

**SONG WON PARK**

**UM MODELO HETEROGENEO DE  
POLPAÇÃO KRAFT DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do título de Mestre em Engenharia.  
**Orientador: Prof. Dr. Darcy Odloak.**

**SÃO PAULO**  
**1988**

SONG WON PARK

UM MODELO HETEROGENEO DE POLPAÇÃO KRAFT DE EUCALIPTO

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do  
título de "Mestre em Engenharia"

Orientador : Prof. Dr. Darcy Odloak

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Darci Odloak, não apenas pela orientação deste trabalho, mas principalmente pela orientação segura na área de Controle de Processos.

Ao Prof. Dr. Giovanni Brunello, cujos conselhos sóbrios e ponderados sempre foram importantes para mim.

Ao Eng. Alberto Ferreira Lima, pelo constante incentivo e confiança ao longo da atuação profissional, e pela colaboração no presente trabalho.

A Dra. Rosely M.V. Assumpção, quem primeiro visualizou a necessidade da análise de reatores heterogêneos na área de celulose e papel, antes de iniciarmos o presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Cláudio A.O. de Nascimento, pelas discussões dos métodos numéricos.

A Dra. Sílvia Bugajer, pela discussão de dados experimentais do seu trabalho. Sem estes dados de laboratório a presente dissertação não seria possível.

Ao Eng. Henrique Lewi, pela grande colaboração dada a este trabalho.

Aos colegas de trabalho no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A.

## RESUMO

Nas indústrias de celulose, o processo dominante é a polpação Kraft. A polpação ou o cozimento de madeira em digestores constitui a operação central da produção de celulose, onde se processam as reações de deslignificação dos cavacos de madeira. Em geral, os modelos são empíricos e baseados em experimentos em escala de laboratório, e o "scale-up" para nível de digestores industriais torna-se tedioso e às vezes impraticável pelo número de experimentos necessários e pela dificuldade de reprodução de todas as condições operacionais.

Propõe-se neste trabalho um modelo matemático de polpação Kraft de eucalipto. O modelo consiste num sistema de equações diferenciais parciais que descrevem os efeitos combinados da cinética de polpação e da difusão de reagentes, como um reator de mistura perfeita com fases heterogêneas.

Apresentam-se as previsões das simulações, comparam-se seus valores com dados experimentais. Este modelo é heterogêneo e difere dos modelos homogêneos usualmente propostos para a polpação. O primeiro permite uma abordagem das influências da espessura, massa específica e porosidade de cavacos, e também da difusão de reagentes nos cavacos durante a polpação. O presente trabalho dá ainda alguns exemplos de aplicação e tece comentários quanto ao modelo.

## ABSTRACTS

Kraft pulping is the dominant process of the pulp industry. The pulping of wood in digesters is the central operation of the pulp production, which consists of the delignification of the wood chips. Usually, the models of the delignification are empiricals and derived from laboratory scale experiments. The scale-up for industrial applications is tedious and sometimes impracticable, requiring a large number of experiments and presenting difficulty in reproducing all the operational condictions.

The present work suggests a mathematical model for the kraft pulping of the eucaliptus. This model consists of a system of partial differential equations describing the combined effects of the pulping kinetics and the diffusion of reactants, in form of continuous stirred tank reactor with heterogeneous phases.

The prediction of the values given by simulation and their comparison with experimental data are presented. Differing from the homogeneous model, the heterogeneous allows an approach to estimate the influence of the chip thickness, density, porosity and that of the diffusion of the reactants in the chips, during pulping. The present work gives further some examples of application and comments on the model.

## ÍNDICE

	página
<b>NOTAÇÃO</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	
<b>1.1 Considerações Gerais</b>	<b>001</b>
<b>1.2 Descrição Sumária da Fábrica de Celulose Kraft</b>	<b>004</b>
<b>1.3 Operação de Digestores Descontínuos</b>	<b>008</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
<b>2.1 Introdução</b>	<b>014</b>
<b>2.2 Aspectos Químicos</b>	<b>015</b>
<b>2.3 Topoquímica da Lignina e da Deslignificação</b>	<b>026</b>
<b>2.4 Mecanismos das Reações de Deslignificação</b>	<b>031</b>
<b>2.5 Cinética das Reações de Deslignificação</b>	<b>052</b>
<b>2.6 Aspectos Físicos da Deslignificação e Modelos Matemáticos</b>	<b>061</b>
<b>2.7 Conclusão da Revisão Bibliográfica</b>	<b>066</b>
<b>3. OBJETIVO</b>	<b>071</b>
<b>4. MODELO MATEMÁTICO</b>	
<b>4.1 Introdução</b>	<b>072</b>
<b>4.2 Desenvolvimento da Equação Geral de Conservação</b>	<b>075</b>
<b>4.3 Desenvolvimento do Modelo Matemático</b>	<b>077</b>
<b>4.4 Elaboração do Sistema de Equações Diferenciais</b>	<b>081</b>
<b>4.5 Extensão do modelo</b>	<b>089</b>

5.	MÉTODO NUMÉRICO	
5.1	Método de Colocação Ortogonal	090
5.2	Método de Integração Runge-Kutta Semi-Implícito	092
6.	APLICAÇÃO DO MODELO AOS DADOS DE HARTLER PARA PINUS E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	095
7.	MODELO HETEROGENEO DE POLPAÇÃO KRAFT DE EUCALIPTO	
7.1	Cinética das Reações	118
7.2	Sistema de Equações, Condições Iniciais e Condições de Contorno	120
7.3	Validação do Modelo	121
7.4	Aplicação	131
8.	DISCUSSÕES SOBRE O MODELO E A POLPAÇÃO	134
9.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS DESENVOLVIMENTOS	139
10.	BIBLIOGRAFIA	141

## NOTAÇÃO

A	matriz de coeficientes de colocação ortogonal simétrica para a primeira derivada	
a	coeficiente de Runge Kutta Semi-Implícito, equação (5.1.12)-(5.1.15)	
$a_p$	área superficial específica dos cavacos	(m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
$a_i$	área da interface entre a fase I e II	(m <sup>2</sup> )
$a_{iI}'$ , $a_{iII}'$	taxa de reação heterogênea, definida pela equação (4.1.9) e (4.1.10)	(kmol/m <sup>2</sup> s)
B	matriz de coeficientes de colocação ortogonal simétrica para a segunda derivada	
$b_{z1}, b_{z1}, b_{z2}$	coeficientes de Runge Kutta Semi Implicito, equação (5.1.12)-(5.1.15)	
C	teor de carboidratos, base madeira	(kg/kgmad)
$C_{AI}$	concentração da substância A na fase I	(kmol/m <sup>3</sup> )
$C_{AII}$	concentração da substância A na fase II	(kmol/m <sup>3</sup> )
$C_c$	concentração de produtos de degradação de carboidratos	(kg/m <sup>3</sup> )
$C_L$	concentração de produtos de degradação de lignina	(kg/m <sup>3</sup> )
$C_{OH}$	concentração de álcali efetivo	(kmol NaOH/m <sup>3</sup> )
$C_s$	concentração de (HS <sup>-</sup> )	(kmol NaOH/m <sup>3</sup> )
$C_c^*$	concentração de produtos de degradação de carboidratos na interface da fase cavaco - fase licor	(kg/m <sup>3</sup> )
$C_L^*$	concentração de produtos de degradação de lignina na interface da fase cavaco - fase licor	(kg/m <sup>3</sup> )
$C_{OH}^*$	concentração de álcali efetivo na interface das fases cavaco-licor	(kmol NaOH/m <sup>3</sup> )

$C_{c,e}$	concentração de produtos de degradação de carboidratos, no licor que entra no digestor, caso CSTR	(kg/m³)
$C_{L,e}$	concentração de produtos de degradação de lignina , no licor que entra no digestor, caso CSTR	(kg/m³)
$C_{OH,e}$	concentração de álcali efetivo no licor que entra no digestor, caso CSTR	(kmol NaOH/m³)
$C_{c,f}$	concentração de produtos de degradação de carboidratos, fase licor	(kg/m³)
$C_{L,f}$	concentração de produtos de degradação de lignina, fase licor	(kg/m³)
$C_{OH,f}$	concentração de álcali efetivo, fase licor	(kmol NaOH/m³)
$Cp_{cav}$	calor específico do cavaco totalmente encharcado	(kJ/kg K)
$Cp_f$	calor específico do licor negro	(kJ/kg K)
$D_c$	coeficiente de difusividade do produto de degradação de carboidratos	(m²/s)
$D_L$	coeficiente de difusividade do produto de degradação de lignina	(m²/s)
$D_{OH}$	coeficiente de difusividade do álcali efetivo	(m²/s)
$h_f$	coeficiente de troca térmica , equações (4.5.4), (4.5.5)	(W/m² K s)
$I$	matriz identidade	
$J$	jacobiano definido pela equação (5.1.11)	
$\bar{J}$	fluxo da função $\phi$ , na equação (4.2.1)	
$k_1, k_2, k_3$	funções de derivadas em Runge Kutta Semi Implícito, eqs. (5.1.12)-(5.1.15)	

