure en etanol wat die selektiwiteit verbeter.

2.2 Aanwendingsmoontlikhede vir $sc\text{-CO}_2$

Superkritieke tegnologie is nog in 'n beginstadium, maar daar is reeds 'n aantal verbeeldingryke aanwendings waarvan die subparagrafe hieronder getuig.

2.2.1 Skeidingstegnologie

Wanneer chemiese skeiding nie met gewone metodes uitgevoer kan word nie, word superkritieke fluïede, waarvan $sc\text{-CO}_2$ die bekendste is, gebruik. SFE (superkritieke fluïedekstraksie) is 'n alternatief vir tradisionele ekstraksiemetodes soos stoomdistillasie en vastestof-vloeistof-ekstraksie in gevalle waar 'n temperatuurgevoelige stof geïsoleer of 'n oplosmiddelvrye produk verkry moet word. Die ekstraksie van kaffeïen uit koffiebone is 'n klassieke voorbeeld waar $sc\text{-CO}_2$ die gebruik van 'n ongewenste oplosmiddel (dichloormetaan) vervang [5,6]. $sc\text{-CO}_2$ word gebruik om vlugtige olies uit sade, farmaseutiese komponente uit plante en geurmiddels uit kruie te ekstraheer. Hierdie prosesse word selfs op nywerheidskaal uitgevoer, soos in Beiere (Duitsland) waar alle hop vir bierverbrouing met $sc\text{-CO}_2$ geëkstraheer word. Die ekstraksie van vette uit vleisprodukte, skeiding van melkvette asook cholesterolverwydering uit vleis- en melkprodukte, daarenteen, maak deel uit van laboratoriumskaalprosesse [7-10].

Die gebruik van $sc\text{-CO}_2$ in die mynbedryf vir die herwinning van edelmetale soos goud en platinum lok belangstelling vanweë die ekonomiese en omgewingsvoordele wat dit

2. Superkritieke Koolstofdioksied

inhou. Metale kan met $sc\text{-CO}_2$ geëkstraheer word in die teenwoordigheid van 'n geskikte organiese ligand. Die metaalioon word omskep in 'n neutrale kompleksverbinding wat oplosbaar is in CO_2 . Die doeltreffentheid van die ekstraksiemethode berus op 'n aantal faktore waarvan die stabiliteit en oplosbaarheid van die ligand, die oplosbaarheid van die chelaatverbinding, pH, temperatuur en druk die belangrikste is. Verskillende chelaatreagense, insluitende ditiokarbamate, β -diketone, organofosforreagense en makrosikliese komponente is getoets vir hul vermoë om swaarmetale, lantaniede en aktiniede uit verskillende matryse te ekstraheer. Wanneer 'n geskikte ligand gekies word, kan die skeiding van organiese en anorganiese metaalspesies met hierdie tegniek bewerkstellig word [11,12].

2.2.2 Chemiese reaksies

$sc\text{-CO}_2$ kan beide as oplosmiddel en reagens in 'n chemiese reaksie optree. Verskeie chemiese reaksies vind in $sc\text{-CO}_2$ plaas, waarvan organiese-, katalise-, polimeer-, organometaal- en biologiese reaksies die belangrikstes is. Die voordele van $sc\text{-CO}_2$ as oplosmiddel is die volgende:

- variasie van temperatuur en druk kan gebruik word om reaksietempo en selektiwiteit te beïnvloed;
- die eienskappe van $sc\text{-CO}_2$ kan doelgerig verander word;
- die gevormde produkte kan maklik herwin word ná ontspanning van superkritieke kondisies;
- die oplosmiddel is maklik herwinbaar;
- hitte- en massa-oordrag kan doeltreffender wees as in organiese vloeistowwe.

$sc\text{-CO}_2$ kan ook as 'n reagens gebruik word. Dit besit goeie afskermingseienskappe en dien ook as 'n bousteen vir organiese sintese [2, 13].

2.2.3 Deeltjievorming

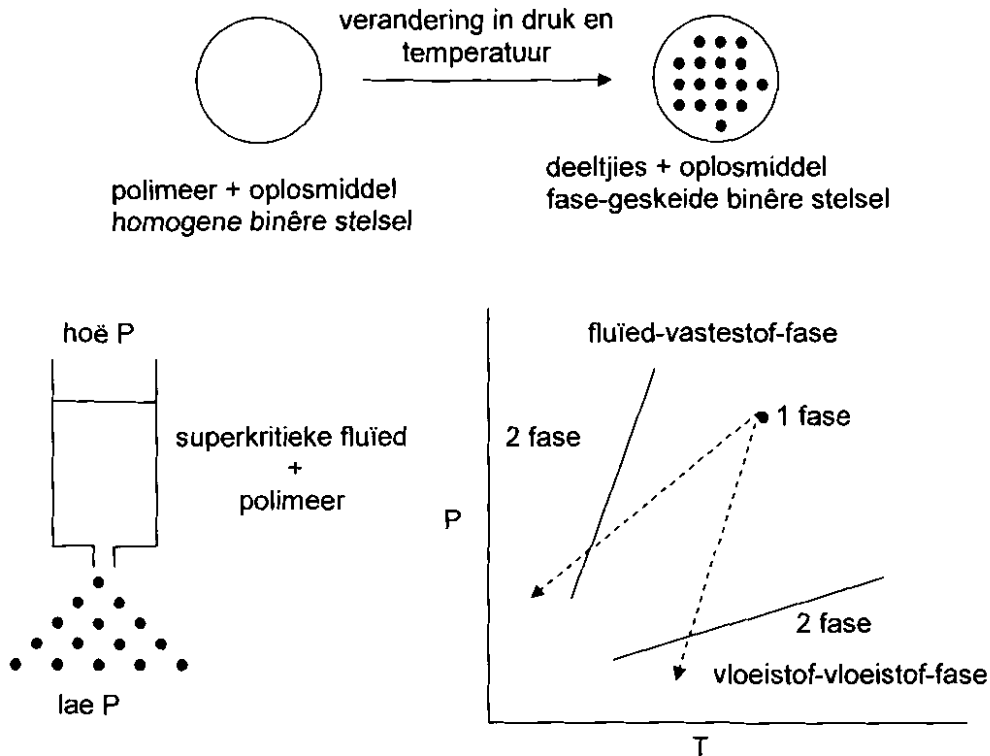
Die gebruik van superkritieke fluïede om spesifieke deeltjies te produseer is 'n gevestigde tegniek, en daar is verskeie prosesse met verskillende meganismes vir deeltjievorming wat hieronder kortliks bespreek word.

2.2.3.1 RESS (*Rapid expansion of supercritical solution*)

Vir hierdie tegniek moet die betrokke stof 'n redelike mate van oplosbaarheid in die superkritieke fluïed hê. Dit word as gevolg van 'n vinnige drukontspanning uit die

2. Superkritieke Koolstofdioksied

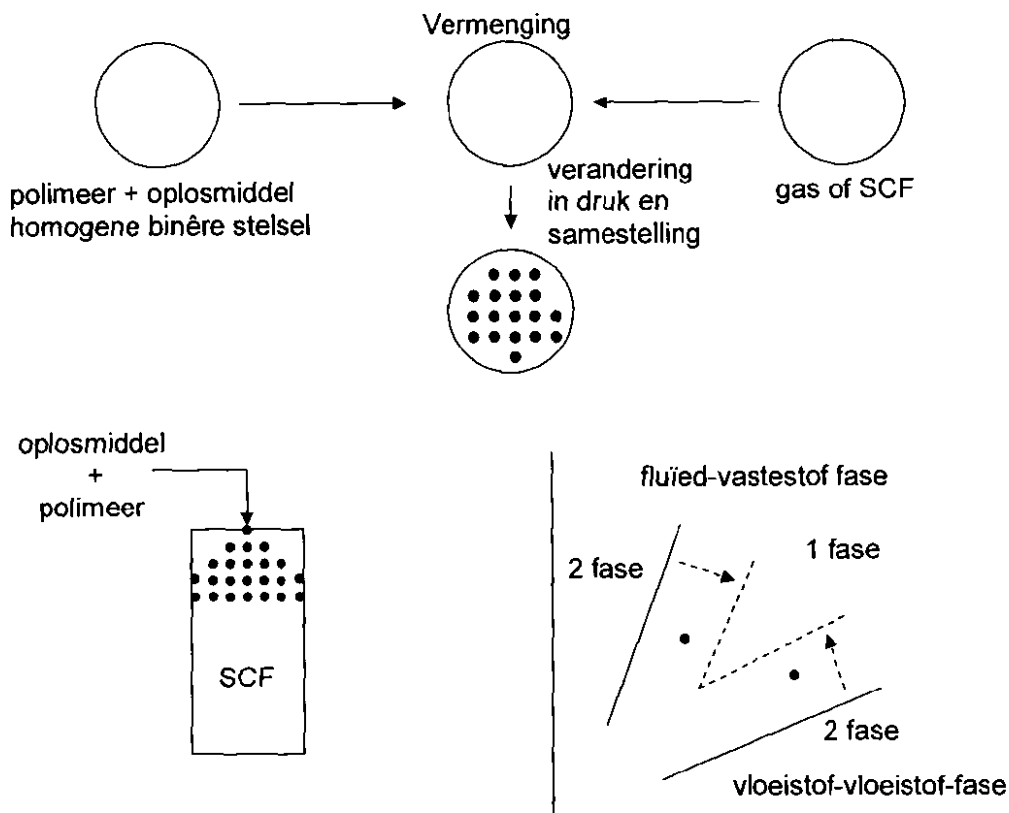
superkritieke oplossing gepresipiteer omrede die digtheid en dus die oplosvermoë van die fluïed skerp afneem. Die eienskappe van die deeltjie (grootte, morfologie) kan beheer word deur die tempo waarteen die digtheid van die superkritieke fluïed tydens die skielike drukverandering plaasvind.



Figuur 2.2 Skematiese voorstelling van RESS

2.2.3.2 GAS (*gas antisolvent*) en SAS (*supercritical antisolvent*)

Hierdie tegniek word gebruik wanneer die polimeer of reagens nie oplosbaar is in 'n superkritieke fluïed nie. 'n Organiese oplosmiddel word gebruik om die polimeer op te los. Die superkritieke fluïed word as 'n teenoplosmiddel gebruik wat veroorsaak dat deeltjies uitsak omrede dit die oplosvermoë van die organiese oplosmiddel deur verdunning verlaag [14].



Figuur 2.4 Skematiese voorstelling van GAS en SAS

2.2.3.3 SEDS (*solution enhanced dispersion by supercritical fluids*)

Hierdie metode is 'n opgradering van die SAS-metode. Beide die polimeeroplossing en superkritieke fluïed word gelyktydig deur 'n spesiaal ontwerpte tuit in die reaksiehouer gesproei waar die deeltjies dan presipiteer. In hierdie proses kan twee verskillende superkritieke fluïede gebruik word om nog meer beheer oor die deeltjievorm- en grootte te verleen. Die superkritieke fluïede tree hier onderskeidelik as 'n teenoplosmiddel en dispersiemedium op.

2.2.3.4 PGSS (*particles from gas-saturated solution*)

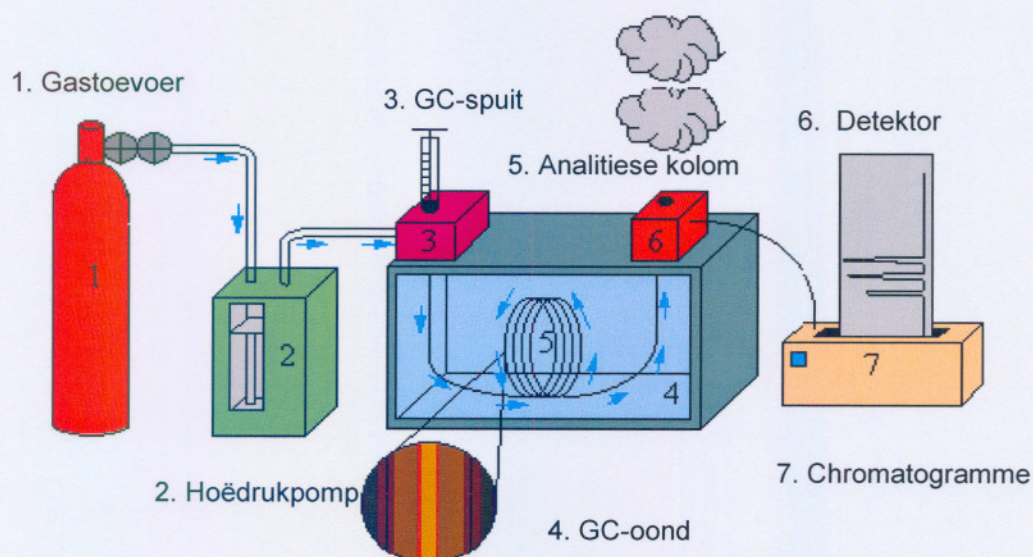
Hierdie proses is ontwikkel om deeltjies te produseer van materiale (polimeries en nie-polimeries) wat superkritieke fluïede in groot konsentrasie absorbeer. Die hoëdrukmengsel word deur 'n tuit aan 'n skielike drukverlaging onderwerp, wat dan die presipitasie van deeltjies tot gevolg het. Hierdie tegniek is veral gunstig wanneer aktiewe bestanddele in polimeermatryse geïmpregneer word [15,16].

2.2.4 Veredelingstechnologie

$sc\text{-CO}_2$ kan in die petroleum- en ruolienswerheid gebruik word om geselekteerde koolwaterstowwe uit 'n multikomponentmengsel te ekstraheer. Dit kan gebruik word om ligte petroleumfraksies uit hoëkookpuntmengsels te isoleer. Deur die polariteit van $sc\text{-CO}_2$ met geskikte modifiseerders aan te pas, kan komponente met sowel versadigde as onversadigde strukture asook aromatiese en heteroatomiese komponente afsonderlik geïsoleer word. $sc\text{-CO}_2$ kan ook steurstowwe vanaf 'n oppervlak of vanaf 'n matrys (bv. geaktiveerde koolstof) verwyder. Die vervanging van spuitverfoplosmiddels met $sc\text{-CO}_2$ gee 'n meer bekostigbare produk wat meer as 70% minder skadelike organiese oplosmiddels bevat [17].

2.2.5 Superkritieke-fluïed-chromatografie

Chromatografie is 'n analitiese tegniek wat gebruik word om die individuele komponente van komplekse chemiese mengsels te identifiseer. In superkritieke-fluïed-chromatografie (SFC) word 'n superkritieke fluïed (meestal $sc\text{-CO}_2$) as mobiele fase gebruik om 'n reaksiemengsel oor 'n stasionêre fase in 'n gepakte kolom te vervoer en op grond van die verskil in die affiniteit vir die stasionêre fase te skei.