$K_c$	coeficiente de troca mássica do produto de degradação de carboidratos	(m/s)
$K_L$	coeficiente de troca mássica do produto de degradação de lignina	(m/s)
$K_{OH}$	coeficiente de troca mássica do álcali efetivo	(m/s)
L	teor de lignina, base madeira	(kg/kg <sub>mad</sub> )
$M_A$	massa molecular da substancia A	(kg/kmol)
$M_{OH}$	massa molecular do álcali efetivo	(kg/kmol)
$N_{AI}$	fluxo molar de A na fase I	(mol/m <sup>2</sup> s)
$N_{AII}$	fluxo molar de A na fase II	(mol/m <sup>2</sup> s)
$N_B$	número de Biot de massa, $\frac{K_X}{D} cav$	
$\bar{n}$	versor	
$\bar{n}_{xi}$	versor da interface	
$\bar{n}_I, \bar{n}_{II}$	versores da fase I, II ; $\bar{n}_I = -\bar{n}_{II}$	
$Q_e$	vazão de licor que entra no digestor, zero no presente trabalho	(m <sup>3</sup> /s)
$Q_s$	vazão de licor que sai do digestor, zero no presente trabalho	(m <sup>3</sup> /s)
R	constante de gases	( $\frac{kJ}{kmol K}$ )
$R_1, R_2$	coeficientes de Runge Kutta Semi Implícito eqs. (5.1.12)-(5.1.15)	
$R_c$	taxa de degradação de carboidratos	( $\frac{kg}{m^3 s}$ )
$R_L$	taxa de degradação de lignina	( $\frac{kg}{m^3 s}$ )
$R_{OH}$	taxa de consumo de álcali efetivo	( $\frac{kmol NaOH}{m^3 s}$ )

$r_{AI}$	taxa de reação de A na fase I	(kmol/m <sup>3</sup> s)
$\hat{S}$	fonte da função $\phi$ , na equação (4.2.1)	
$T_{cav}$	temperatura do cavaco, na eq. (4.5.5)	(K)
$T_f$	temperatura do licor , na eq. (4.5.4)	(K)
$t$	tempo	(s)
$u_s$	velocidade do licor no leito de cavacos, nas eqs. (4.5.1)-(4.5.5)	(m/s)
$V$	volume total a ser considerada na média volumétrica, eq. (4.1.3)	(m <sup>3</sup> )
$V_c$	volume total de cavacos (sem os vazios de empacotamento)	(m <sup>3</sup> )
$V_L$	volume total de licor	(m <sup>3</sup> )
$v_I, v_{II}$	volume da fase I e da fase II	(m <sup>3</sup> )
$\bar{v}$	velocidade	(m/s)
$\bar{v}_I, \bar{v}_{II}$	velocidade fase I e da fase II	(m/s)
$\bar{v}_i$	velocidade da interface	(m/s)
$w_L$	fração mássica de produto de degradação de lignina , no licor	(kg/kglicor)
$w_{OH}$	fração mássica de álcali efetivo, no licor	(kg/kglicor)
$x$	distância entre o centro e a semiespessura do cavaco	(m)
$x_{cav}$	semiespessura do cavaco	(m)
$y$	função integrada em tempo, eq.(5.1.10)	
$z$	distancia axial do leito de cavacos, eqs. (4.5.1)-(4.5.5)	(m)
$\delta$	passo de integração em Runge Kutta Semi Implícito	

$D_c^0$	difusividade molecular do produto de carbohidratos	(m <sup>2</sup> /s)
$D_L^0$	difusividade molecular do produto de lignina	(m <sup>2</sup> /s)
$D_{OH}^0$	difusividade molecular do álcali efetivo	(m <sup>2</sup> /s)
$\epsilon$	porosidade	(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
$\rho$	massa específica, ou densidade básica do cavaco	(kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_I$	massa específica da fase I , ou massa específica do lado licor	(kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_{II}$	massa específica da fase II, ou massa específica do lado madeira	(kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_{cov}$	massa específica do cavaco , totalmente encharcado	(kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_f$	massa específica do licor negro	(kg/m <sup>3</sup> )
$\phi$	função a ser conservada, eq.(4.2.1)	
$\zeta$	porosidade do leito de cavacos, nas eqs.(4.5.1)-(4.5.5)	
$\langle f \rangle$	média volumétrica local de f	
$\langle \Phi \rangle$	média volumétrica global de $\Phi$ , na eq.(4.2.4)	
$\langle \Phi \rangle^I$	média volumétrica da fase I , na eq. (4.2.4)	
$\bar{\nabla}$	operador gradiente	

## LISTA DE TABELAS

página

TABELA I. Proporção de diferentes tipos de ligações que conectam as unidades de fenilpropano na lignina Björkman em coníferas e folhosas.	032
TABELA II. Correlação tentativa de três mais importantes reações de clivagem de aril-eter com os períodos de desligificação inicial e principal na polpação.	045
TABELA III. Analogia entre os principais tipos de reações de lignina e de carboidratos durante a polpação Kraft.	051
TABELA IV. Diferentes formas de correlações empíricas entre (rendimento ou número Kappa) e o fator H.	054
TABELA V. Diversas expressões cinéticas para diferentes períodos ou para a taxa geral de polpação Kraft.	057
TABELA VI. Efeito de especificações de cavacos na polpação.	063
TABELA VII. Modelo matemático proposto por Tyler e Edwards.	067
TABELA VIII. Modelo matemático proposto por Gustafson e col.	068

TABELA IX. Sistema de equações do modelo, suas equações constitutivas, condições iniciais e de contorno, e equações de cinética para pinus.	096
TABELA X. Dados utilizados para a simulação do cozimento de pinus.	098
TABELA XI. Dados para a análise de sensibilidade do modelo.	105
TABELA XII. Dados para a simulação do digestor batch de polpação Kraft do eucalipto. Caso Bugajer.	122

## LISTA DE FIGURAS

	página
FIGURA 1. Fluxograma simplificado do processo Kraft.	005
FIGURA 2. Digestor descontínuo com recirculação forçada de licor e aquecimento indireto.	009
FIGURA 3. Esquema de organização celular de uma madeira.	016
FIGURA 4. Esquema estrutural de celulose.	016
FIGURA 5. Esquema estrutural de principais hemiceluloses.	017
FIGURA 6. Precursores de lignina.	018
FIGURA 7. Um diagrama de Rydholm ilustrando a distribuição de grupos funcionais num modelo de lignina.	019
FIGURA 8. Um modelo estrutural de lignina de conífera.	020
FIGURA 9. Principais tipos de ligação que interconectam as unidades de arilpropano.	021
FIGURA 10. Subestruturas típicas de madeiras de compressão ( <i>pinus mugo</i> ).	023

- FIGURA 11. Produto de oxidação de lignina por nitrobenzeno. 023
- FIGURA 12. Sugestões de ligações de lignina com arabinoxilana e galactoglucomannana. 025
- FIGURA 13. Comparação de efeitos topoquímicos em diferentes regiões morfológicas, entre três processos diferentes de polpação. 029
- FIGURA 14. Comparação de taxas de deslignificação em diferentes regiões morfológicas para a polpação soda, kraft e soda/antraquinona. 030
- FIGURA 15. Clivagem alcalina de ligações alfa-aryl-eter em unidades fenólicas. 033
- FIGURA 16. Clivagem sulfidolítica de ligação beta-aryl-éter da unidade fenólica de aril-propano (via kraft) e conversão em unidades de beta-aroxi-estireno (via soda). 034
- FIGURA 17. Clivagem alcalina e sulfidolítica de ligação beta-aryl-éter em unidade não-fenólica e que contém grupo alfa-carbanil. 035
- FIGURA 18. Formas de clivagem de ligações carbono-carbono. 036
- FIGURA 19. Exemplos de condensação. 037
- FIGURA 20. Re-aromatização de compostos intermediários metido-quinônicos. 038

FIGURA 21. Interrelação entre as reações de lignina durante o cozimento.

039

FIGURA 22. Variação de consumo de álcali em relação à lignina total em cozimento descontínuo de eucalipto.

040

FIGURA 23. Relação entre carbohidrato e lignina total em cozimento descontínuo de eucalipto.

041

FIGURA 24. Um esquema de oxi-redução para a polpação Kraft.

047

FIGURA 25. Analogia entre as degradações de lignina e de carbohidrato (eliminação beta).

049

FIGURA 26. Analogia entre as degradações de lignina e de carbohidrato (deslocamento intramolecular via oxirana).

050

FIGURA 27. Esquema do processo de polpação Kraft.

082

FIGURA 28. Simulação da evolução do teor da lignina durante o cozimento de Pinus.

099

FIGURA 29. Simulação da evolução do teor dos carbohidratos durante o cozimento de Pinus.

100

FIGURA 30. Simulação da relação álcali efetivo versus teor da lignina durante o cozimento de pinus.