Figuur 2.5 Eenvoudige SFC-opstelling

2. Superkritieke Koolstofdoksied

Superkritieke-fluïed-chromatografie is 'n relatief nuwe chromatografietegniek wat kommersieel eers sedert 1982 in gebruik is. Die gevolg hiervan is dat daar tans heelwat navorsing op hierdie gebied gedoen word, veral wat instrumentontwikkeling betref.

SFC het verskeie voordele bo konvensionele chromatografiese metodes (GC en HPLC). Vinnige skeiding word met SFC verkry sonder dat skadelike organiese oplosmiddels gebruik word. Die vraag na skoner tegnologie maak SFC nog gunstiger aangesien *sc*-CO₂ as draergas gebruik word. Skeiding met SFC is vinniger as met HPLC omdat die diffusie van die draergas soveel vinniger is. Die gevolg is dat die weerstand teen massa-oordrag in die kolom verminder en vinnige hoë-resolusie-skeiding plaasvind.

Kapillêre SFC verskaf hoë-resolusie-chromatografie by heelwat laer temperature as GC. Termies onstabiele verbindings kan dus vinnig en maklik geanaliseer word [18,19].

2.2.6 Impregnering

Die proses van ekstraksie kan omgekeer word om impregnering van materiale te bewerkstellig.

sc-CO₂ word gebruik om monomere in bestaande polimere te impregneer ten einde die eienskappe daarvan te modifiseer [20,21]. Die tegniek word ook aangewend om die oplosbaarheidseienskappe van stowwe aan te pas [22]. Sekere membrane word gesintetiseer deur 'n aktiewe bestanddeel wat in die superkritieke fluïed opgelos is in 'n geskikte draermateriaal te impregneer [23,24]. Verskillende poreuse matryse word met aktiewe reagentse geïmpregneer deur van *sc*-CO₂ gebruik te maak [25].

In hierdie studie word die impregnering van preserveermiddels in hout met *sc*-CO₂ as transport- en oplosmiddel ondersoek en gepoog om 'n doeltreffende impregneringsmetode te ontwikkel sonder dat die struktuur van die hout beskadig word.

Verwysings

1. Wai, C.M.; Hunt, F.; Ji, M.; Chen, X., *Journal of Chemical Education*, **1998**, 75, 1641
2. Witmer, M.J., Supercritical carbon dioxide as a unique reaction medium, [Web]: <http://www.scs.uiuc.edu/chem/gradprogram/chem435/witmer.pdf>
3. Iwai, Y.; Hagano, H.; Sun Lee, G.; Uno, M.; Arai, Y., *Journal of Supercritical Fluids*, **2006**, 1-7
4. Güçlü-Üstündağ, O.; Temelli, F., Fluids, solubility behavior of ternary systems of lipids, cosolvents and supercritical carbon dioxide and processing aspects, *Journal of Supercritical Fluids*, **2005**, 36, 1, 1-15
5. Decaffeination of Raw, Green Coffee Beans Using Supercritical CO₂ [Web]: <http://www.nd.edu/~enviro/design/caffeine.pdf>
6. Mohamed, R. S.; Saldan, M. D. A.; Mazzafera, P., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 6751-6758
7. Brunner, G.; Perrut, M., *Proceedings of the Third International Symposium on Supercritical Fluids*, Strasbourg, October 17-19 **1994**, 1, 8-10
8. King, J.W.; Johnson, J.H.; Friedrich, J.P., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1989**, 37, 951-954
9. Arul, J.; Boudreau, A.; Makhlof, J.; Tardif, R.; Sahasrabudhe, M., *Journal of Food Science*, **1987**, 52, 1231-1236
10. Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J., Brock, E.E., *AIChE Journal*, **1995**, 41, 1723
11. Erkey, C.; Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review, *Journal of Supercritical Fluids*, **2000**, 17, 259-287
12. Wai, C.M.; Wang, S.; Supercritical fluid extraction: metals as complexes, *Journal of Chromatography*, **1997**, 785, 369-383
13. Leitner, W., Theyssen, N., Supercritical carbon dioxide as reaction medium for catalysis [Web]: <http://www.mpi-muelheim.mpg.de/kofo/forschung/pdf/2.1.11.pdf>
14. Breet, E.; van Eldik, R.; Steiner, R., *Chemical Processing*, **1996**, 7
15. Yeo, S.; Kiran, E., Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review, *Journal of Supercritical Fluids*, **2005**, 34, 287-307

16. Reverchon, E.; Della Porta, G., Supercritical fluids assisted micronization techniques. Low-impact routes for particle production, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*, 1293–1297
17. Matson, D.W.; Futton, J.L.; Petersen, R.S.; Smith, R.D., *Industrial Engineering Chemical Research*, **1987**, *26*, 2298
18. Paproski, R.E.; Cooley, J.; Lucy C.A., Fast supercritical fluid chromatography hydrocarbon group-type separations of diesel fuels using packed and monolithic columns, *Analyst*, **2006**, *131*, 422–428
19. O'Leary, K.; Supercritical Fluid Chromatography (SFC), [Web]: <http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/sfc/sfc.html>
20. Muth, O; Hirth, T.; Vogel, H., Polymer modification by supercritical impregnation, *Journal of Supercritical Fluids*, **2000**, *17*, 65-72
21. Kikic, I.; Vecchione, F., Supercritical impregnation of polymers, *Solid State and Materials Science*, **2003**, *7*, 399-405
22. Duarte, A.C.; Casimiro, T.; Ricardo, A.; Simplício, A.; Duarte, C.M.M., Supercritical fluid polymerisation and impregnation of molecularly imprinted polymers for drug delivery, *Journal of Supercritical Fluids*, **2006**, *39*, 102-106
23. Suda, H.; Yoda, S.; Hasegawa, A.; Tsuji, T.; Otake, K.; Haraya, K., Gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes dispersed with palladium nano particles via supercritical CO₂ impregnation, *Desalination*, **2006**, *193*, 211-214
24. Sauk, J.; Byun, J.; Kim, H., Grafting of styrene onto Nafion membranes using supercritical CO₂ impregnation for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2004**, *132*, 59-63
25. Yoda, S.; Otake, K.; Takebayashi, Y.; Sugeta, T.; Sato, T., Effects of supercritical impregnation conditions on the properties of silica-titania aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, *285*, 8-12



Vorige houtimpregneringstudies

Hierdie hoofstuk gee 'n opsomming van vorige houtimpregneringstudies met $sc\text{-CO}_2$ as oplosmiddel wat in die plaaslike navorsingsgroep voltooi is. Die studies dien as uitgangspunt vir die ondersoek waaroor in hierdie verhandeling verslag gelewer word

3.1 $sc\text{-CO}_2$ impregnering van 'n verhardingshars [1]

Die doel van die studie was om sekere eienskappe (hardheid, wateruitruilvermoë) van enkele houtsoorte (denne-, populier- en esdoringhout) te verander deur dit met 'n spesiaal geformuleerde hars met behulp van superkritieke koolstofdioksied ($sc\text{-CO}_2$) as draer te impregneer. Dit het die voordeel ingehou dat 'n skadelike organiese oplosmiddel (dichloormetaan) as draer in 'n bestaande impregneringsproses deur 'n omgewingsvriendelike oplosmiddel vervang kon word. Die aanwending van "skoon" tegnologie vir waardetoevoeging tot 'n hulpbron om 'n mededingende voordeel te verkry, was die motivering vir dié uitvoerbaarheidstudie.

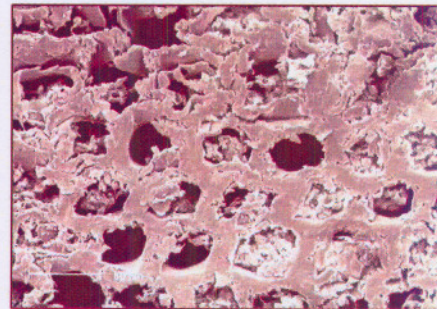
3. Vorige houtimpregneringstudies

Die vyf komponente (waarvan twee polimere) waaruit die hars bestaan het, was met die uitsondering van twee van die komponente swak oplosbaar in $sc\text{-CO}_2$. Die impregnering kon dus nie sonder 'n organiese oplosmiddel as ko-oplosmiddel uitgevoer word nie. Die keuse van etielasetaat as ko-oplosmiddel het berus op die feit dat dit minder toksies was as dichloormetaan. 'n Gekonsentreerde oplossing van die vyf komponente van die hars in etielasetaat en met $sc\text{-CO}_2$ as draer is gebruik om die hout mee te impregneer.

Die werkbaarheid van drie verskillende impregneringsmetodes is ondersoek. In twee hiervan was die hout nie in aanraking met die hars nie en was die impregnering afhanklik van die vorming van 'n enkele fase (hars-etielasetaat- $sc\text{-CO}_2$ -oplossing). In 'n ander konfigurasie, waarvan die doeltreffendheid dié van die eerste twee ver oortref het, is die hout in die oplossing van die hars ondergedompel voordat $sc\text{-CO}_2$ in die impregneringshouer ingelaat is. Die sukses met hierdie metode het daarop gedui dat die inforsering van die hars in die ultrastruktuur van die hout as die belangrikste kenmerk van die impregnering beskou kon word (Figuur 3.1).



Figuur 3.1 Inforsering van harsoplossing



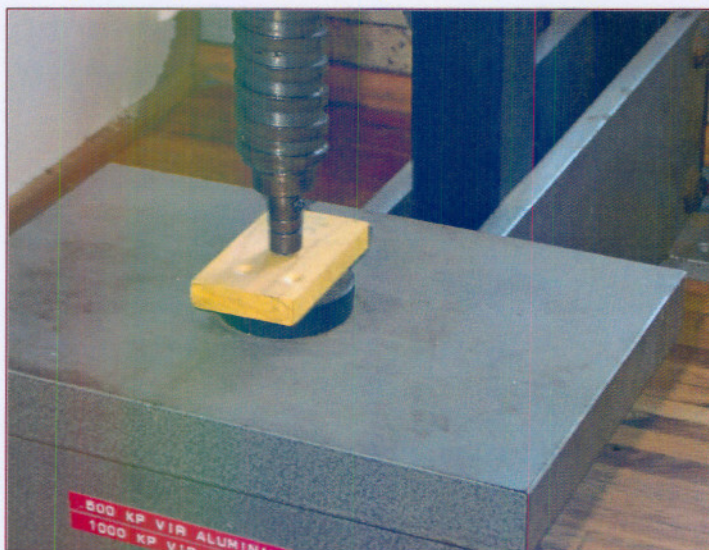
Figuur 3.2 SEM van gedeeltelik gevulde porieë

Die maksimum hoeveelheid hars wat deur die verskillende houtsoorte opgeneem kan word, is vooraf bepaal deur van wateropname- en kwikporosimetrieuse metings gebruik te maak. Dit is as 'n maatstaf gebruik om die doeltreffendheid van die impregnering as 'n funksie van enkele prosesveranderlikes te bepaal en sodoende geskikte en ekonomiese bedryfskondisies (80 atm, 40°C, 30 min) te identifiseer.

3. Vorige houtimpregneringstudies

'n Maksimum massatoename van 17% m/m (17 g droë hars per 100 g droë hout) is vir dennehout verkry, terwyl 'n waarde van 18% m/m voorspel is. Die massatoename van 21% m/m in die geval van populierhout het redelik met die voorspelde waarde van 26% m/m ooreengestem. 'n Merkbare afname in porositeit (van 55% na 8% vir dennehout en van 65% na 13% vir populierhout) is vir maksimale impregnering aangetoon, terwyl skanderelektronmikrogramme die teenwoordigheid van die hars in die ultrastruktuur van die hout bevestig het (Figuur 3.2).

Die doeltreffendheid van die hars om die hardheid van die hout te verander, is nagegaan deur van 'n standaard hardheidstoets gebruik te maak (Figuur 3.3). Die Brinell-hardheidsgetal is vanaf 0.36 vir onbehandelde na gemiddeld 0.55 vir behandelde dennehout verhoog, maar wanneer die oortollige hars op die oppervlak afgeskuur is, was die hardheidstoename heelwat laer.



Figuur 3.3 Brinell-hardheidstoets

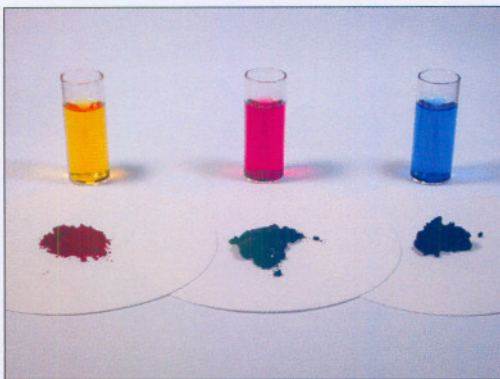
3.2 $sc\text{-CO}_2$ impregnering van kleurstowwe [2]

Die impregnering van twee houtsoorte (jakaranda, denne) met drie verskillende tipe dispersiekleurstowwe (antrakinoon, aso en nitrodifenielamien) is met behulp van $sc\text{-CO}_2$ as draer ondersoek. Die voordeel van sodanige impregnering sou wees dat 'n houtmatrys volledig gekleur kan word en dat die kleur behoue bly as die hout geprosesseer (gesaag, geskaaf) word. Die voorwaardes vir so 'n kleuringsproses was

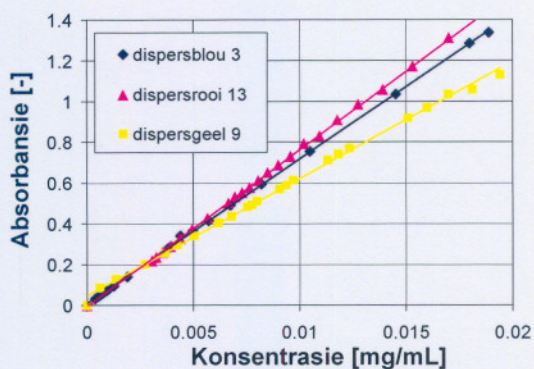
3. Vorige houtimpregneringstudies

dat die hele houtmonster uniform gekleur moes wees en dat geen strukturele skade as gevolg van die hoë druk betrokke by die impregnering moes voorkom nie.

Die oplosbaarheid van drie verskillende kleurstowwe (dispersblou 3, dispersrooi 13 en dispersgeel 9 in Figuur 3.4) is gemeet deur 'n maksimum hoeveelheid van elk van die kleurstowwe met behulp van 'n laboratoriumgrootte superkritieke fluïedekstraktor by gegewe kondisies te "ekstraheer" en die konsentrasie af te lees vanaf 'n kalibrasielyne wat vooraf met uv/sigbare spektrofotometriese metings van 'n reeks standaard oplossings saamgestel is (Figuur 3.5).



Figuur 3.4: Dispersiekleurstowwe as poeiers en oplossings in aseton



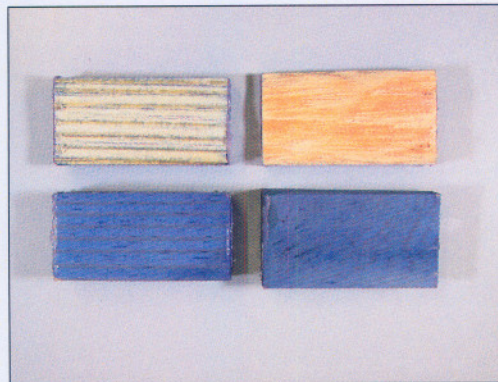
Figuur 3.5: Kalibrasielyne vir verskillende dispersiekleurstowwe

Die druk- en temperatuurafhanklikheid van die oplosbaarheid is ook bestudeer ten einde te bevestig dat die kleurstowwe daadwerklik in $sc\text{-CO}_2$ oplos en nie slegs daarin gedispergeer is nie. Die gemete oplosbaarhede het goed ooreengestem met soortgelyke waardes in die literatuur.

'n Geslaagde impregneringsmetode is ná verskeie onsuksesvolle pogings ontwikkel. Die houtmonsters is in versadigde dispersies van die kleurstowwe in water-asetoonmengsels van verskillende verhouding ondergedompel en stikstofgas (N_2) is as draer gebruik om hierdie mengsels in die ultrastruktuur van die hout in te forseer. Die oplosbaarheid van die kleurstowwe was heelwat hoër in aseton (en in water) as in $sc\text{-CO}_2$, en water met 'n laer vlugtigheid en doeltreffende absorpsie deur hout, het 'n belangrike rol gespeel om die kleurstof in die hout te laat agterbly.



Figuur 3.6: $sc\text{-CO}_2$ impregnering met dispersgeel



Figuur 3.7: $sc\text{-CO}_2$ impregnering met dispersblou

Die vervanging van $sc\text{-CO}_2$ deur ander gasse wat geskik is om die kleurstof in die ultrastruktuur van die hout in te vervoer was 'n teleurstelling in die lig van die unieke eienskappe en omgewingsvoordele van $sc\text{-CO}_2$, maar dit het die belangrike rol van druk in impregnering beklemtoon en getoon dat subkritieke CO_2 ($10 < p < 20 \text{ atm}$) as 'n alternatiewe impregneringsmiddel gebruik kan word met die bykomende voordeel dat die ultrastruktuur van die hout behoue bly.

Volledige binnedringing van die digter matrys van jakarandahout en uniforme kleuring van die vroeë- en laathout van dennehout is met slegs een van die drie kleurstowwe (dispersgeel 9) verkry (Figuur 3.6). Met die ander twee kleurstowwe (dispersblou 3, dispersrooi 13) is die jakarandamonsters nie dwarsdeur gekleur nie en het dennemonsters strepe vertoon waar die hout op die grenslyn tussen die vroeë- en laathout nie gekleur is nie (Figuur 3.7). Hierdie tekortkominge kon te bowe gekom word deur die impregneringstyd te verander of ander kleurstowwe en/of organiese oplosmiddels te kies. In die suksesvolle gevalle is kleuring van voortreflike gehalte verkry (soos in die twee betrokke figure aangedui word), waardeur die ekonomiese en ekologiese potensiaal en belang van die ontwikkelde kleuringsproses geïllustreer is.

Verwysings

1. Berry, EP. *Die verandering van die eienskappe van enkele houtsoorte deur impregnering met behulp van superkritieke koolstofdiksied*, M.Sc.-verhandeling, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, **2001**
2. Hoff, DG. *Dyeing of Timber by Supercritical CO₂ Impregnation*, M.Sc.-verhandeling, Potchefstroom University for Christian Higher Education, Center for Separation Science and Technology, **2002**



Tegniese aspekte

In hierdie hoofstuk word die tegniese aspekte van die ondersoek aan die orde gestel. Daar word gefokus op die verskillende apparate wat gebruik is, die modifikasies wat daaraan vir optimale werking aangebring is asook die verskillende eksperimentele prosedures wat gevolg is om die verlangde resultate te verkry.

4.1 Materiale

Daar is 'n verskeidenheid houtpreserveermiddels in die handel beskikbaar, waarvan kreosoot en Tanalith C (koper-chroom-arseen-mengsel) hoofsaaklik in die plaaslike nywerheid gebruik word. Hierdie twee preserveermiddels is vir die impregneringstudie gebruik.

CCA (Tanalith C Oxide) is 'n waterbasismengsel van 11% koperoksied, 28% chroomsuur en 20% arseensuur. Dit is 'n groen-bruin vloeistof wat heeltemal oplosbaar is in water en 'n pH van 2 het. CCA is nie-olierig en reukloos, en hout wat daarmee

4. Tegnieese aspekte

behandel is, kan verder verwerk word deur dit te lym of met vernis te verf. Dit is egter nie waterbestand nie.

Kreosoot is 'n donker swart-bruin olierige vloeistof met 'n kenmerkende reuk wat verkry word tydens die fraksionele distillasie van ru steenkoolteer. Dit is 'n komplekse mengsel van koolwaterstowwe en is oplosbaar in die meeste organiese oplosmiddels.

Twee houtsoorte is vir die studie gebruik, nl. dennehout en populierhout. Monsters van albei houtsoorte is vanaf plantasies in die Kareedouw-omgewing in die Oos-Kaap verkry. Hierdie twee houtsoorte word in groot maat in die nywerheid gebruik.

4.2 Apparaat

Twee laboratoriumskaal superkritieke-fluïed-ekstraktors (Varian PrepMaster[®]/AccuTrap[®] en Isco SFX220) is gebruik vir oplosbaarheidstudies en vir die optimalisering van die impregneringskondisies. Vir beide aparate is modifikasies aangebring om impregnering te vergemaklik.

4.2.1 Varian PrepMaster[®]/AccuTrap[®]



Figuur 4.1 Varian PrepMaster[®]/AccuTrap[®]

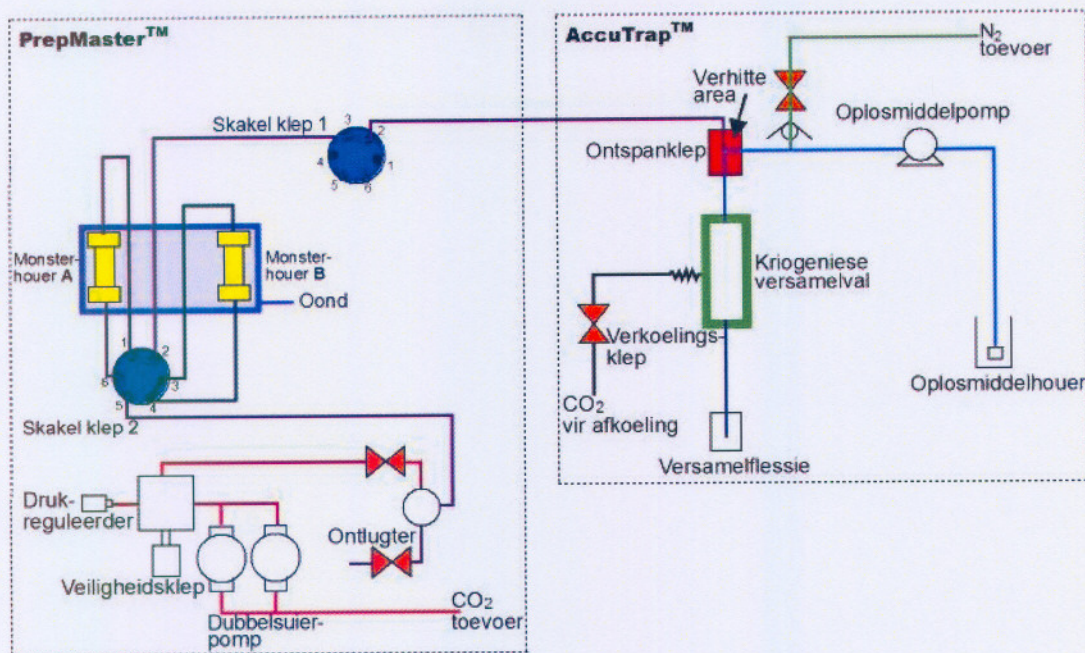


Figuur 4.2 Plaaslik ontwerpte ekstraksiehouer

Die Varian PrepMaster[®]/AccuTrap[®] (Figuur 4.1) is ideaal vir impregneringstudies aangesien 'n houtmonster vir 'n onbepaalde tydsduur tydens 'n statiese lopie aan superkritieke kondisies blootgestel kan word. Nog 'n voordeel van hierdie apparaat is die eenvoud van die vloeielyn wat maklik gewysig en skoongemaak kan word. 'n Spesiale monsterhouer (Figuur 4.2) vir die apparaat is plaaslik ontwerp en vervaardig

4. Tegnieiese aspekte

ten einde groter houtmonsters te akkommodeer as waarvoor die monsterhouers wat met die apparaat gelewer is, voorsiening maak.



Figuur 4.3 Vloiediagram van PrepMaster®/AccuTrap® superkritieke-fluïed-ekstraktor

Die werking van die ekstraktor kan aan die hand van 'n eenvoudige vloiediagram (Figuur 4.3) soos volg beskryf word: SFE-graad (99.99%) helium saamgeperste CO₂ word met behulp van 'n dubbelsuierpomp tot die verlangde druk saamgepers en via 'n drukreguleerder wat stabiele gastoevoer verseker na 'n oond gepomp waarin die monsterhouers gehuisves is. Die saamgeperste gas word hier tot die verlangde temperatuur verhit en die impregneringsproses toegelaat om onder gekontroleerde statiese kondisies vir 'n bepaalde tydsinterval plaas te vind. Daarna word die druk ontspan en die monsterhouer met inhoud na kamertemperatuur afgekoel. Die preserveermiddel word dan afgetap en die houtmonster toegelaat om te droog deur dit vir 'n bepaalde tydperk (60-120 minute), afhangende van die preserveermiddel, op handdoekpapier in 'n geventileerde vertrek te plaas. Die oortollige sc-CO₂ ontsnap ook tydens hierdie periode.

In lopies waartydens die oplosbaarheid van die preserveermiddel in sc-CO₂ ondersoek is, is die preserveermiddel sonder enige houtmonster in die monsterhouer geplaas deur

4. Tegniese aspekte

dit op filtreerpapier aan te bring of in 'n glasbuisie te plaas soos later (Paragraaf 4.3.1) breedvoerig verduidelik word, en vir 'n tydsduur wat genoegsaam is om 'n ewewigsituasie te bewerkstellig, aan $sc\text{-CO}_2$ by gegewe kondisies tydens 'n statiese lopie bloot te stel. Die statiese lopie is dan gevolg deur 'n kort dinamiese lopie om die preserveermiddel wat in $sc\text{-CO}_2$ opgelos het, na die ontspanklep te lei waar die fluïed na atmosferiese kondisies ontspan is. Die CO_2 word hier in die lug vrygestel en die opgeloste preserveermiddel in 'n kriogeniese val op 'n geskikte materiaal (glaskraletjies) versamel. Die ontspanklep word aangedryf deur 'n elektriese motor wat vloeitempo's van 1 tot 7 mL/min beheer. Die klep word verhit om vriesing in die vloeilyn as gevolg van Joule-Thomson-afkoeling te voorkom. Dit kan, waar nodig, ook tot -50°C afgekoel word om vlugtige stowwe sonder verlies op te vang. Die versamelde materiaal word met 'n geskikte oplosmiddel, wat vanaf 'n spesiale houer gepomp word, vanaf die glaskraletjies in opvangflessies oorgespoel. Hierdie oplosmiddel word dan weer ingedamp.

Die enigste nadeel van die Varian PrepMaster[®]/AccuTrap[®] is die lang vloeilyn vanaf die monsterhouer na die ontspanklep. Wanneer 'n viskeuse preserveermiddel soos kreosoot gebruik word, verstop die vloeilyn maklik.

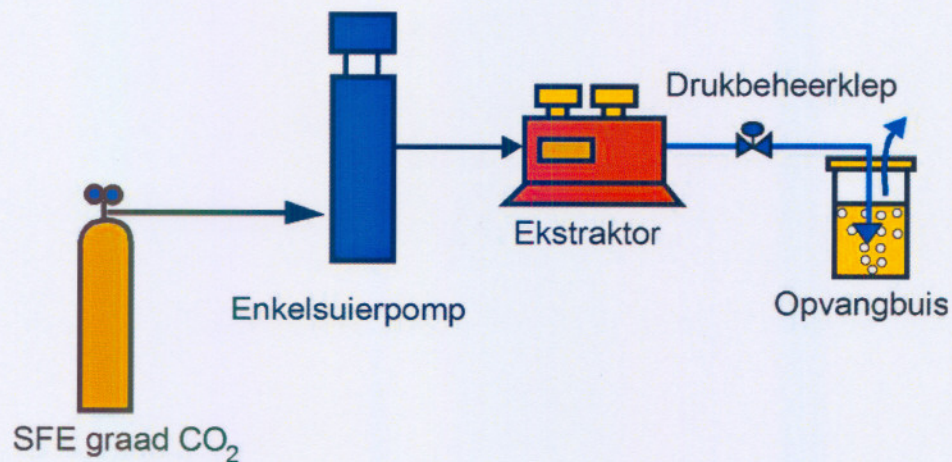
4.2.2 Isco SFX220



Figuur 4.4 Isco SFX220 superkritieke-fluïed-ekstraktor en reaksiehouers

4. Tegnieese aspekte

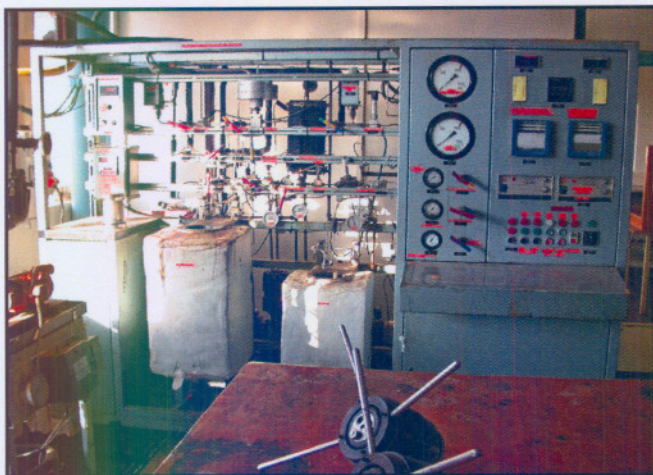
Die Isco SFX220 superkritieke-fluïed-ekstraktor (Figuur 4.4) het 'n kort vloeilyn vanaf die ekstraktor na die ontspanklep wat dit vir oplosbaarheidsmetings soos in hierdie ondersoek ideaal maak. Dit is maklik herlaaibaar en gebruik 'n enkelsuierpomp om die SFE-graad (99.99%) helium saamgeperste CO₂ tot die verlangde druk saam te pers. Die druk word eers in die enkelsuierpomp bereik, en sodra die vloeitempo gestabiliseer het, word die saamgeperste CO₂ deur middel van 'n hoëdrukklep na die monsterhouer gevoer. Sodra die verlangde temperatuur bereik is, begin die impregnering/ekstraksie. Die instrument kan statiese lopies van slegs 'n beperkte tydsduur uitvoer as gevolg van beperkinge van die sagteware. Dit is om dié rede vir impregnering en vir oplosbaarheidsmetings aangepas deur die opvangvloeilyn van 'n kraantjie te voorsien wat met die hand gereguleer word en nie deur die mikroprosesseerder van die instrument geaktiveer word nie. Sodoende word die druk in die monsterhouer gehandhaaf totdat die impregnering voltooi is of die langer verblyftyd vir die bepaling van oplosbaarheid bereik is. Daarna word die kraantjie stadig oopgedraai om die druk op die stelsel te verlaag. Die geïmpregneerde hout kan dan verwyder word en toegelaat word om te droog, of die opgeloste preserveermiddel kan opgevang word. Die gewysigde prosedure word in 'n eenvoudige vloiediagram van die werking van die ekstraktor (Figuur 4.5) oorsigtelik geïllustreer.