101

FIGURA 31. Caso base para a análise de sensibilidade.	106
FIGURA 32. Variação do número de Biot do álcali efetivo.	107
FIGURA 33. Variação da porosidade dos cavacos.	108
FIGURA 34. Variação da massa específica (densidade básica) dos cavacos.	109
FIGURA 35. Variação dos teores iniciais da lignina e dos carboidratos.	110
FIGURA 36. Variação da espessura do cavaco.	111
FIGURA 37. Variação do álcali efetivo inicial.	112
FIGURA 38. Variação dos sulfetos iniciais.	113
FIGURA 39. Variação do volume total dos cavacos.	114
FIGURA 40. Variação do volume total do licor.	115
FIGURA 41. Variação da temperatura inicial do licor.	116
FIGURA 42. Variação da taxa do aquecimento.	117
FIGURA 43. Teor de lignina para série V1 de Bugajer: previsão do modelo e dados experimentais.	123

FIGURA 44. Teor dos carboidratos para série V1 de Bugajer: previsão do modelo e dados experimentais.

124

FIGURA 45. Alcali efetivo para série V1 de Bugajer: previsão do modelo e dados experimentais.

125

FIGURA 46. Alcali efetivo versus teor de lignina para série V1 de Bugajer: previsão do modelo e dados experimentais.

126

FIGURA 47. Teor de lignina para série V3 de Bugajer: previsão do modelo e dados experimentais.

127

FIGURA 48. Teor dos carboidratos para série V3 de Bugajer: previsão do modelo e dados experimentais.

128

FIGURA 49. Alcali efetivo para série V3 de Bugajer: previsão do modelo e dados experimentais.

129

FIGURA 50. Alcali efetivo versus teor de lignina para série V3 de Bugajer: previsão do modelo e dados experimentais.

130

FIGURA 51. Variação longitudinal do rendimento depurado para E.Saligna em cozimento com 14,0 % de Na<sub>2</sub>O ativo : previsão do modelo e dados experimentais de Manfredi e Barrichelo.

132

FIGURA 52. Variação longitudinal do rendimento depurado para E.Saligna em cozimento com 17,5 % de Na<sub>2</sub>O ativo : previsão do modelo e dados experimentais de Manfredi e Barrichello.

133

## 1. INTRODUÇÃO.

### 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.

A indústria nacional de celulose e papel cresceu num ritmo impressionante nos últimos 20 anos. A evolução histórica da produção brasileira de celulose e papel, no período entre 1964 e 1985, apresentou uma taxa média anual de crescimento de 11,5 % e 8,5 % respectivamente.

Atualmente, o Brasil ocupa 8º lugar em produção mundial de celulose e 11º lugar em produção de papel. O setor é fortemente exportador, sendo responsável por US\$ 545 milhões em 1985. A perspectiva do setor é bastante promissora, podendo aumentar consideravelmente a sua participação no mercado mundial, pois o nosso país pertence a um grupo de nações privilegiadas com recursos florestais renováveis num espaço de tempo mais curto devido às condições climáticas favoráveis.

No mercado nacional o consumo per capita de papel, de 24,5 kg/ano, é um dos mais baixos do mundo, o que torna o mercado interno promissor. Em 1985 a demanda interna de papel expandiu 17,6 % enquanto que a expansão de produção de papel foi de 7,5 %.

Como dados adicionais, o parque nacional de celulose e papel

conta com cerca de 151 fábricas de papel, 36 de pastas químicas e 44 de pastas de alto rendimento. O setor é responsável por cerca de 73128 empregos diretos.

E importante ressaltar também que um terço da produção de celulose e papel localiza-se no Estado de São Paulo.

Quanto à instrumentação e controle de processos no setor, as plantas de celulose e papel constituem empreendimentos de grande porte, que exigem o emprego da instrumentação em larga escala. A instrumentação de uma planta de celulose é comparável, em quantidade e em complexidade, à requerida por uma usina siderúrgica, uma refinaria de petróleo, ou uma planta petroquímica. O controle automático de processos no setor utiliza sistemas desde o convencional até os mais avançados, com micro e minicomputadores.

Os investimentos para implantação de fábricas de celulose e papel variam de US\$ 150 a 710 milhões e os investimentos relativos à instrumentação e controle de processos representam de 2 a 10 % do investimento total. O setor de celulose e papel, caracterizando-se pelo uso intensivo de instrumentos de medição e de equipamentos de controle, responde por cerca de 10 % do mercado total de instrumentos, o que lhe confere uma posição relevante nesse mercado.

Uma fábrica de celulose e papel, como toda indústria de capital intensivo, uma vez implantada não tem opções de

mudanças significativas no sistema do processo produtivo, como por exemplo alterar um sistema de produção sulfite para polpação Kraft ou para produção de pastas de alto rendimento. Porém dentro desta fábrica a inovação tecnológica será sempre necessária e viável no tocante ao constante aprimoramento do processo produtivo implantado.

Portanto, as indústrias nacionais tendem a aplicar constantes melhorias no processo de produção, através de um controle mais aprimorado tanto a nível de automação quanto a nível de supervisão, através de análise de processo e otimização com a finalidade de reduzir custos operacionais, aumentar a produtividade e, principalmente, reduzir a faixa de variação das características do produto, com vistas a reforçar e garantir o mercado de exportação da pasta celulósica brasileira.

A celulose é a matéria-prima para a produção de papel, e a área de polpação, constituída de digestores, é o cerne do processo de produção de celulose. Conforme pode-se ver em (2) Brucker, um aumento de produtividade de 0,4 % já justifica grandemente o investimento em controle computadorizado na área de polpação. E este aumento de (3) produtividade pode atingir até 10 %, segundo Gudoz (4) e Norris .

A modelagem matemática do processo é sempre necessária para

o projeto de controle de um processo, e é quase sempre muito importante para um controle avançado ou não-convencional.

O presente trabalho visa, portanto, contribuir ao aprofundamento do conhecimento do processo de cozimento Kraft a nível dos modelos matemáticos, elaborando um modelo teórico heterogêneo da polpação Kraft de eucalipto.

#### 1.2 DESCRIÇÃO SUMÁRIA DA FÁBICA DE CELULOSE.

O processo "Kraft" de produção de celulose é o processo de maior emprego no Brasil e no exterior. As principais razões (5) do sucesso desse processo nos últimos cinquenta anos são :

- a grande flexibilidade com relação às espécies da madeira,
- qualidade das pastas e dos papéis com ele produzidas,
- a adoção de um processo eficiente e econômico para a recuperação de reagentes,
- a introdução do dióxido de cloro como agente de branqueamento e de métodos para produzi-lo economicamente.

Por outro lado, este processo pode apresentar problemas ambientais quando os efluentes não são rigorosamente monitorados, além de necessitar de elevado capital de investimento para as novas implantações.

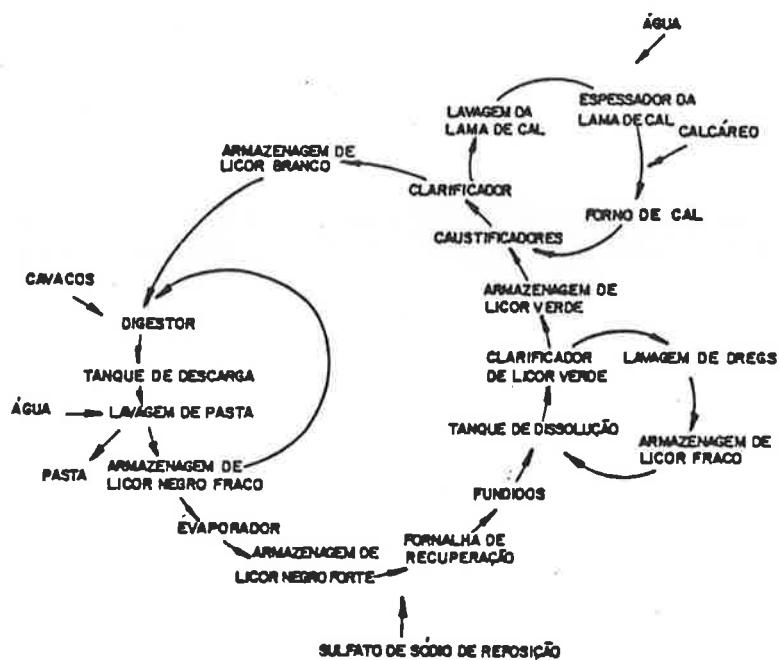


FIGURA 1. Fluxograma simplificado do processo Kraft. (log)

A figura 1 ilustra um fluxograma simplificado do processo Kraft que será descrito ,resumidamente, a seguir. As etapas principais do processamento são :

- . descascamento e picagem da madeira,
- . cozimento , ou polpação, dos cavacos com solução de hidróxido e sulfeto de sódio,
- . lavagem e peneiramento da pasta celulósica,
- . concentração e queima do licor negro,
- . caustificação de  $\text{NaCO}_3$  e calcinação de  $\text{CaCO}_3$ ,
- . branqueamento da pasta celulósica,
- . secagem da pasta celulósica ou da sua utilização para a fabricação do papel.

A madeira estocada no pátio é lavada, descascada e picada em forma de cavacos de tamanho pré-estabelecido com a finalidade de se obter um cozimento mais uniforme. Os cavacos são estocados geralmente em pilhas ao ar livre.

Os cavacos são então introduzidos no digestor onde recebem reagentes químicos necessários para as reações de deslignificação, com fins de liberação das fibras de celulose e, são aquecidos direta ou indiretamente por vapor vivo. Os digestores podem ser contínuos ou descontínuos.

Finalizado o cozimento, a polpa ou pasta celulósica, depurada de nós e rejeitos, é lavada num sistema contracorrente de filtros rotativos ou num sistema combinado com os difusores pressurizados, sendo empregado água ou condensado quente ( 80 a 90 °C ) no último estágio de lavagem. Nesta fase, as fibras são separadas dos reagentes residuais e da matéria orgânica dissolvida na fase líquida, formando o licor negro.

O licor negro extraído do primeiro estágio de lavagem, com uma concentração de sólidos de 12 a 18 %, passa por um sistema de evaporação de múltiplo efeito, onde é concentrado para 42 a 48 % de teor de sólidos.

O licor negro concentrado é enviado a um concentrador, de

aquecimento indireto ou de contacto direto com os gases efluentes da caldeira de recuperação e, após a concentração até aproximadamente 60 % de teor de sólidos, este licor é injetado nos bicos dos queimadores desta caldeira de recuperação. As perdas dos reagentes no ciclo são repostas por adição de sulfato de sódio no licor negro antes da queima na caldeira.

Nesta caldeira de recuperação aproveita-se a queima de material orgânico do licor negro para a geração de vapor vivo para o processo e, a combustão é controlada de modo a produzir fundido inorgânico rico em sulfeto e carbonato de sódio, com menor quantidade possível de sulfato de sódio.

O fundido da caldeira, constituído em grande parte de carbonato e de sulfeto de sódio, é dissolvido em água e caustificado por cal, produzindo uma solução de hidróxido e sulfeto de sódio que será utilizada para novos cozimentos. Do carbonato de cálcio resultante da caustificação, recupera-se novamente o óxido de cálcio através da calcinação em fornos de cal.

As fibras lavadas são enviadas às fábricas de papel onde se produz papel de fibras não branqueadas, ou então, para um sistema de branqueamento para a remoção da lignina residual e de grupos cromóforos da pasta celulósica.

A pasta celulósica , quando não utilizada imediatamente na

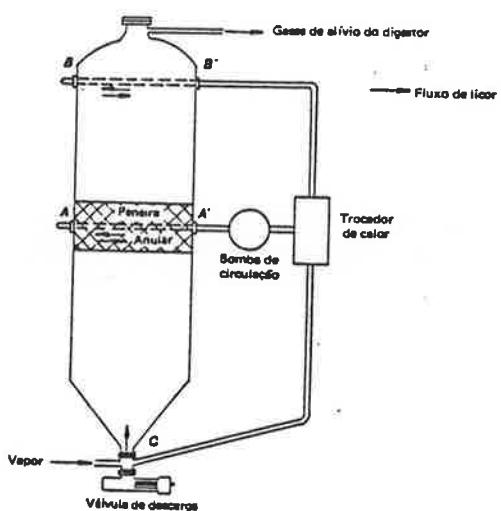
fabricação de papel, sofre uma secagem para facilitar transporte e estocagem.

### 1.3 OPERAÇÃO DE DIGESTORES DESCONTÍNUOS

A madeira possui, na sua maior parte da composição, celulose, hemicelulose e lignina. Portanto, no processo químico da fabricação de pasta celulósica, procura-se eliminar a lignina da madeira, produzindo assim fibras que contenham na sua maior parte a celulose.

No processo de cozimento ou polpação Kraft, os cavacos de madeira são cozidos em solução de licor branco para a deslignificação. O licor branco é uma solução aquosa principalmente de soda e sulfeto de sódio ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ) que será utilizada durante as reações de deslignificação, gerando os produtos de degradação da lignina e dos carboidratos (licor negro).

Os digestores, onde se realiza o cozimento, podem ser contínuos ou descontínuos. Os digestores descontínuos, ou de batelada, podem ter recirculação forçada e aquecimento direto com injeção de vapor, ou aquecimento indireto através de um trocador de calor. Os digestores descontínuos de recirculação forçada e com aquecimento indireto são os mais utilizados atualmente e a figura 2 ilustra esquematicamente estes equipamentos.



**FIGURA 2. Digestor descontínuo com recirculação forçada de licor e aquecimento indireto. Fonte: (108)**

Os volumes internos destes digestores variam desde  $50\text{ m}^3$  até  $200\text{ m}^3$ , sendo que os mais recentes são tipicamente de 170 a  $200\text{ m}^3$  com diâmetro de 3 a 4 m e alturas de 15 a 18 m. A taxa de circulação do licor nos digestores está na faixa de 0,024 a 0,027 m/s, podendo ser de 0,014 a 0,017 m/s nos digestores mais antigos. (6,7)

A peneira anular, indicada na figura 2, possui tipicamente furos de 5 a 13 mm com a área total de furos de  $110$  a  $200\text{ m}^2$ . Esta peneira tem a função de reter os cavacos e permitir a recirculação do licor através da bomba e do trocador de calor. Esta peneira usualmente é instalada a  $1/2$  a  $1/2,5$  da

altura total do digestor. A diferença das velocidades superior e inferior não é significativa.

O trocador de calor é geralmente de dois passos - podendo ser também de um passo ou de quatro passos - com tubos de diâmetros externos de 2,5 a 3,8 cm (1 à 1 1/2 polegadas), e com altura em torno de 4 m. Em função da taxa de aquecimento desejada, a área de troca térmica varia de 50 a 100 m<sup>2</sup>. O retorno do licor ao digestor é feita pelo topo e pela base, podendo opcionalmente o licor ser espalhado por "sprayers" no topo.

As características dimensionais dos digestores modificaram-se ao longo do tempo, sendo a tendência atual da área a implantação de digestores de maior capacidade (aproximadamente 200 m<sup>3</sup>). Existem pequenas diferenças de um país para outro, tendo sido apresentados boas coletâneas por MacLeod e Beasley (6) e por Helberg e col (7).

Os cavacos são transportados por esteiras ou por transporte pneumático e, a carga se efetua pelo topo do digestor. Para melhor preenchimento do digestor, os cavacos são acomodados através da carga simultânea com o licor com sopro intermitente de vapor pela base do digestor, ou pela distribuição de cavacos com vapor ("steam packer"). A massa de cavacos em base seca por digestor é de 160 a 220 kg/m<sup>3</sup> e o fator de empacotamento (volume de cavacos por volume total do digestor) é de 0,4 a 0,6.

A relação entre o líquido, incluindo a umidade da madeira, e a massa de cavacos é de 3,0 a 4,0. A quantidade do licor branco adicionado no digestor corresponde a 13 - 18 % do álcali efetivo sobre a madeira seca, expresso em  $\text{Na}_2\text{O}$ . O licor branco contém em torno de 72g/l de NaOH e 27g/l de  $\text{Na}_2\text{S}$ , ambos expressos em termos de  $\text{Na}_2\text{O}$ . A sulfidez típica do licor branco é de 25 %. Normalmente, para atender à especificação do álcali efetivo requerido para o cozimento, é necessário menos licor do que a relação licor-madeira especificada. Portanto, para atingir esta relação, é adicionado licor negro fraco proveniente da lavagem da pasta. O tempo total para a operação de carga no digestor é de 10 a 30 minutos. O digestor assim carregado, é vedado no topo e inicia-se a recirculação e o aquecimento do licor através do trocador de calor. O licor, inicialmente a 60 - 80 °C, é aquecido até 170 °C. Como a taxa de aquecimento é dependente do projeto do trocador de calor e da bomba de recirculação, o tempo de aquecimento fica em torno de 90 a 120 minutos para os digestores antigos e, de 50 a 90 minutos para os digestores novos. Opcionalmente, pode ocorrer uma injeção direta de vapor no digestor nos últimos minutos da fase de aquecimento, para que a temperatura do digestor atinja 170 °C homogênea e rapidamente.

Após a fase de aquecimento, o trocador de calor é controlado de tal forma que o digestor se conserve no patamar da

temperatura de 170 °C durante aproximadamente 90 minutos no caso de cozimento de pinus. No caso do cozimento de eucalipto este tempo é de 30-50 minutos.

Ressalta-se aqui que a combinação de taxa de aquecimento, da temperatura do patamar e o tempo do cozimento determina a evolução do cozimento.

Durante o aquecimento, quando a temperatura do licor for da ordem de 110 °C, é efetuada a degasagem do digestor através da válvula de alívio. Pode efetuar uma única degasagem a 110 °C, ou intermitentemente a temperatura superior a 110 °C, ou continuamente a temperatura de 110 a 170 °C. Esta degasagem tem por objetivo eliminar o ar e os gases presentes no digestor e manter a pressão interna igual ou próxima da pressão de vapor correspondente à temperatura do licor. A degasagem possui influência considerável no perfil da temperatura dos digestores de aquecimento direto, porém não acarreta em grandes perturbações nos digestores de aquecimento indireto e com recirculação forçada. Por outro lado, a perda de vapor durante a degasagem está relacionada com o aumento de consumo de vapor em ambos os digestores.

Ao final do cozimento, os cavacos deslignificados são descarregados pela base do digestor, e transportados pneumáticamente até o tanque de descarga, devido ao diferencial de pressão existente entre o digestor e o tanque. A descarga e a limpeza do digestor podem ser auxiliados por injeção de licor negro e de vapor direto.