Figuur 4.5 Eenvoudige vloiediagram van Isco SFX220 superkritieke-fluïed-ekstraktor

4.2.3 Swiss Nova

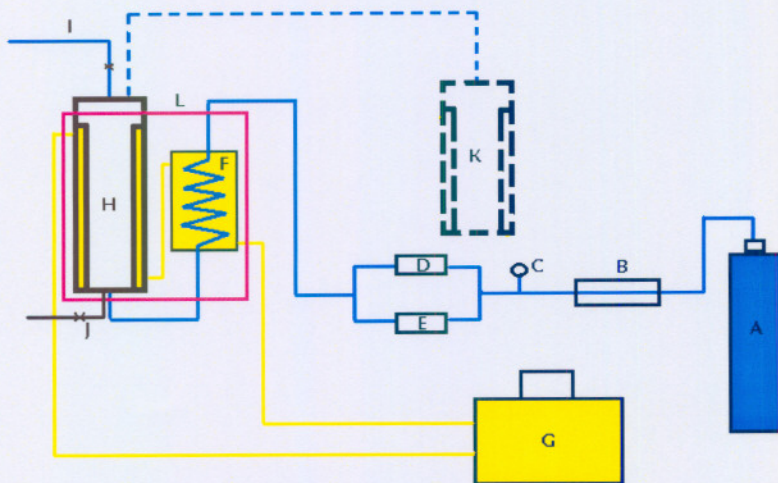
Die Swiss Nova loodsaanleg (Figuur 4.6) kan monsterhouers met 'n volume van 0.5 - 4.0 L akkommodeer. Die werking van die apparaat stem grootliks met dié van die Varian PrepMaster®/AccuTrap® ooreen deurdat in albei apparate lang statiese lopies uitgevoer kan word sonder enige modifikasie van die apparaat. By albei apparate word die CO₂ afgekoel voordat dit na die pompe vervoer word.



Figuur 4.6 Swiss Nova Loodsaanleg

Twee diafragma-pompe word gebruik om tegniese gehalte CO₂ na die verlangde druk saam te pers. Die temperatuur van die monsterhouer en die skeier word deur 'n waterbad beheer. Koperpyp is in 'n spiraal rondom beide houers gedraai en water word vanaf die waterbad gesirkuleer om die verlangde temperatuur te handhaaf.

Figuur 4.7 gee 'n vereenvoudigde vloei-diagram van die hoofkomponente van die loodsaanleg skaal superkritieke-fluïed-ekstraktor. Die stippellyne toon die fasiliteite van die instrument wat nie vir impregnering gebruik is nie. Die skeier (K) word tydens gewone ekstraksie gebruik om die geëkstraheerde stof te presipiteer deur daarin 'n laer druk as in die monsterhouer (H) te handhaaf.



Figuur 4.7 Vloeiagram van die Nova Swiss® superkritieke-fluïed-ekstraktor

Die impregneringseksperimente is soos volg uitgevoer: CO₂ word vanaf silinder (A) deur 'n koeler (B) na die membraanpompe (D en E) ingelaat. Die pompe vereis 'n voorafdruk van minstens 25 atm. (C) is 'n drukmeter. Die saamgeperste CO₂ word met behulp van waterbad (F) tot die verlangde temperatuur verhit. Die vloeilyl (blou) in die waterbad is spiraalvormig om voldoende lengte te hê vir die CO₂ om die regte temperatuur te bereik. Die water vir die bad word vanaf 'n reservoir (G) gepomp waar dit deur 'n elektriese element verhit word. Die monsterhouer (H) word met die verhitte water by die verlangde temperatuur getermostatteer. Die verlangde druk in die monsterhouer word, nadat dit eenmaal deur die aanskakel van die pompe bereik word, pneumaties gehandhaaf. Die hout en preserveermiddel word vooraf in die monsterhouer geplaas. Ná impregnering vir 'n bepaalde tydskuur word uitlaatklep (I) stadig oopgemaak sodat die CO₂ na atmosferiese druk kan ontspan. Die oorblywende preserveermiddel word by klep (J) uitgelaat.

4.3 Eksperimentele prosedures

4.3.1 Oplosbaarheid

Beide die Isco SFX220 en Varian PrepMaster®/AccuTrap® is vir die oplosbaarheidstudie gebruik. Albei preserveermiddels is vloeistowwe en bemoelilik die insluiting daarvan in die monsterhouer omdat dit, anders as met monsters in die vaste toestand, maklik deur

4. Tegniese aspekte

die saamgeperste CO_2 meganies uit die monsterhouer verplaas kan word. Kreosoot is meer viskeus as Tanalith C en kon op filtreerpapier as matrys aangebring word (Figuur 4.8a). Hierdie tegniek kon egter nie vir Tanalith C gebruik word nie omdat die preserveermiddel nie-viskeus is en daarom nie in die monsterhouer teruggehou kon word nie. 'n Klein glasbuisie wat regop in die monsterhouer geplaas is (Figuur 4.8b) is gebruik om die preserveermiddel te huisves. Die sc-CO_2 wat in die monsterhouer ingevoer word, is dan veronderstel om van die Tanalith C in die buisie op te los (Figuur 4.8c). Dit is teoreties moontlik dat die tegniek sal werk aangesien dit uit vorige studies [1] aangetoon is dat binnedringing van 'n voorwerp deur sc-CO_2 binne 'n monsterhouer in alle rigting eenders is. Die enigste manier waarop die hoeveelheid van die betrokke preserveermiddel in die monsterhouer kan afneem, is om in die sc-CO_2 op te los en na die opvangfles afgevoer te word.



Figuur 4.8 Monsterhantering vir oplosbaarheidstudies van kreosoot en CCA

Die geslaagdheid van die tegniek kon bevestig word deur die verwagte verloop van 'n massa-tyd-grafiek as oplosbaarheidsmetings op verskillende tydstippe uitgevoer is. Die statiese lopies wat vir dié doel uitgevoer is, is deur kort dinamiese lopies gevolg om die opgeloste preserveermiddel af te voer. Die afplatting van die massa-tyd-grafiek dui aan dat die sc-CO_2 'n versadigingspunt bereik, en hierdie waarde stem ooreen met die oplosbaarheid van die preserveermiddel in die fluïed. Vir 'n dinamiese lopie neem die massa onbepaald toe met tyd en tree 'n afplatting eers in sodra die glasbuisie leeg is en al die preserveermiddel opgelos en afgevoer is.

4.3.2 Impregnering

Impregnering op laboratoriumskaal is met beide preserveermiddels met behulp van die Varian PrepMaster®/AccuTrap® superkritieke-fluïed-ekstraktor uitgevoer. Die keuse het op hierdie apparaat geval omdat dit groter houtmonsters kon akkommodeer in die groter monsterhouer wat daarvoor ontwerp is (Figuur 4.2).

Monstervoorbereiding

Reghoekige houtblokkies (40 mm x 12 mm x 12 mm) is uit 'n houtplank gesaag sodat die grein en interne struktuur van elke groep houtmonsters dieselfde was. Daarna is die kante van die houtblokkies met 'n messie afgewerk om in die betrokke monsterhouer te pas. 'n Draadhakie is gebruik om die houtblokkie binne in die reaksiehouer in posisie te hou. Dit het verseker dat die houtblokkie volledig deur die betrokke preserveermiddel bedek is.

Beide preserveermiddels (kreosoot en Tanalith C) is konstant geroer met magnetiese roerders om 'n homogene mengsel te verseker voordat dit in die monsterhouer saam met die houtmonster geplaas is. Dit was veral belangrik vir Tanalith C aangesien dit soms 'n geel-bruin afsaksel vorm indien dit vir 'n tydperk onaangeraak gelaat word. Dit is deeglik geskud voordat dit in die monsterhouer van die ekstraktor geplaas is. Die in- en uitlaat van die monsterhouer se afdigting is met kleefband verseël om te verhoed dat die preserveermiddel uitloop. Om die monsterhouer af te dig, is dit regop in 'n spesiale skroef geplaas waarin die afdigting pas sodat dit styf vasgedraai kon word om te verseker dat daar geen gevaar is wanneer by hoë drukke gewerk word nie. Die druk van die fluïed is voldoende om die kleefband aan die binnekant van die afdigting oop te forseer sodat dit in die monsterhouer ingelaat kan word. Teflonseëls wat presies in die monsterhouerafdigting pas, is gebruik om te verhoed dat die preserveermiddels, wat albei vloeistowwe is, tydens 'n lopie uit die monsterhouer uitlek.

Impregneringsprosedure

Die houtblokkies is vooraf genommer en die massa van elk daarna tot drie desimale noukeurig gemeet. Daarna is een houtblokkie op 'n keer, wat voorberei is soos hierbo beskryf is, in die monsterhouer geplaas en die verlangde preserveermiddel bygevoeg

sodanig dat dit die houtblokkie volledig bedek het en die monsterhouer gevul was. Indien die houtblokkie nie in die preserveermiddel ondergedompel word nie, vind impregnering slegs in 'n geringe mate plaas. Sodra die verlangde druk en temperatuur bereik is, is 'n statiese lopie vir die verlangde impregneringstyd uitgevoer. Daarna is die druk verlaag en die oorblywende preserveermiddel afgetap. Die houtmonster is dan vir 'n minimum van 60 minute gelaat om te droog voordat dit weer geweeg is. Dieselfde prosedure is met die loodsaanleg superkritieke-fluïed-ekstraktor gevolg.

Die impregneringsprosedure is met N_2 herhaal om die resultate met dié van $sc-CO_2$ as impregneringsmedium te vergelyk. Vir hierdie betrokke eksperimente is die druk (70 atm) deur 'n hoëdrukreguleerder beheer. Die impregneringslopie is vir CCA by kamertemperatuur en vir kreosoot by $75^\circ C$ uitgevoer. Die ekstraksiehouer in Figuur 4.2 is vir hierdie impregneringstudies gebruik terwyl die houtmonsters op dieselfde wyse as vir impregnering met $sc-CO_2$ voorberei is.

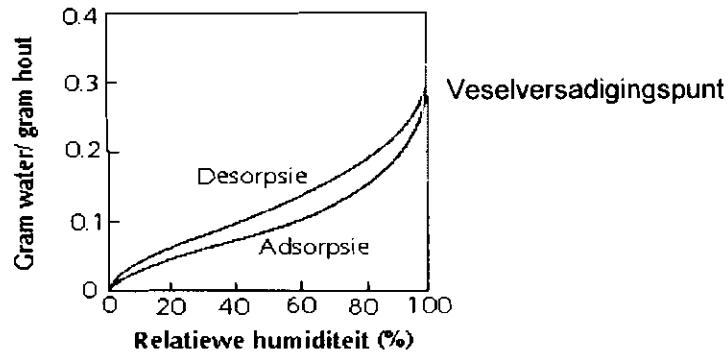
4.3.3 Analise

In hierdie paragraaf word enkele analisetegnieke, met inbegrip van die eksperimentele prosedure, bespreek waarmee die impregnering gemonitor of geëvalueer kon word. Eerstens is twee verskillende metodes gebaseer op die opname van onderskeidelik water en kwik (kwikporosimetrie) gebruik om kwantitatief te voorspel hoeveel van die preserveermiddel maksimaal in die verskillende houtsoorte geïmpregneer kan word. Verder is mikroskopiese foto's aangewend om te illustreer hoe die houtporieë met preserveermiddel gevul is en om die diepte van die impregnering na te gaan. Ten slotte is 'n breeksterktestoets gebruik om die verandering in die brekingsweerstand van die hout as gevolg van impregnering vas te stel en sodoende te bepaal of die ultrastruktuur van die hout vanweë die hoë drukke van die impregneringsmedium onbeskadig gebly het.

4.3.3.1 Porievolume in terme van wateropname

Die intrasellulêre ruimte van houtselle is gevul met water. In groen hout kan die massa van die water selfs dié van die houtvesel oorskry ($>100\%$ waterinhoud). Wanneer die water tydens droging vrygestel word, lei dit tot die vorming van die poreuse struktuur. Die porievolume van 'n gegewe houtsoort kan bepaal word uit die massatoename van die droë hout wanneer dit weer met water versadig word aangesien die digtheid van water 1 g/mL is en die massatoename dus ongeveer gelyk is aan die volume van die

porieë. Die waarde moet egter gekorrigeer word vir die water wat aan die vesels bind (nagenoeg 30% van die totale massa water, die veselversadigingspunt genoem, (Figuur 4.9) ten einde die volume van die intrasellulêre ruimtes (wat vir vulling met die preserveermiddel beskikbaar is) te bepaal.



Figuur 4.9 Tipiese adsorpsie/desorpsie-isoterme vir water in hout [2]

Die maksimum hoeveelheid preserveermiddel wat deur denne- en populierhout opgeneem kan word, kon sodoende vanuit die digtheid van die betrokke preserveermiddel bereken word. Hierdie berekening is gebaseer op die aanname dat die preserveermiddel deur die $sc\text{-CO}_2$ in die hout ingedra word sonder dat daar noemenswaardige wisselwerking tussen die twee fases plaasvind.