Após a descarga e a limpeza, que dura em torno de 15 a 30 minutos, a válvula de alívio no topo do digestor é novamente aberta para eliminar a pressão efetiva remanescente, e o digestor é preparado para um novo ciclo.

---

nota:

álcali titulável total :  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 +$   
 $(1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4)$  (expresso em  $\text{Na}_2\text{O}$  ou em  $\text{NaOH}$ )

álcali ativo :  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$  (expresso em  $\text{Na}_2\text{O}$  ou em  $\text{NaOH}$ )

álcali efetivo :  $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$  (expresso em  $\text{Na}_2\text{O}$   
ou em  $\text{NaOH}$ )

sulfídez :  $\text{Na}_2\text{S} / (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})$

por simplicidade não foi levada em consideração  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira indicação, em 1879, da viabilidade de polpação Kraft em escala industrial através de recuperação de reagentes em fornalha, até os dias de hoje, as grandes inovações tecnológicas no processo Kraft surgiram da abordagem empírica.

Não obstante o reconhecimento da importância das abordagens empíricas, o estudo teórico ou o estudo assim dito "acadêmico", são hoje de relevante influência por dois principais motivos: o desenvolvimento dos conhecimentos básicos do processo permite que os experimentos empíricos não sejam realizados com alto grau de aleatoriedade e, para a modificação e a otimização do processo é necessário o conhecimento dos fundamentos do processo em questão.

Apresenta-se a seguir uma breve revisão dos principais aspectos da polpação Kraft, apontando a literatura mais relevante. O levantamento bibliográfico anterior ao 1970 (5) poderá ser encontrado em Kleppe . Para manter a unidade da revisão, foi necessário abordar, ainda que brevemente, os aspectos químicos da madeira.

## 2.2 ASPECTOS QUÍMICOS

A madeira, cujo esquema celular está ilustrado na figura 3, pode ser considerado como que constituído na sua maior parte de celulose organizado em esquema fibrilar formando as paredes celulares, rodeados e interpenetrados por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina.

A celulose consiste basicamente de polímeros de polisacarídeos de D-glucona. A figura 4 ilustra esquematicamente a estrutura de celulose, e maiores detalhes (8) podem ser vistos em Delmer (9), (10) (11) Ericson e Elbein, Colvin e Aspinall.

Hemiceluloses são polisacarídeos não-celulósicos, na sua maior parte solúveis em álcali, da parede celular, e são intimamente associados com a celulose. A figura 5 ilustra a maior parte destes polisacarídeos, e maiores detalhes podem (12) (9) também ser vistos em Wilkie (11), Ericson e Elbein, e Aspinall.

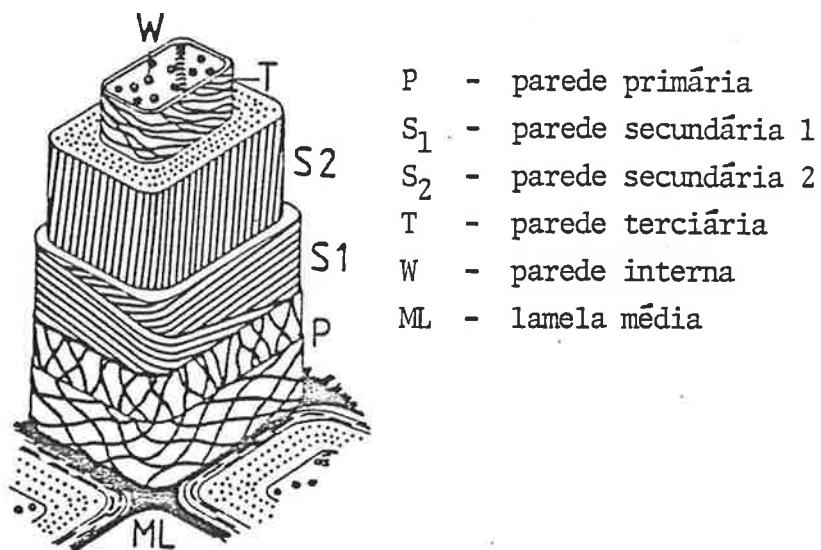


FIGURA 3. Esquema de organização celular de uma madeira

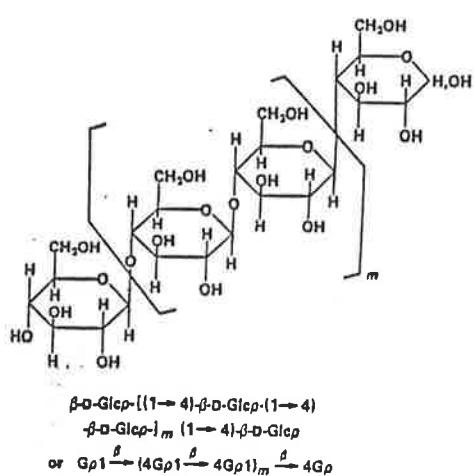
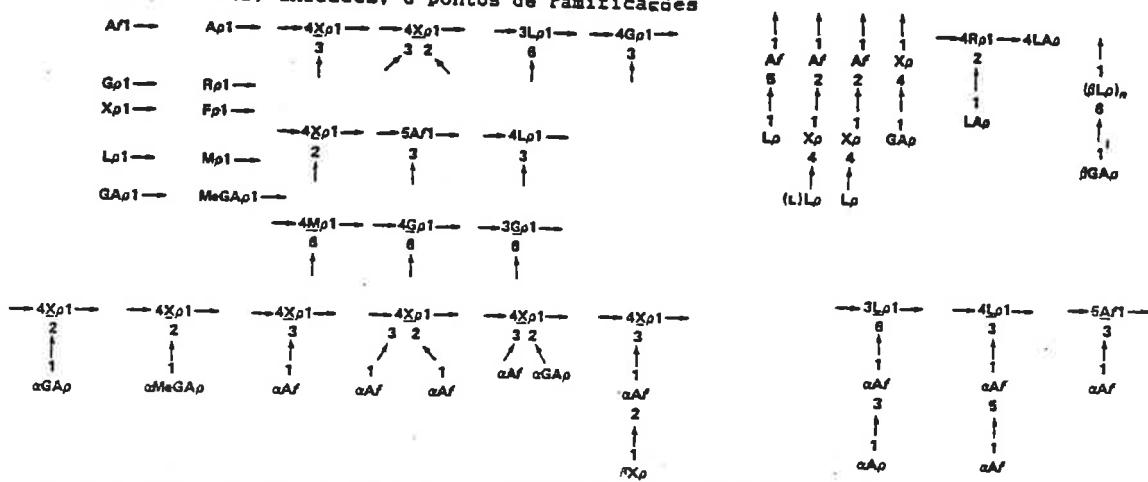


FIGURA 4. Esquema estrutural de celulose

Os principais ou as maiores cadeias das quais derivam-se os nomes das classes de glicanas

	Nomes triviais	Nomes sistemáticos
$\rightarrow 4X\alpha_1 \text{---} 4X\alpha_1 \text{---} 4X\alpha_1 \text{---}$	xilana	$\beta(1 \rightarrow 4)-D-xilana$
$\rightarrow G\beta_1 \text{---} 4G\beta_1 \text{---} 3G\beta_1 \text{---} 4G\beta_1 \text{---} 3G\beta_1 \text{---}$	glucana	$\beta(1 \rightarrow 3)\beta(1 \rightarrow 4)-D-glucana$
$\rightarrow (4M\beta_1)_n \text{---} (4G\beta_1)_m \text{---}$	glucomannana	$\beta(1 \rightarrow 4)-D-glucano-\beta(1 \rightarrow 4)-D-mannana$
$\rightarrow 3L\beta_1 \text{---} 3L\beta_1 \text{---} 3L\beta_1 \text{---}$	galactana	$\beta(1 \rightarrow 3)-D-galactana$
$\rightarrow 5A\beta_1 \text{---} 5A\beta_1 \text{---} 5A\beta_1 \text{---}$	arabinana	$\alpha(1 \rightarrow 5)-L-arabinana$
$\rightarrow 4L\beta_1 \text{---} 4L\beta_1 \text{---} 4L\beta_1 \text{---}$	galactana	$\beta(1 \rightarrow 4)-D-galactana$
$\rightarrow 2R\beta_1 \text{---} 4LA\beta_1 \text{---} 4LA\beta_1 \text{---} 2R\beta_1 \text{---}$	rhamnogalacturana	$(1 \rightarrow 2)-L-rhamno-\alpha(1 \rightarrow 4)-D-galacturonana$
$\rightarrow 4M\beta_1 \text{---} 4M\beta_1 \text{---} 4M\beta_1 \text{---}$	mannana	$\beta(1 \rightarrow 4)-D-mannana$

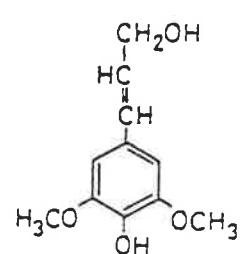
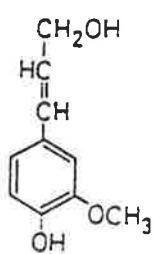
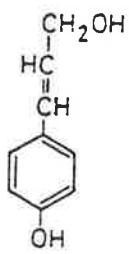
Cadeias laterais, unidades, e pontos de ramificações



A = L-arabinose; X = D-xilose; G = D-glucose; L = D-galactose;  
 (L) L = L-galactose; M = D-mannose; R = L-rhamnose; F = L-fucose;  
 GA = ácido D-glucurônico; MeGA = ácido 4-O-metil-D-glucurônico;  
 LA = ácido D-galacturônico.