Eksperimenteel

Die massa van denne- en populierhoutblokkies (7 mm x 7 mm x 11 mm) is gemeet nadat dit in 'n oond (100°C, 16 uur) gedroog is. Die blokkies is daarna vir 24 uur in water ondergedompel ten einde die porieë met water te vul. Die water is tydens die eerste helfte van dié periode effens verhit om die proses te versnel en daarna by kamertemperatuur gelaat om ewig te bereik. Die hout is versadig met water sodra geen lugborreltjies meer vrygestel word nie en die drywende hout begin afsak. Die massa van die houtmonsters is weer gemeet ten einde die massatoename as gevolg van die wateropname te bepaal. Oortollige water wat aan die buitekant van die houtmonster was is met handdoekpapier afgevee en die houtmonster dadelik daarna geweeg.

4.3.3.2 Kwikporosimetrie

Porieë word as makro-, meso- en mikroporieë geklassifiseer. Kwikporosimetrie word gebruik om die grootte van makroporieë te bepaal. Dit behels die meting van die mate van indringing van kwik (oftewel volume kwik) in 'n geëvakueerde vaste monster as funksie van toegepaste hidrostatiese druk. Die tegniek is minder geskik om mikro- en mesoporieë te ondersoek omdat hoë drukke vereis word om kwik in hierdie porietipes in te forseer. Gasabsorpsie is dan 'n beter tegniek.

Die volume kwik (V_i) wat deur die monster opgeneem word by 'n spesifieke druk (p_i) stem ooreen met die volume van porieë met straal $r \geq r_i^p$ [3].

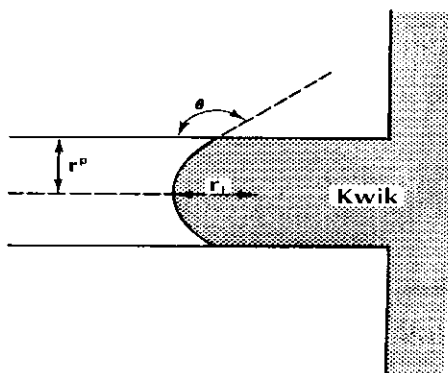
Die vergelyking

$$r_i^p = -2\gamma \cos \theta / \Delta p$$

is gebruik om die straal van die porieë te bepaal. Hierin is θ ($\sim 140^\circ$) die kontakhoek van die kwik met die vaste stof, Δp die eksterne druk wat vereis word om die porieë binne te dring en γ die oppervlakspanning. Die vergelyking is 'n spesiale geval van die meer algemene uitdrukking

$$p^{Hg} - p^g = \Delta p = -\gamma(r_1^{-1} + r_2^{-1})$$

waar p^{Hg} die druk van die vloeistoffase en p^g die druk van die gasfase is, en waar $r_1 = r_2 = r_i^p \cos \theta$ (Figuur 4.10).



Figuur 4.10 Skematiese voorstelling van kwik wat 'n porie binnedring [4].

Eksperimenteel

'n Micromeritics Auto Pore III kwikporosimeter is vir die analyses gebruik. Drukke van 10-200 kPa (lae-druk analise) en 200-50 000 kPa (hoë-druk analise) is aangewend. Die eksperimentele porositeit van die monster is met die vergelyking

$$\varepsilon = a(a + d_s^{-1})^{-1} \quad (4.1)$$

bereken, waar a die gemete indringing (intrusie, mL/g) van die kwik in die monster en d_s die skeletdigtheid (wanneer die monster saamgepers is totdat alle porieë weg is) van die monster is. Die porositeit kon ook volgens

$$1 - \varepsilon = d_b/d_s \quad (4.2)$$

bereken word, waar d_b die massadigtheid van die monster is. Die gemiddelde massadigtheid (oënskynlike digtheid) van denne- en populierhout is onderskeidelik as 0.55 g/mL en 0.59 g/mL gemeet. Die skeletdigtheid (d_s) van die selwand van die meeste houtsoorte word in die literatuur as ongeveer 1.53 g/mL aangegee.

4.3.3.3 Mikroskopie

Houtmonsters is voor en na impregnering onder 'n ligmikroskoop geïnspekteer om sodoende die mate van impregnering sowel as die verandering in die strukturele voorkoms van die hout te monitor. Die houtmonsters is in vloeibare N₂ gevries om 'n skoon breek te kry en sodoende te verseker dat die houtvate duidelik sigbaar is. Die houtmonsters is ook in verskillende snitte gekloof om 'n volledige analise te verkry. Daar is egter nie van SEM gebruik gemaak nie omdat dit nie bykomende inligting oor die impregnering kon verskaf nie.

4.3.3.4 Breeksterktetoets

'n Breeksterktetoets is uitgevoer op houtmonsters voor en na impregnering (Figuur 4.11). Houtmonsters is in 'n klem geplaas wat dit aan die kante vashou. 'n Staalpen is dan teen die middel van die houtmonster gedruk terwyl die weerstand van die hout gemeet word tot net voordat dit breek.



Figuur 4.11 Breeksterktetoets op geïmpregneerde houtmonster

Verwysings

1. Steenkamp, C.J.H.; Supercritical Carbon Dioxide as a Degreasing Agent for Industry, Ph.D.-proefskrif, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, **2003**
2. Madison, W.I.; Forest Products Laboratory, Wood handbook, Wood as an engineering material, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, **1999**
3. Gregg, S.J.; Sing K.S.W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition, Academic Press (London), **1982**
4. Browning, B.L.; „Wood“, *In*: H.F. Mark, N.G. Gaylord, N.M. Bikales (eds.); Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 15, Interscience Publishers (New York), p. 1-40; **1965**

Impregneringsverwante groothede

Verskillende groothede wat verband hou met $sc\text{-CO}_2$ gebaseerde impregnering van hout met preserveermiddels is vooraf bepaal en word in hierdie hoofstuk bespreek. Wateropname en kwikporosimetrie is gebruik om die beskikbare porievolume van die geselekteerde houtsoorte te bepaal om sodoende vooraf vas te stel hoeveel preserveermiddel in monsters van dié houtsoorte geïmpregneer kan word. Die oplosbaarheid in $sc\text{-CO}_2$ van albei preserveermiddels is ook vooraf eksperimenteel gemeet. In die hieropvolgende hoofstuk val die klem op die impregnering self.

5.1 Impregneringskapasiteit

Die impregneringskapasiteit van die twee verskillende houtsoorte, nl. dennehout en populierhout, is vooraf bepaal ten einde 'n maatstaf vir doeltreffende $sc\text{-CO}_2$ impregnering van dié houtsoorte met preserveermiddels daar te stel. Die resultate wat met wateropname en met kwikporosimetrie verkry is, word afsonderlik in twee subparagraawe hieronder beskryf.

5.1.1 Wateropname

Die massa van 'n vooraf gedroogde blokkie dennehout neem ná onderdompeling in water vir 24 uur van 2.753 g na 4.738 g toe. Daar is dus 1.985 g water opgeneem deur die blokkie, wat neerkom op 'n wateropname van 0.721 g per gram droë hout. Dit stem ooreen met 'n waterinhoud van 72.1% m/m (72.1 g water per 100 g droë hout). Ongeveer 30% van die water wat opgeneem is, is egter deur waterstofbinding aan die sellulosemolekule van die vesels gebind [1] (die veselversadigingspunt waarna in Paragraaf 4.3.3.1 verwys is) en verteenwoordig dus 'n volume wat vir beide preserveermiddels ontoeganklik is. Daar is dus nagenoeg 0.505 g water teenwoordig in die intrasellulêre ruimtes per gram droë hout. Aangesien die digtheid van water 1 g/mL is, verteenwoordig hierdie massa water 'n volume van 0.505 mL. Die digtheid van CCA en kreosoot is 1.75 g/mL en 1.07 g/mL onderskeidelik en gevolglik is die maksimum massa preserveermiddel wat in die intrasellulêre ruimtes geakkommodeer kan word nagenoeg 0.884 g vir CCA en 0.540 g vir kreosoot.

Die ooreenstemmende waardes vir populierhout kan met 'n soortgelyke redenasie as in die voorafgaande paragraaf bepaal word. Die waardes vir die twee houtsoorte word in Tabel 5.1 hieronder opsommenderwys vergelyk.

Tabel 5.1 Resultate vir wateropname deur dennehout en populierhout

	Dennehout	Populierhout
Totale massa water per gram hout	0.721 g	0.898 g
Waterinhoud	72.1% m/m	89.8% m/m
Water in intrasellulêre ruimte per gram hout	0.505 g	0.629 g
Massa CCA per gram hout	0.884 g	1.100 g
Massa kreosoot per gram hout	0.540 g	0.673 g
Verwagte maksimum massatoename vir CCA	88.4% m/m	110% m/m
Verwagte maksimum massatoename vir kreosoot	54.0% m/m	67.3% m/m

5.1.2 Kwikporosimetrie

Die verwagte massatoename, 88.4% m/m CCA en 54.0% m/m kreosoot vir dennehout en 110% m/m CCA en 67.3% m/m kreosoot vir populierhout, wat in Tabel 5.1 met

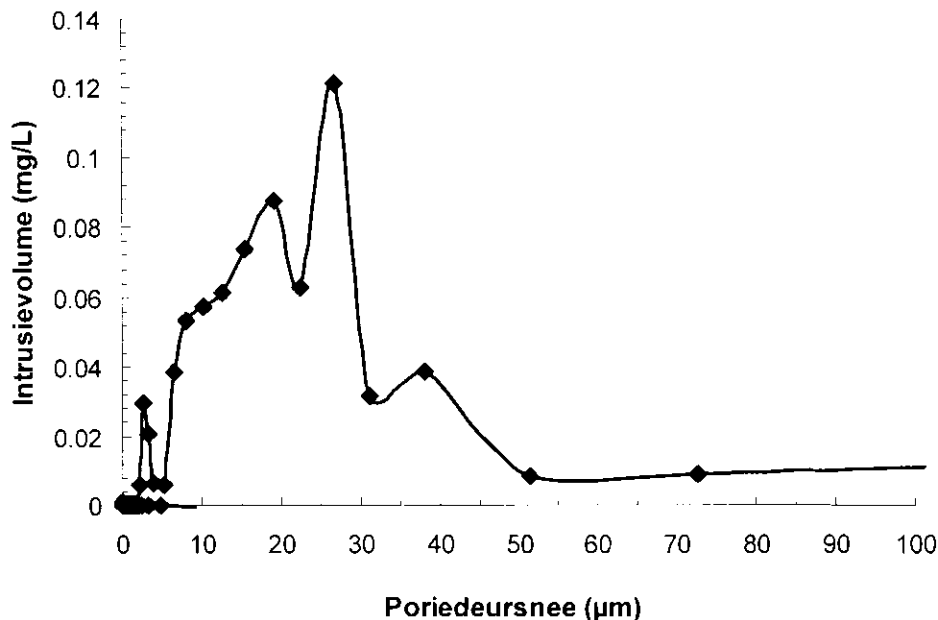
5. Impregneringsverwante groothede

behulp van wateropnamemetings bepaal is, is met kwikporosimetriemetings herhaal om die betroubaarheid van die resultate te bevestig. Die intrusie van kwik in dennehout, soos verkry met kwikporosimetrie, is 0.736 mL/g. Dit maak dit moontlik om met behulp van Vergelyking 4.1 die eksperimentele porositeit van dennehout as 0.407 te bereken. Die spesifieke volume (omgekeerde van die gemete massadigtheid) van dennehout is 1.810 mL/g. Die volume van die porieë (40.7% van die spesifieke volume) is dus 0.737 mL/g. Die maksimum hoeveelheid CCA en kreosoot wat per gram hout geïmpregneer kan word, is 1.290 g en 0.789 g onderskeidelik. Indien, soos in Paragraaf 5.1.1, aangeneem word dat 30% van die totale porievolume porieë is wat in die selwand self voorkom en waarskynlik nie deur preserveermiddels gevul sal word nie, kan die maksimum massatoename bereken word as 0.903 g vir CCA en 0.600 g vir kreosoot. Die ooreenstemmende waardes vir populierhout is ook soos hierbo bereken, en in Tabel 5.2 word die resultate vir die twee houtsoorte onderling vergelyk. Die voorspellings is suiwer gebaseer op die beskikbare porievolumes van die twee houtsoorte wat met behulp van kwikporosimetrie eksperimenteel gemeet is.

Tabel 5.2 Resultate vir kwikopname deur denne- en populierhout

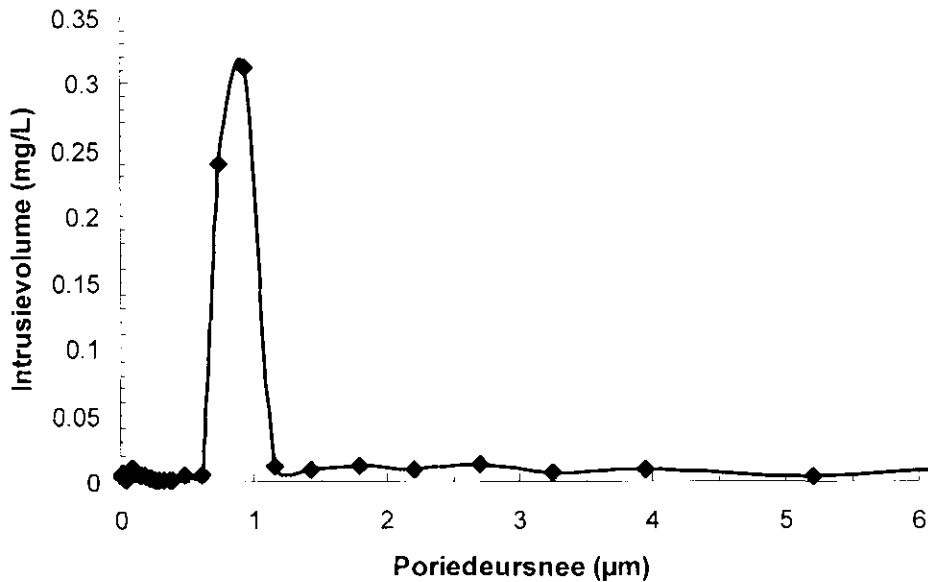
	Dennehout	Populierhout
Intrusie	0.736 mL/g	0.922 mL/g
Porositeit	0.407	0.547
Spesifieke volume	1.180 mL/g	1.705 mL/g
Totale porievolume	0.737 mL/g	0.933 mL/g
Massa CCA per gram droë hout	1.290 g	1.633 g
Massa Kreosoot per gram droë hout	0.789 g	0.998 g
Massatoename CCA (ongekorrigeer)	129% m/m	163% m/m
Massatoename kreosoot (ongekorrigeer)	78.9% m/m	99.0% m/m
Gekorrigeerde porievolume	0.516 mL/g	0.653 mL/g
Gekorrigeerde massa CCA per gram droë hout	0.903 g	1.143 g
Gekorrigeerde massa kreosoot per gram droë hout	0.600 g	0.699 g
Verwagte massatoename CCA (gecorrigeer)	90.3% m/m	114% m/m
Verwagte massatoename kreosoot (gecorrigeer)	60.0% m/m	69.9% m/m

Die waardes wat met wateropname (Tabel 5.1) en met kwikopname (Tabel 5.2) verkry is, stem redelik goed ooreen (88.4% teenoor 90.3% vir CCA-opname deur dennehout, 54.0% teenoor 60.0% vir kreosootopname deur dennehout, 110% teenoor 114% vir CCA-opname deur populierhout en 67.3% teenoor 69.9% vir kreosoot deur populierhout) en wek dus vertroue in die benaderingswyse wat gevolg is.



Figuur 5.1 Poriegroottes van dennehout

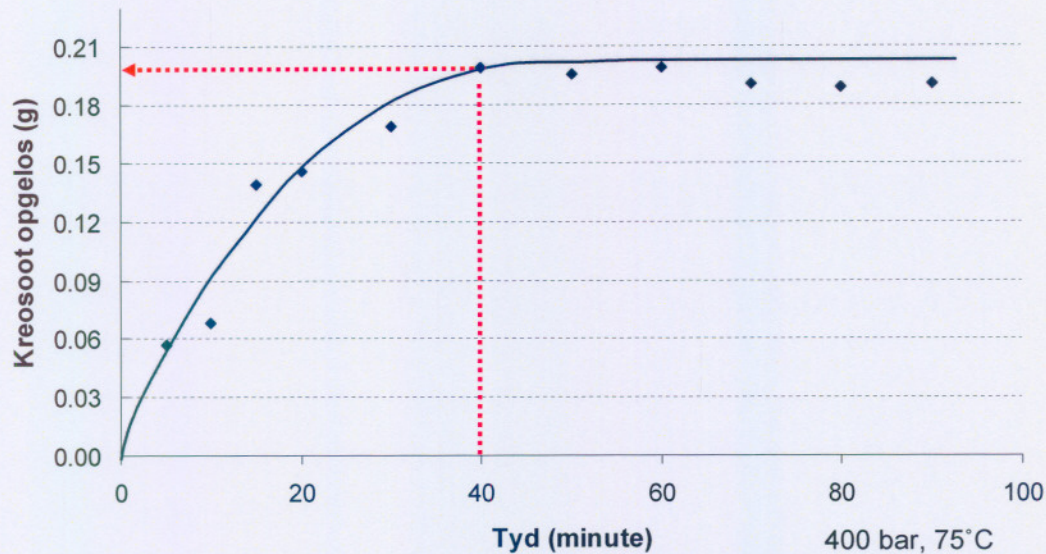
'n Verdere resultaat wat uit die kwikporosimetrie-eksperimente verkry is, is dat die grootte van die individuele porieë van die twee houtsoorte baie verskil. Hierdie verskil in die ultrastruktuur van die houtmonsters behoort 'n effek op die impregnering te hê. In Figuur 5.1 en 5.2 word die poriegrootteverspreiding vir die twee verskillende houtsoorte gegee. Die poriegrootteverspreiding van dennehout strek oor 'n groot gebied. Die deursnee van die meerderheid porieë is in die orde van 26 µm, terwyl die meerderheid porieë van populierhout 'n deursnee van 0.9 µm het. Daar is dus 'n redelike groot verskil in die poriegrootte van die twee houtsoorte.



Figuur 5.2 Poriegrootte van populierhout

5.2 Oplosbaarheid van kreosoot en CCA in sc-CO₂

Die massa-afname van 'n gegewe preserveermiddel tydens 'n statiese "ekstraksielopie" is as funksie van tyd bepaal ten einde uit die afplating/plato van die resulterende konsentrasie-tyd-kromme die oplosbaarheid van die betrokke preserveermiddel in sc-CO₂ te bepaal soos vir kreosoot in Figuur 5.3 geïllustreer word. Die lopies is by 75°C uitgevoer omdat die kreosoot dan minder viskeus is en nie die vloeielyne van die superkritieke-fluïed-ekstraktor verstop nie. Die kreosoot is vanaf filtreerpapier opgelos soos in Paragraaf 4.3.1. beskryf is. By 'n druk van 400 atm en 'n temperatuur van 75°C tree die afplating van die oplosbaarheidskromme ná nagenoeg 40 minute in. Die hoeveelheid kreosoot (0.2 g) wat dan in die betrokke hoeveelheid CO₂ (4.3 g) opgelos is, stem ooreen met 'n oplosbaarheid van 0.05 g per gram sc-CO₂. Die massa CO₂ is uit die volume van die monsterhouer en die digtheid van CO₂ by die betrokke kondisies bereken.



Figuur 5.3 Oplosbaarheidskromme vir kreosoot

(Die oplosbaarheid van kreosoot in $sc\text{-CO}_2$ is verkry deur die maksimum hoeveelheid kreosoot van die konsentrasie-tyd-grafiek af te lees soos met die oranje stippellyn aangetoon word)

CCA is egter nie oplosbaar in $sc\text{-CO}_2$ nie. Die massa van die glasbuisie en inhoud (CCA) in Figuur 4.8b was ná afloop van 'n lopie aanvanklik hoër as aan die begin, maar na 'n paar minute het dit dieselfde massa gehad as by die aanvang van die lopie. Die oënskynlike massatoename is die gevolg van CO_2 wat tydens die lopie opgeneem is, soos blyk uit die gasborrels wat nog 'n rukkie ná die lopie uit die CCA ontsnap het. Sodra gasborrels nie meer sigbaar is nie, het alle CO_2 ontsnap en was die massa van die buisie en die inhoud dieselfde as voorheen. Selfs na lopies langer as 120 minute was daar geen afname in die aanvanklike massa nie, wat bewys dat $sc\text{-CO}_2$ wel deur die preserveermiddel in die buisie opgeneem is maar dat die CCA nie in daarin opgelos het nie.

Impregneringsresultate

Die impregneringsresultate wat in hierdie ondersoek verkry is, word in hierdie hoofstuk weergegee, bespreek en geïnterpreteer. Die rol van verskillende impregneringskondisies (tydsduur, druk en temperatuur) is nagegaan met die doel om optimum kondisies vir impregnering vas te stel. Die impregnering is geëvalueer deur van enkele analitiese metodes soos mikroskopie, porosimetrie en breeksterktebepaling gebruik te maak

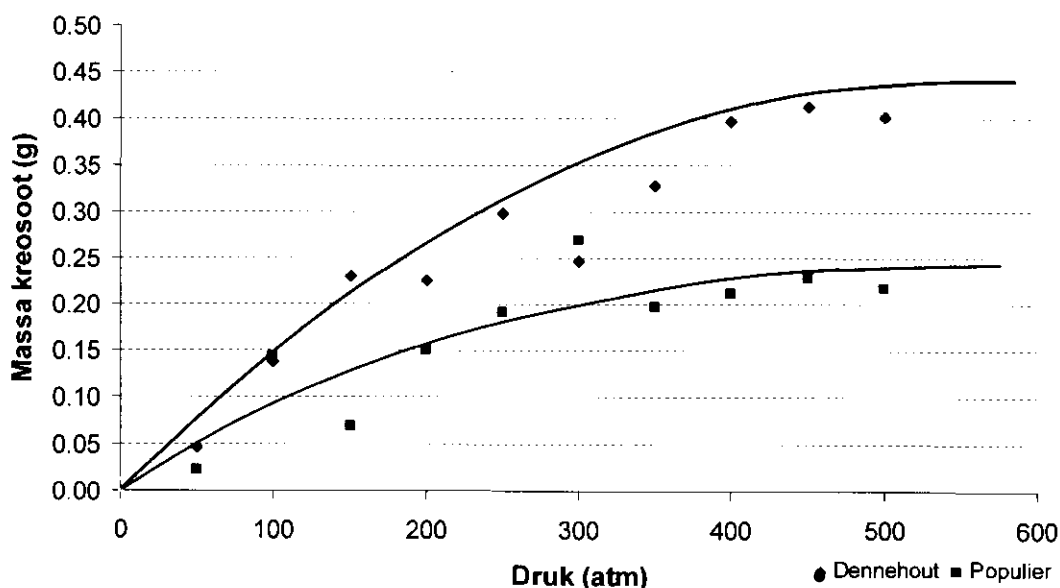
6.1 Impregneringskondisies

Dit het uit aanvanklike eksperimente met betrekking tot die temperatuurafhanklikheid van impregnering geblyk dat temperatuur prakties geen invloed het nie behalwe dat dit bo 31°C moet wees om te verseker dat CO₂ in die superkritieke toestand is. Vir kreosoot is 'n temperatuur van 75°C gebruik om die viskositeit daarvan teen te werk. In die geval van CCA is 'n temperatuur bo 50°C meer as voldoende om aan die vereiste

van superkritieke kondisies te voldoen. Die druk is tussen 50 en 500 atm gevarieer om die invloed daarvan op die doeltreffendheid van impregnering na te gaan.

6.2 Impregnering met kreosoot

Die massa van die houtmonsters is voor en na impregnering gemeet om te bepaal hoeveel kreosoot in die hout agterbly. Hierdie metode om die mate van impregnering te bepaal, is maar een van 'n paar opsies. 'n Beter benadering sou wees om te bepaal of die kreosoot wat uit die monsterhouer verplaas is, wel alles in die houtmonster geïmpregneer is. Dit kan gedoen word deur 'n massabalans waarby die verskil in massa kreosoot in die monsterhouer voor en na impregnering vergelyk word met die massatoename van die houtmonster as gevolg van impregnering. Hierdie metode kon egter nie deurgaans suksesvol geïmplementeer word nie omdat daar altyd klein hoeveelhede preserveermiddel in die vloeilyn agtergebly het of tydens die massabepaling uit die monsterhouer en houtmonster gevloei het.



Figuur 6.1 Massatoename as funksie van druk vir $sc\text{-CO}_2$ impregnering van kreosoot

Die volume $sc\text{-CO}_2$ in die monsterhouer tydens impregnering kan by benadering bereken word in terme van die volume van die monsterhouer wat nie deur die houtmonster en die preserveermiddel beset word nie en met inagneming van die volume $sc\text{-CO}_2$ wat in die porieë van die houtmonster ingesluit mag wees. Die digtheid van $sc\text{-CO}_2$ by 400 atm en 75°C is 0.860 g/mL [1,2] en die beskikbare volume in die monsterhouer vir $sc\text{-CO}_2$ is 5.35 mL (volume van die monsterhouer – volume van die houtmonster + porievolume = 8.80 - 5.80 + 2.35 = 5.35 mL). Hieruit is die massa $sc\text{-CO}_2$ in die monsterhouer as 4.60 g bereken. Die hoeveelheid kreosoot wat in die houtmonster geïmpregneer is by bogenoemde kondisies is volgens Figuur 6.1 nagenoeg 0.45 g, wat beteken dat 0.10 g kreosoot per gram $sc\text{-CO}_2$ geïmpregneer is. Die oplosbaarheid van kreosoot is volgens Paragraaf 5.2 0.05 g per gram $sc\text{-CO}_2$, wat beteken dat daar meer kreosoot in die houtmonster geïmpregneer is as wat in die $sc\text{-CO}_2$ opgelos is. Dit dui daarop dat die oplosbaarheid van kreosoot in $sc\text{-CO}_2$ 'n belangrike bydrae lewer maar nie die enigste faktor is wat die doeltreffendheid van impregnering bepaal nie. Die rol van druk word oortuigend deur die resultate in Figuur 6.1 weerspieël. Druk speel dus saam met oplosbaarheid 'n deurslaggewende rol in die doeltreffendheid van $sc\text{-CO}_2$ impregnering van dennehout, soos nog later duideliker sal blyk wanneer kreosoot- en CCA-impregnering onderling vergelyk word.

In die geval van populierhout is die beskikbare volume vir $sc\text{-CO}_2$ in die monsterhouer 6.12 mL en gevolglik is die massa $sc\text{-CO}_2$ in die monsterhouer 5.26 g. Die hoeveelheid kreosoot wat in die houtmonster geïmpregneer is, is 0.25 g volgens Figuur 6.1, wat beteken dat nagenoeg 0.05 g kreosoot per gram $sc\text{-CO}_2$ geïmpregneer is. Die heelwat kleiner porieë van populierhout (0.9 μm deursnee teenoor 26 μm deursnee vir dennehout) bring mee dat kreosoot heelwat moeiliker in die ultrastruktuur van die hout ingevoer word en 'n dienoooreenkomstig kleiner hoeveelheid kreosoot in populierhout as in dennehout geïmpregneer kan word.

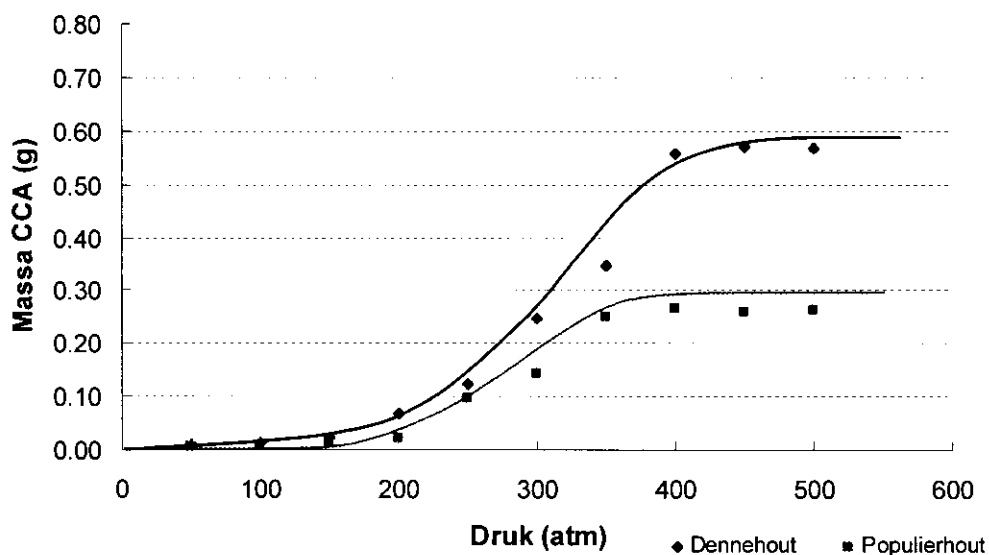
6.3 Impregnering met CCA

CCA is nie oplosbaar in $sc\text{-CO}_2$ nie en dus behoort druk die enigste faktor te wees wat die doeltreffendheid van die impregnering kan beïnvloed. In Figuur 6.2 word 'n induksiegebied waargeneem ('n drukgebied $0 < p < 200$ atm waarvoor prakties geen impregnering verkry word nie) voordat daar 'n massatoename is. Dit kom nie by

6. Impregneringsresultate

impregnering met kreosoot voor nie en hou na alle waarskynlikheid verband daarmee dat CCA nie in $sc\text{-CO}_2$ oplosbaar is nie.