FIGURA 5. Esquema estrutural de principais hemiceluloses. Fonte: Wilkie(12)

A teoria da biossíntese de lignina atualmente aceita é a de que álcoois *p*-hidroxicinamílicos (figura 6) são primeiramente desidrogenados enzimaticamente, resultando em vários radicais mesômeros. A combinação de possíveis grupos funcionais num esqueleto básico de arilpropano está representado na figura 7. Portanto, estes diferentes mesômeros são acoplados automaticamente, sem a participação posterior de outras enzimas, resultando num polímero da lignina. Sakakibara (13) atualiza o modelo estrutural da lignina de coníferas com 28 unidades, conforme indicado na figura 8. Este modelo estrutural não será definitivo, devendo incorporar novos aumentos de conhecimento sobre as possíveis ligações entre esqueletos de arilpropano e carbohidratos.



álcool cumarílico

álcool coniferílico

álcool sinapílico

FIGURA 6. Percursosores de lignina

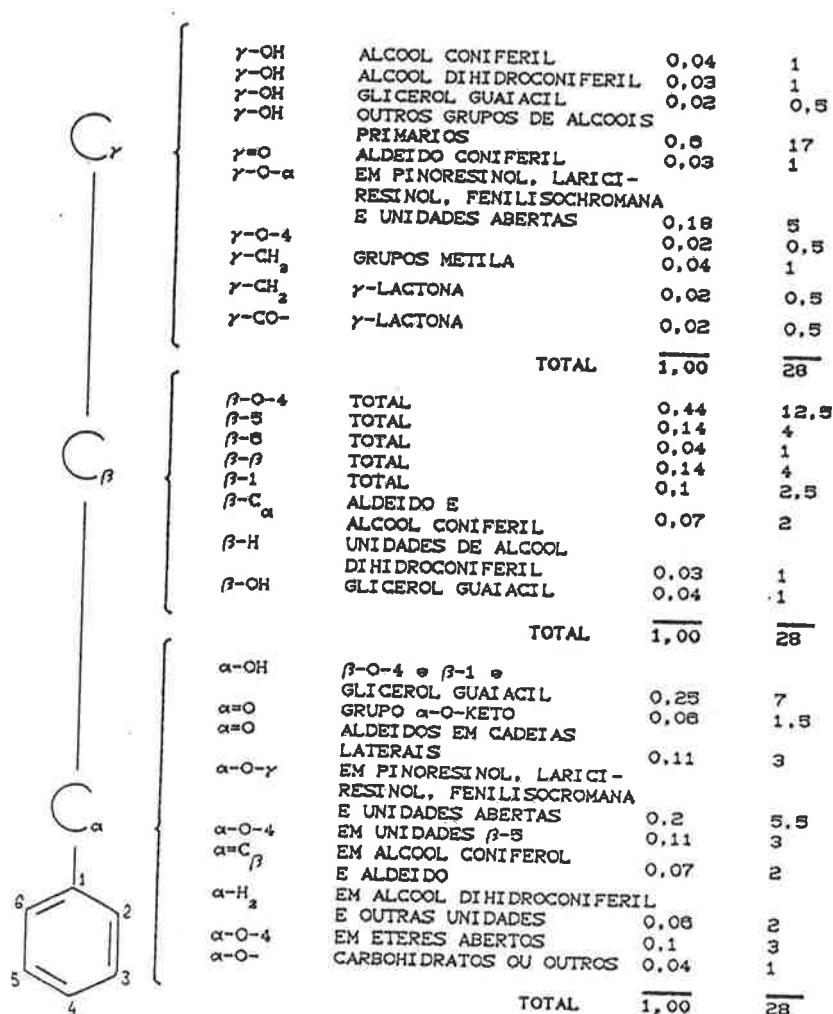


FIGURA 7. Um diagrama de Rydholm ilustrando a distribuição de grupos funcionais num modelo de lignina

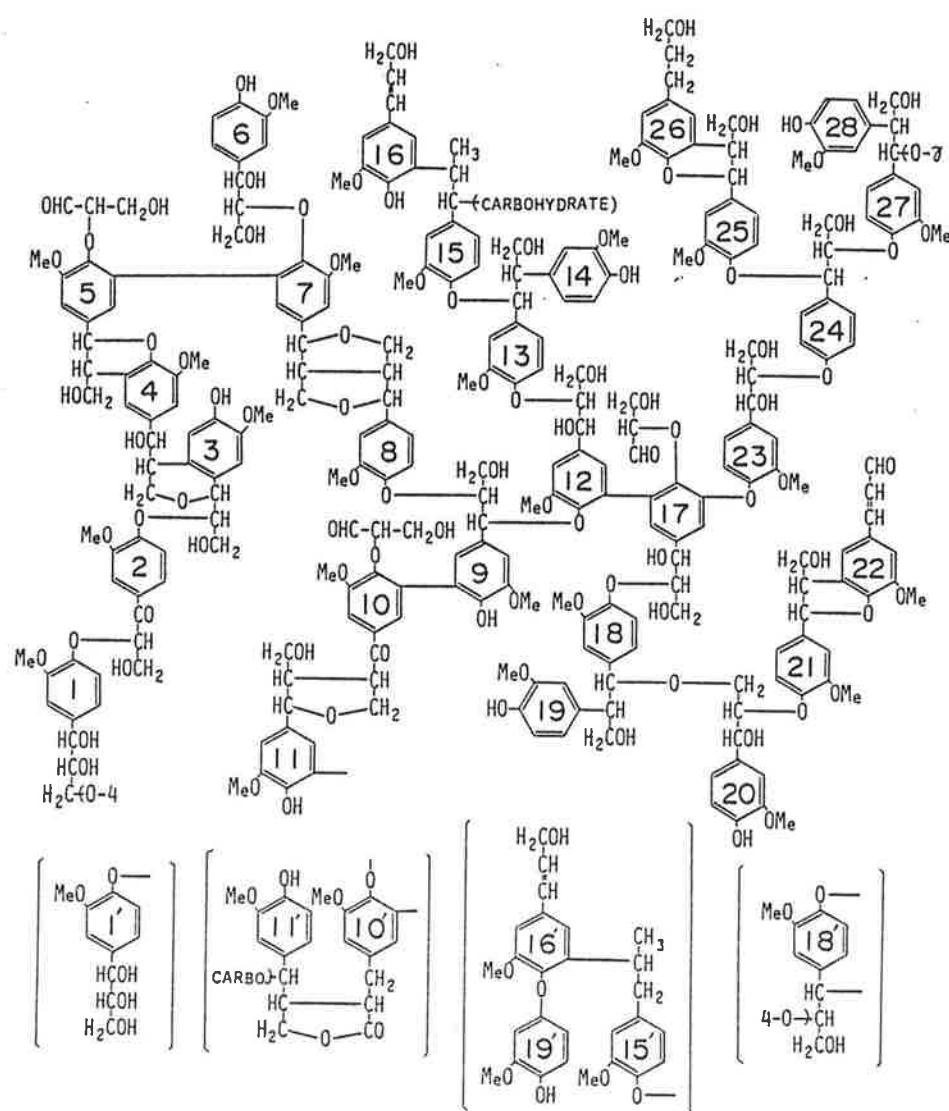


FIGURA 8. Um modelo estrutural de lignina de conífera. Fonte: Sakakibara(13)

(14)

Adler publicou uma excelente revisão do estado-da-arte até 1977, do estudo da lignina, seus métodos analíticos e ocorrência de principais grupos funcionais. Os métodos analíticos são motivos de pesquisa, como pode ser visto em  
 (15) (16)  
 Morohoshi e Glasser , e .

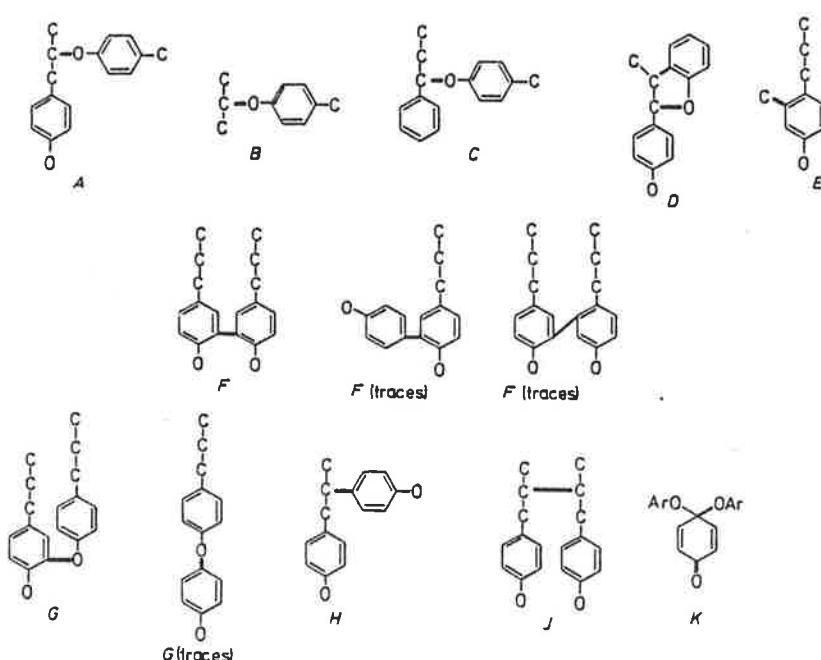


FIGURA 9. Principais tipos de ligação que interconectam as unidades de arilpropano.  
 (A-D) ligação aril-eter Adler(1977)(14)  
 (A) beta-aryl-eter, (B) squill-aryl-eter,  
 (C,D) alfa-aryl-eter, (E) carbono-carbono aquill-  
 -squill, (F) carbono-carbono diaryl, (G) diaryl-  
 -eter, (H) carbono-carbono aquill-aryl, (J) carbono-  
 -carbono aquill-quill, (K) aril-aryl-dieter.

A figura 9 esquematiza os principais tipos de ligações que interconectam as unidades de arilpropano e, a Tabela I mostra as proporções de diferentes ligações na lignina. Naturalmente, as proporções da Tabela I são mais de carácter ilustrativo.

TABELA I. Proporção de diferentes tipos de ligações que conectam as unidades de fenilpropano na lignina Björkman em coníferas (*Picea abies*) e folhosas (*Betula verrucosa*). Fonte: Ref.(14) (A-K) referem-se a Fig.9

tipo de ligação	conífera	proporção(%)		
		folhosa guaiacil	folhosa siringuil	total
A ( na estrutura eter arilglicerol-beta-aryl)	48	22-28	34-39	60
B ( na estrutura eter arilglicerol-2-aryl)	2			2
C ( na estrutura não- cíclica eter benzil-aryl)	6-8			6-8
D ( na estrutura fenilcoumarana)	9-12			6
E ( na estrutura condensa- da em posição 2- ou 6- )	2,5-3	1-1,5	0,5-1	1,5-2,5
F ( na estrutura bifenil)	9,5-11	4,5		4,5
G ( na estrutura difenil- eter)	3,5-4	1	5,5	6,5
H ( na estrutura diarilpropano)	1,2-7			7
J ( na estrutura de ligação beta-beta)	2			3
K ( na estrutura cetal- quinona)		traços		

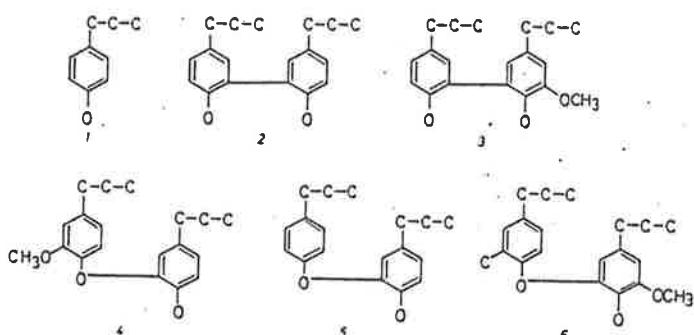


FIGURA 10. Subestruturas típicas de madeiras de compressão (*pinus mugo*). Adler(1977)(14)



FIGURA 11. Produto de oxidação de lignina por nitrobenzeno.

A lignina das madeiras de compressão possuem baixo teor de metoxilação (figura 10), produzindo na oxidação por nitrobenzeno principalmente o p-hidroxibenzoaldeído.

As coníferas possuem lignina de grau de metoxilação intermediária, produzindo na sua degradação por oxidação de nitrobenzeno como seus produtos principais a vanilina (figura 11), indicando, assim, como o principal precursor da lignina o álcool coníferil da figura 6.

A lignina de folhosas possui o mais alto grau de metoxilação, decorrente da grande participação do álcool sinapil, que resultam em grupo de siringaldeído na degradação por nitrobenzeno. A tabela I indica, por exemplo, a razão 1:1 para guaiacil:siringil na lignina Björkman.

(17)

Porém, Chang e Sarkanen indicam uma ampla variação da razão siringaldeído/vanilina, de 1,3 para 5,2 para as várias espécies de eucalipto (folhosas). Higuchi e col apresentam as principais diferenças metabólicas na formação da lignina guaiacil e lignina siringil nas plantas angiospermas (folhosas) e gimnospermas (coníferas).

(18)

É conhecido o fato da taxa de deslignificação das folhosas ser maior que a das coníferas. Segundo Chang e Sarkanen, quanto maior a quantidade da lignina siringil, maior a taxa de deslignificação. Porém, ainda é uma questão aberta saber se a facilidade de deslignificação da folhosa se deve à maior acessibilidade, à maior quantidade do grupo beta-aryl-eter, ou à maior quantidade do grupo siringil (o grupo siringil diminui a possibilidade de uma das vias de condensação de fragmentos de lignina). Provavelmente estes três fatores estão ligados à polpação através da topoquímica da lignina.

As metido-quinonas, intermediárias na formação da lignina, são capazes de se ligarem a grupos hidroxilos de carboidratos. Portanto, a presença da arabinose, xilose e galactose nas ligninas isoladas em laboratório sugerem as

ligações conforme a figura 12. As ligninas das madeiras de folhosas são mais ricas em ligações com xilanase, ao passo que as de coníferas são mais ricas em ligações com galactoglucomannanas.

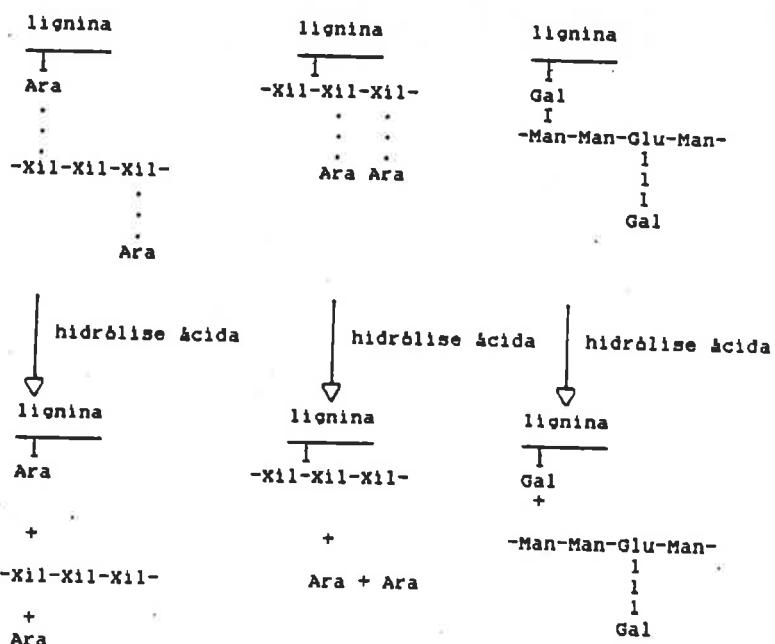


FIGURA 12. Sugestões de ligações de lignina com arabinoxilana e galactoglucomannana. (...) indicam ligações furarosídicas e as unidades de ácido urônico não estão representadas. (---) indicam ligações alfa-(1-6)-piranosídica. Fonte: Erikson e Lindgren (19)

(20) Eriksson e Goring e, Lundquist e col estendem mais a discussão sobre as possibilidades de ligações estruturais de lignina e carboidratos. Segundo Eriksson e Goring, a presença de celulose em complexos lignins-carboidrato (LCC) e em material tratado em enzimas (ETM), apesar de várias

(21)

etapas de purificação , sugerem a possibilidade de ligação lignina-celulose. Porém, são necessários ainda maiores estudos para que se possa entender a influência destas ligações na deslignificação e na formação de novas ligações durante a polpação .

### 2.3 TOPOQUIMICA DA LIGNINA E DA DESLIGNIFICAÇÃO

Os estudos de topoquímica se desenvolvem através de duas técnicas : microscopia de ultravioleta (UV) transmitida através das seções ultrafinas ( $0,5 \mu\text{m}$ ) de madeira numa faixa da onda de absorção de lignina ( 240-320 nm) tal como em (22) Scott e col ; e a microscopia de varredura de elétrons com análise de raio-X de energia dispersiva (SEM-EDXA) através da brominação seletiva da lignina num meio não-aquoso e consequente medição da concentração de bromo nas seções ultrafinas ( $0,5 \mu\text{m}$ ) de madeira, tal como em Saka e (23) (24) Thomas , e em Saka e col .

São reconhecidas as dificuldades em qualquer análise instrumental espectral em compostos não-puros, devido a ruídos. Porém, utilizadas com o devido cuidado na interpretação de resultados, estas técnicas parecem ser as mais poderosas para o aumento do conhecimento dos aspectos físicos do processo de polpação .

Cita-se como os estudos mais relevantes da topoquímica da lignina da madeira através da UV, o de Fergus e Goring (25), Scott e Goring (26), Wood e Goring (27), e Musha e Goring (28).