Wanneer die impregneringsresultate van kreosoot en CCA in Figure 6.1 en 6.2 vergelyk word, blyk dit dat die oplosbaarheid van kreosoot in $sc\text{-CO}_2$ beslis 'n gunstige invloed op impregnering het deurdat dit die drempeldruk ($p \sim 200$ atm) uitskakel wat eers bereik moet word alvorens CCA geïmpregneer word. By drukke bokant die drempeldruk vind CCA-impregnering wel plaas ten spyte daarvan dat CCA nie in $sc\text{-CO}_2$ oplos nie, en vertoon die impregnering 'n drukafhanklikheid vir albei houtsoorte (Figuur 6.2) wat met dié van kreosootimpregnering vergelykbaar is. Die verskil in die poriegroottes van die twee houtsoorte verklaar waarom groter hoeveelhede CCA en kreosoot in dennehout as in populierhout geïmpregneer kan word.

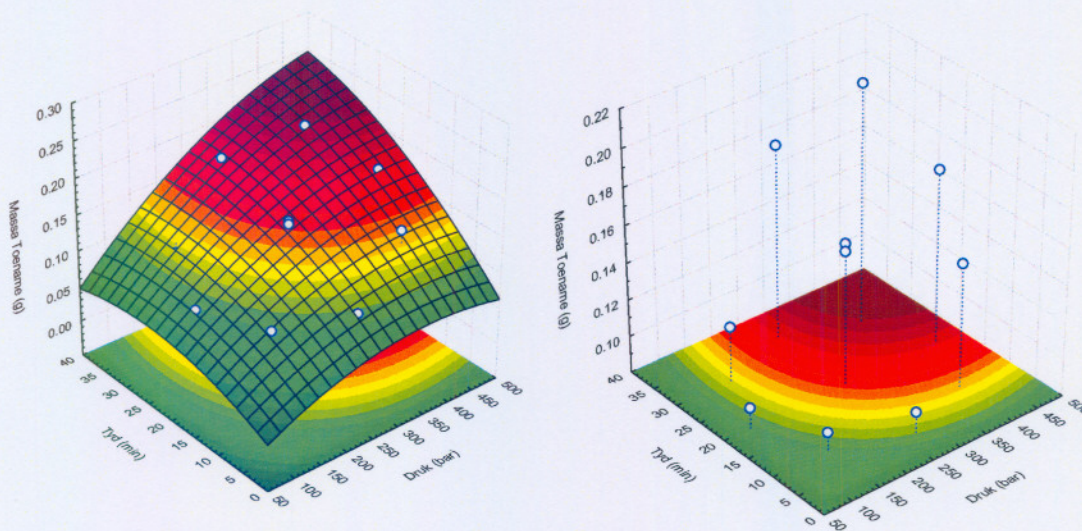


Figuur 6.2 Massatoename as funksie van druk vir $sc\text{-CO}_2$ impregnering van CCA

Verdere impregneringslopie is op dennehout volgens 'n statistiese ontwerp uitgevoer sodanig dat die datapunte geskik is (d.w.s. aan die vereistes van ortogonaliteit en roteerbaarheid voldoen) om kwadratiese oppervlakresponsgrafieke soos in Figuur 6.3, 6.4 en 6.5 te verkry. Deur tyd, druk en massatoename teen mekaar te stip, kon die invloed van druk en oplosbaarheid op die impregnering bepaal word. Die oppervlak-

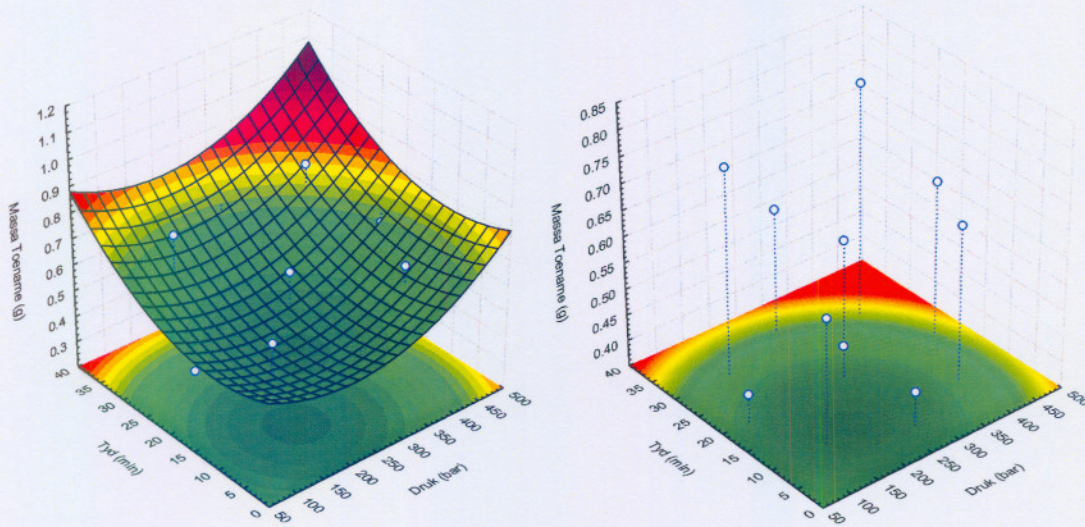
6. Impregneringsresultate

responsgrafiek wat vir kreosoot verkry is (Figuur 6.3) verskil van dié vir CCA-impregnering (Figuur 6.4). In die eersgenoemde geval het verandering in tyd en druk 'n gunstige uitwerking op die impregnering. Dit hou verband met die twee prosesbepalende faktore (druk, oplosbaarheid) wat geïdentifiseer is. Die gebied waarvoor doeltreffende impregnering verkry word, is ook groter as in die geval van CCA waarvoor 'n induksiegebied volgens Figuur 6.2 bestaan en in Figuur 6.4 duidelik waarneembaar is.



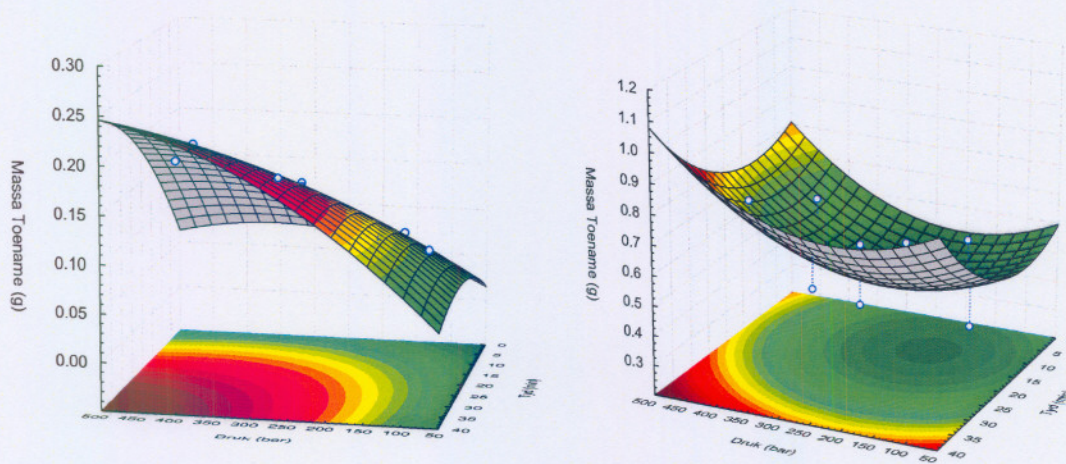
Figuur 6.3 Oppervlakresponsgrafiek van kreosootimpregnering in dennehout

6. Impregneringsresultate



Figuur 6.4 Oppervlakresponsgrafiek van CCA-impregnering in dennehout

In Figuur 6.5 word die oriëntasie van die grafieke in Figuur 6.3 en 6.4 verander ten einde die verskille in kreosoot- en CCA-impregnering verder te beklemtoon.

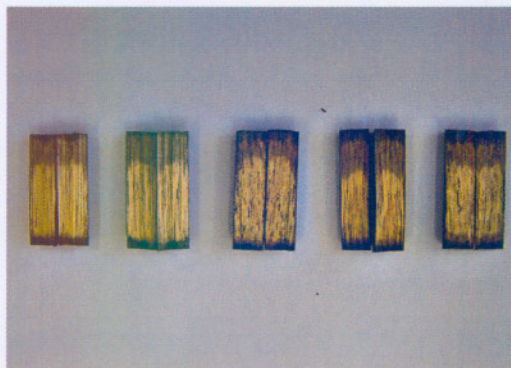


Figuur 6.5 Vergelyking tussen kreosoot en CCA-impregnering

6.4 Ligmikroskopie

Ligmikroskopie is 'n eenvoudige dog betroubare analisetegniek om die impregnering van en struktuurveranderinge in houtmonsters waar te neem. Vir die doeleindes van hierdie ondersoek is geïmpregneerde houtmonsters in die lengte gekloof, die houtvate onder 'n ligmikroskoop bestudeer en die verskillende monsters onderling vergelyk.

In Figuur 6.6 word monsters van albei houtsoorte wat met kreosoot geïmpregneer is met mekaar vergelyk. Die maksimum penetrasie vind plaas by drukke vanaf 400 atm soos die voorafgaande resultate getoon het. Die kreosootpenetrasie is heelwat groter vir dennehout as vir populierhout as gevolg van die verskil in die ultrastruktuur van dié twee houtsoorte. Wanneer houtmonsters in die lengte gebreek word sodat die houtvate sigbaar is, kan die verskil in grootte daarvan en die manier waarop die preserveermiddel daaraan bind, duidelik waargeneem word. Dit blyk ook dat die houtvate nie gevul is met die preserveermiddel nie maar dat dit net aan die kante van die vaatbondels kleef (Figuur 6.7).

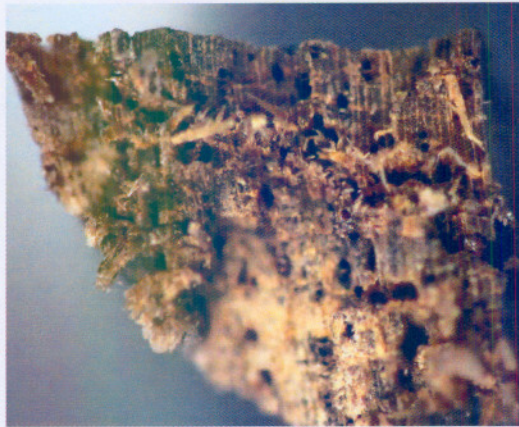


Populierhout

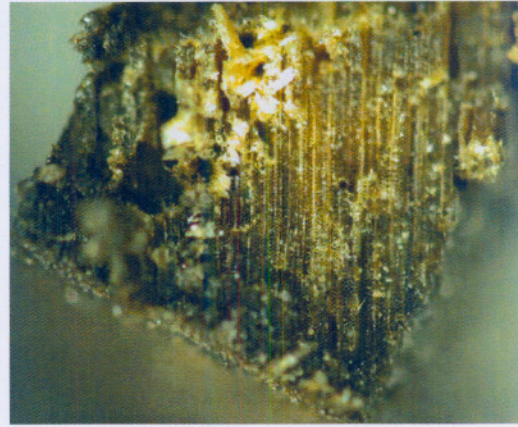


Dennehout

Figuur 6.6 Populier- en dennehout geïmpregneer met kreosoot



Populierhout



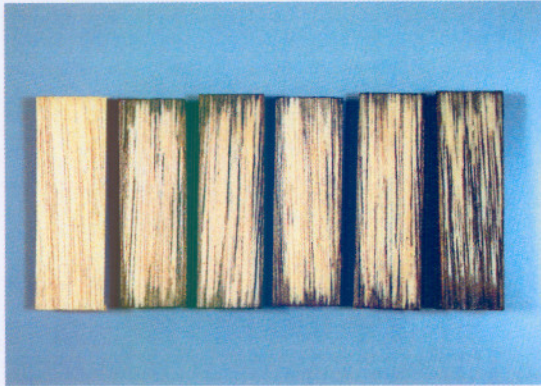
Dennehout

Figuur 6.7 Vaatbondels van populier- en dennehout geïmpregneer met kreosoot

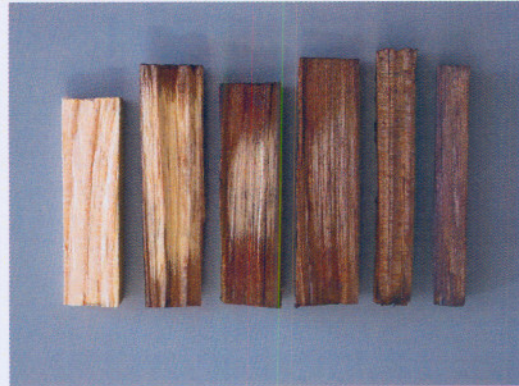
Volgens die kwikporosimetrie data (Tabel 5.2) is die maksimum hoeveelheid kreosoot wat per gram dennehout en populierhout geïmpregneer kan word 0.600 g en 0.699 g onderskeidelik. Alhoewel die porieë van populierhout baie kleiner is as dié van dennehout, is populierhout meer poreus. Dit verklaar waarom die verwagte hoeveelheid geïmpregneerde kreosoot per gram hout meer is vir populierhout as vir dennehout ten spyte daarvan dat impregnering in populierhout moeiliker plaasvind as in dennehout. Die werklike hoeveelheid kreosoot wat per gram hout geïmpregneer kon word, was egter slegs 0.083 g en 0.148 g vir populier- en dennehout onderskeidelik. Die persentasie impregnering is dus 12% en 25% vir populier- en dennehout onderskeidelik, wat beteken dat 'n teleurstellend geringe hoeveelheid kreosoot geïmpregneer kon word, vermoedelik as gevolg van die viskeuse aard van die preserveermiddel wat eerder aan die vaatbondels vaskleef as om die beskikbare porieë te vul.

Die mate van penetrasie van CCA word in Figuur 6.8 vir populier- en dennehout vergelyk. Die hoeveelheid CCA wat geïmpregneer is, is minder as in die geval van kreosoot, grootliks as gevolg van die verskil in viskositeit en die onvermoë van $sc\text{-CO}_2$ om CCA op te los en sodoende impregnering te vergemaklik.

6. Impregneringsresultate

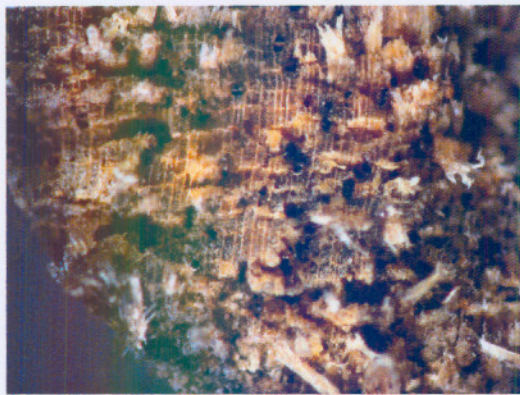


Populierhout

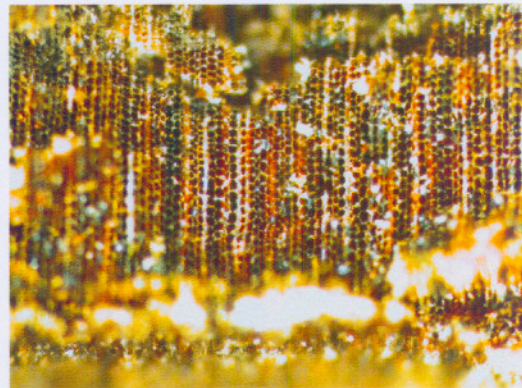


Dennehout

Figuur 6.8 Populier- en dennehout geïmpregneer met CCA



Populierhout



Dennehout

Figuur 6.9 Vaatbondels van populier- en dennehout geïmpregneer met CCA

CCA het 'n heelwat hoër digtheid (1.75 g/mL) as kreosoot (1.07 g/mL), en dus is die verwagte massatoename as gevolg van impregnering meer as dié vir kreosoot bloot omdat CCA 'n swaarder vloeistof is. Vir CCA-impregnering is 'n massatoename van 7% vir populierhout (0.079 g per gram hout) en 19% vir dennehout (0.171 g per gram hout) verkry, wat baie vergelykbaar is met die resultate vir kreosootimpregnering hierbo. Die feit dat albei preserveermiddels in dieselfde mate geïmpregneer is ten spyte van die groot verskil in digtheid hou waarskynlik verband met die oplosbaarheid van kreosoot in *sc*-CO₂ wat die doeltreffendheid van impregnering gunstig beïnvloed. Verder bind CCA net soos kreosoot ook aan die vaatbondels in plaas van om die porieë te vul (Figuur 6.9) wat die lae persentasies impregnering verder verstaanbaar maak.

6.5 Impregnering op loodsaanlegkskaal

Die impregnering van beide preserveermiddels in dennehout is op loodsaanlegkskaal herhaal om dit met die impregnering op laboratoriumskaal te vergelyk. Vir dié doel is groter reghoekige houtmonsters (6 cm x 6 cm x 12 cm) gebruik. Die hoeveelheid kreosoot en CCA wat geïmpregneer is (0.161 g kreosoot en 0.183 g CCA per gram hout) stem redelik goed ooreen met die resultate wat met laboratoriumskaal-impregnering verkry is. In Figuur 6.10 word die twee geïmpregneerde houtmonsters met mekaar vergelyk.



kreosootimpregnering



CCA-impregnering

Figuur 6.10 Impregnering op loodsaanlegkskaal

6.6 Breeksterktetoets

Dit is belangrik dat die ultrastruktuur van die houtmonster nie beskadig word tydens die impregneringsproses nie. Indien daar wel skade in die ultrastruktuur is, kan dit maklik sigbaar gemaak word met 'n breeksterktetoets. Die sterkte van die geïmpregneerde houtmonsters is bepaal deur die krag wat dit verg om die houtmonsters te breek, te vergelyk met houtmonsters wat nie geïmpregneer is nie. Die breeksterktetoets is uitgevoer op houtmonsters wat by 100, 200, 300, 400 en 500 atm met sowel kreosoot as CCA geïmpregneer is om die invloed van dié hoë drukke op die ultrastruktuur van die

6. Impregneringsresultate

hout te bepaal. Die resultate vir kreosoot geïmpregneerde houtmonsters word in Tabel 6.1 en vir CCA-geïmpregneerde houtmonsters in Tabel 6.2 weergegee.

Tabel 6.1 Breeksterktetoets uitgevoer op kreosoot-geïmpregneerde houtmonsters

Druk (atm)	Dennehout (kN)	Populierhout (kN)
Geen impregnering	3.06	2.92
100	3.08	2.92
200	3.02	2.94
300	3.04	2.90
400	3.04	2.92
500	3.02	2.94

Tabel 6.2 Breeksterktetoets uitgevoer op CCA-geïmpregneerde houtmonsters

Druk (atm)	Dennehout (kN)	Populierhout (kN)
Geen impregnering	3.06	2.92
100	3.24	3.02
200	3.22	2.98
300	3.24	3.04
400	3.20	3.00
500	3.18	3.02

Die houtmonsters wat met CCA geïmpregneer is, was effens harder en sterker as dié wat met kreosoot geïmpregneer is. Die rede hiervoor is dat CCA beter in die vaatbondels in diffundeer as gevolg van hoër wateroplosbaarheid. Die droë CCA wat in die hout agterbly, verhard die hout in 'n geringe mate. Kreosoot is olierig en verstop die houtvate. Die houtmonsters wat met kreosoot geïmpregneer is, was makliker buigbaar voordat dit breek vergeleke met die harder CCA-geïmpregneerde houtmonsters.

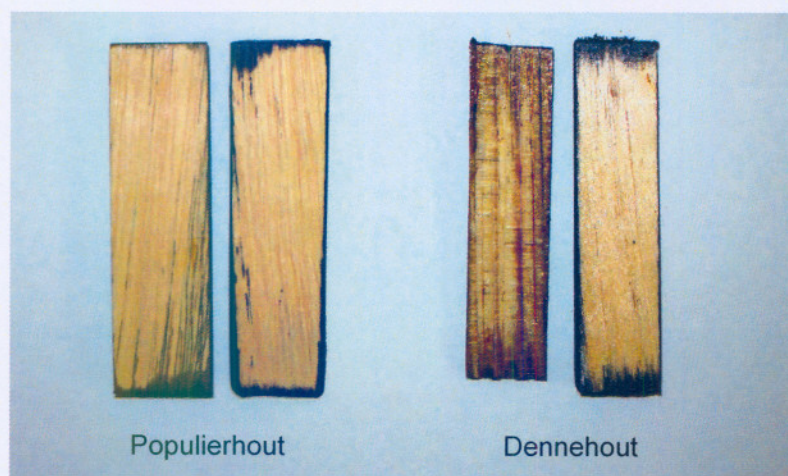
6.7 Impregnering met N₂

Die impregnering is met N₂ herhaal. 'n Hoëdruk-reguleerder is gebruik om die druk vanaf 'n stikstofsilinder tot by 'n maksimum van 70 atm te beheer. Die impregneringstyd ($t = 40$ minute) was dieselfde as vir die eksperimente met sc-CO₂. Die impregnering met N₂ as draegas is vir CCA by kamertemperatuur en vir kreosoot by 75°C uitgevoer. Die mate van impregnering met N₂ was vir beide houtsoorte gering (Figuur 6.11). Die massatoename per gram populierhout was 0.057 g en 0.042 g vir CCA en kreosoot onderskeidelik. Die ooreenstemmende waardes vir dennehout was 0.076 g per gram hout vir CCA en 0.064 g per gram hout vir kreosoot.

In Tabel 6.3 word die resultate met N₂ as alternatiewe impregneringsmedium met dié vir sc-CO₂ vergelyk. Dit blyk dat die hoeveelheid preserveermiddel wat met sc-CO₂ geïmpregneer is gemiddeld 'n faktor 2 meer is as met N₂, waardeur die voortreflike oplosmiddel- en transporteienskappe van sc-CO₂ geïllustreer word.

Tabel 6.3 Vergelyking van sc-CO₂ en N₂ impregnering

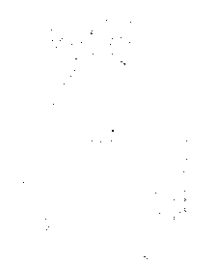
		Massatoename in populierhout (g)	Massatoename in dennehout (g)
sc-CO ₂	kreosoot	0.083	0.148
	CCA	0.079	0.171
N ₂	kreosoot	0.042	0.064
	CCA	0.057	0.076



Figuur 6.11 Houtmonsters geïmpregneer met N₂

Verwysings

1. SF-Solver™: Software for Supercritical Fluid Analysis, Copyright® Isco Inc., **1995**
2. CRC Handbook for Chemistry and Physics, 68th Edition, E-26, **1987-1988**



Evaluering

Die navorsingsprojek word in hierdie hoofstuk geëvalueer deur die suksesse en die teleurstellings in oënskou te neem en te meet aan die doelwitte wat aanvanklik gestel en deurlopend nagestreef is. Enkele verdere navorsingsmoontlikhede oor hierdie onderwerp word daarna kortliks bespreek.

7.1 Suksesse

Die oplosbaarheid van kreosoot in $sc\text{-CO}_2$ kon suksesvol met behulp van 'n massa-tyd-grafiek gebaseer op $sc\text{-CO}_2$ ekstraksielopies in statiese modus as $c = 0.05$ g per gram $sc\text{-CO}_2$ by 75°C en 400 atm bepaal word. Die hoeveelheid water en kwik wat deur die twee geselekteerde houtsoorte (denne, populier) opgeneem kan word, is met gravimetriese en kwikporosimetriese metinge onderling goed vergelykbaar bepaal, en daarmee kon die volume preserveermiddel (kreosoot, CCA) wat na verwagting geïmpregneer kan word, voorspel word. Die selfontwerpte en plaaslik vervaardigde monsterhouer het impregnering vergemaklik, en die kleinere wysigings wat aan die

bestaande superkritieke ekstraktors aangebring is om vir impregnering funksioneel te wees, het goed gewerk. Impregneringseksperimente is op beide houtsoorte met albei preserveermiddels op sowel laboratorium- as loodsaanlegskaal uitgevoer, en konsekwente resultate is deurgaans verkry. Die analisetegnieke (ligmikroskopie, kwikporosimetrie, gravimetrie, oppervlakresponanalise, breeksterktetoets) waarmee verskillende fasette van die ondersoek gemonitor, geëvalueer of gekontroleer is, het aanvaarbare resultate gelewer. Die onderlinge vergelyking van die impregneringsresultate vir twee houtsoorte met twee impregneringsmiddels was baie voordelig deurdat dit lig gewerp het op die impregneringsmeganisme (oplosbaarheid en druk vir kreosoot, slegs druk vir CCA) en op die inherente karakter van sowel die houtsoorte as die preserveermiddels wat geselekteer is. Dit kon aangetoon word dat impregnering by die kondisies onder beskouing die ultrastruktuur van die hout onbeskadig gelaat het. Dit was ten slotte bemoedigend om te kon bevestig dat die unieke eienskappe van $sc\text{-CO}_2$ dit voordeliger maak as ander impregneringsmedia soos N_2 .

7.2 Tekortkominge

CCA is 'n waterbasismengsel en dus polêr en onoplosbaar in nie-polêre $sc\text{-CO}_2$. Daar kon gevolglik geen oplosbaarheidstudie op CCA uitgevoer word nie. Alhoewel die $sc\text{-CO}_2$ impregnering van die preserveermiddels in albei houtsoorte in 'n beperkte mate en deels suksesvol uitgevoer kon word, was die werklike hoeveelhede geïmpregneerde preserveermiddel teleurstellend minder as wat verwag is, en in die beste gevalle is nie meer as 20-30% m/m geïmpregneer nie. Dit word daaraan toegeskryf dat die preserveermiddels nie die houtporieë gevul het nie maar eerder aan die vaatbondels gebind het. Die laboratorium- en loodsaanlegskaalresultate stem weliswaar goed ooreen en dui dus op haalbare opskalering, maar die implementering van $sc\text{-CO}_2$ impregnering vereis nog heelwat navorsing en ontwikkeling voordat 'n werkbare impregneringsmetode vir die praktyk kan realiseer.

7.3 Verdere studies

Die studie oor $sc\text{-CO}_2$ impregnering van preserveermiddels in hout in hierdie verhandeling is 'n laaste in 'n trilogie van ondersoeke waarin die impregnering van 'n verhardingshars en kleurstowwe in hout ondersoek is. Hierdie studies kan moontlik in 'n verdere studie gekombineer word om 'n volledige houtbehandelingsproses te ontwikkel. Verdere impregneringstudies kan uitgevoer word deur van ander preserveermiddels

en/of houtsoorte gebruik te maak. Die impregneringsmetodologie in hierdie studie is gebaseer op 'n lotproses (batch process) waarby vir elke item 'n impregneringslopie uitgevoer word. 'n Waardevolle toekomstige ontwikkeling sou 'n kontinue metode wees waarby voorwerpe ononderbroke in en uit 'n monsterhouer beweeg terwyl superkritieke kondisies gehandhaaf word. Daar is reeds verwysings in die literatuur na ekstrusie-ontwerpe [1,2] waardeur die probleem van lot- versus kontinue prosesse uit die weg geruim kan word.

Verwysings

1. Phelps, C.L.; Smart, N.G.; Wai, C.M., Past, Present and Possible Future Applications of Supercritical Fluid Extraction Technology, *J. Chemical Education*, **1996**, 73, 1168
2. Zhana, X.; Wang, D.; Bean, S.R.; Mo, X.; Sun X.S.; Boyle, D., Ethanol production from supercritical-fluid-extrusion cooked sorghum, *Industrial Crops and Products*, **2006**, 23, 304-310

Dankbetuiging

Ek wil graag die volgende persone bedank:

Ons Hemelse Vader aan wie alle eer toekom en wat alles moontlik gemaak het.

Prof. Ernst Breet vir sy leiding met die projek en opskryfwerk.

My ouers vir hulle deurlopende ondersteuning.

Dr. Lourens Tiedt vir sy hulp met ligmikroskopie.

Oom Jan Kroeze en Adrian Block vir hulle tegniese bydraes.

Hertzog Bissett vir sy hulp en ondersteuning met kwikanalises.

Jaco Kruger vir sy hulp met sommige van die eksperimente.

Yolande Bullock vir die administrasie van beurse en aankope.

Oom Andrew en Tannie Lynette vir die beskikbaarstelling van chemikalieë.

Johan Broodryk vir sy hulp met glasblaasitems.

SST vir finansiële ondersteuning.

Neels le Roux