Cita-se para os estudos da topoquímica da deslignificação através da UV os trabalhos de Procter e col (29), Fergus e Goring (30), Wood e col (31), Wood e Goring (32), e Kerr e Goring (33).

Os trabalhos da topoquímica da lignina e da deslignificação através de SEM\_EDXA estão referenciadas em Saka e col (24).

A título de ilustração (14), considere-se a parede secundária, a componente da lamela média, e a aresta da célula de um vaso de conífera da madeira primaveril, conforme já esquematizado na figura 1, e considere-se a distribuição da lignina nestes componentes da fibra de celulose. Determinou-se a concentração da lignina de valor de 0,225 (g/g) para a parede secundária, 0,497 (g/g) para a componente da lamela média e, 0,848 (g/g) para a aresta da célula respectivamente. Como a parede secundária ocupa 87,4 % do volume do vaso, a lignina ali contida representa 72,1 % da lignina total.

Musha e Goring (28) concluíram, a partir das medições em ultravioleta, que na madeira da folhosa a lignina da parede secundária possui alto teor de grupo siringil e que as ligninas da lamela média e da aresta da célula são do tipo guaiacil.

Para confirmar os efeitos topoquímicos decorrentes das diferenças de seletividade de ataques pela soda com aditivos,  
(24) Saka e col acompanharam a deslignificação da madeira com soda, soda-antraquinona e kraft. A figura 13 e a figura 14 ilustram os seus resultados. Para revisão bibliográfica do cozimento com aditivos , ver Kubes e Bolker , e Kubes e  
(34)  
(35) col .

(36) Obst determinou e comparou as taxas de deslignificação da serragem de pinho e de "crill" (uma fração de madeira rica em lamela média). Apesar das conclusões a partir dos resultados dos seus experimentos serem discutíveis, cita-se esta referência por ser uma das poucas com a preocupação de discutir simultaneamente vários aspectos da química, cinética, topoquímica e condições físicas dos seus referidos experimentos.

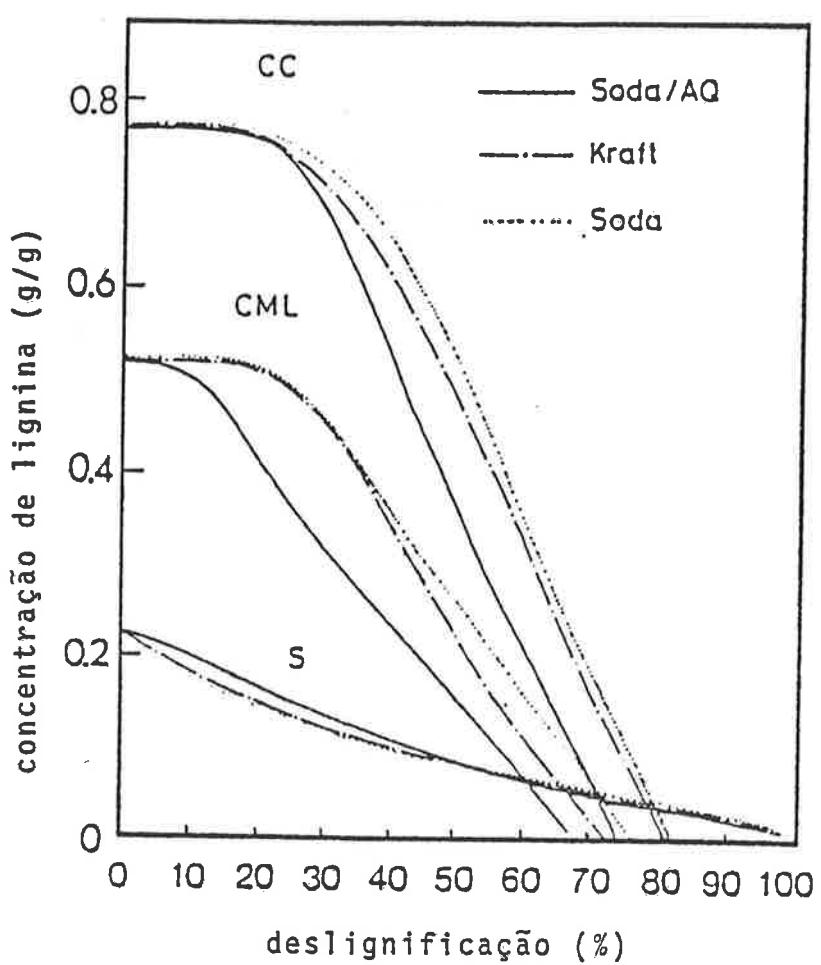


FIGURA 13. Comparação dos efeitos topoquímicos em diferentes regiões morfológicas, entre três processos diferentes de polpação. CC = lamela média da aresta da célula, CML = lamela média composta, S = parede secundária. Fonte: Saka(24)

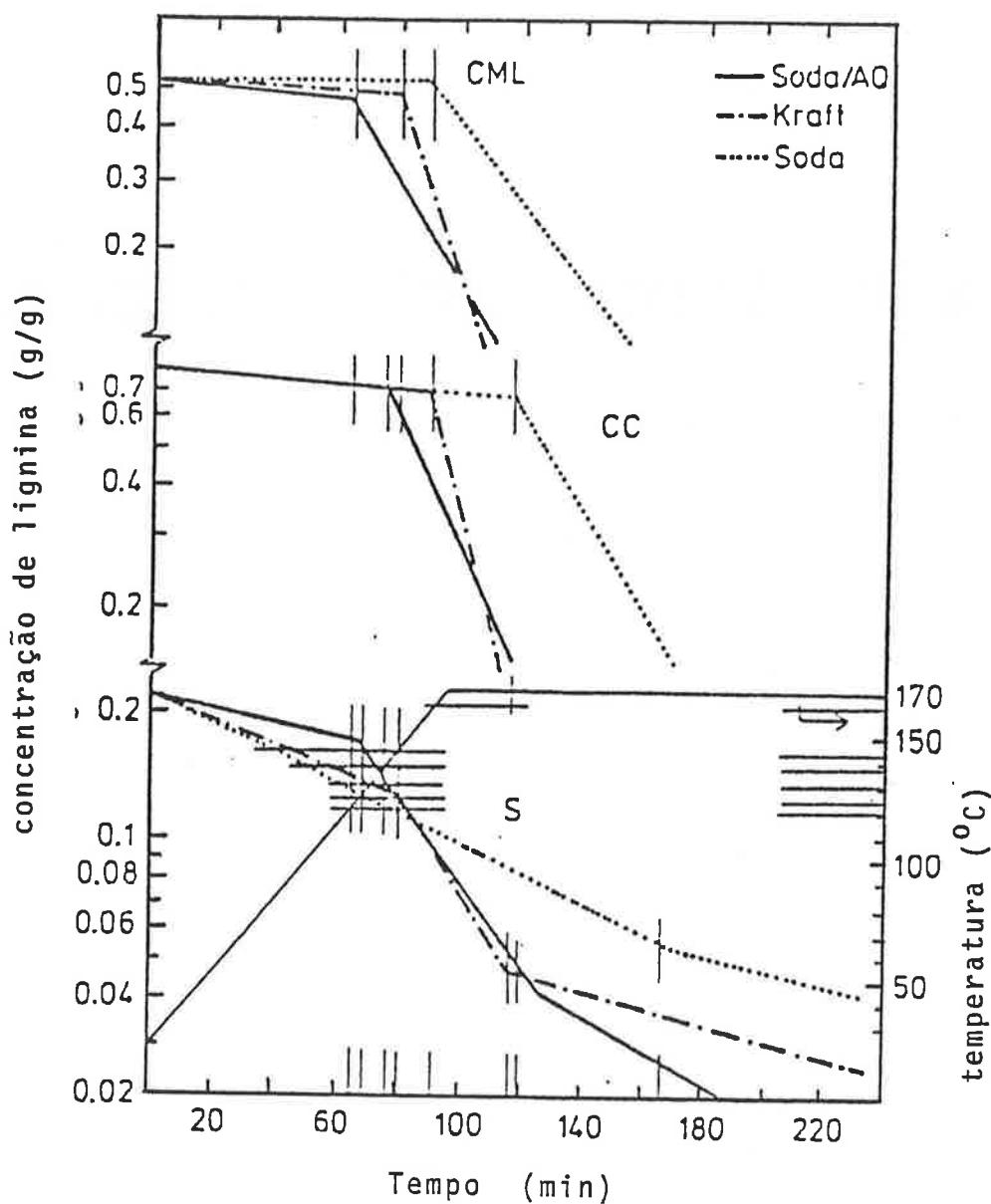


FIGURA 14. Comparação das taxas de deslignificação em diferentes regiões morfológicas para a polpação soda, kraft e soda/antraquinona. CC = lamela média da aresta da célula, CML = lamela média composta, S = parede secundária. Fonte: Saka(24)

Apesar de ser uma poderosa via de pesquisa para a maior compreensão da deslignificação, é surpreendente como a topoquímica se restringe apenas a Goring e seu grupo no tocante à análise por ultravioleta, e a Saka e seu grupo no tocante à análise por bombardeamento de elétrons.

Este fato pode ser explicado por seguintes motivos. As análises instrumentais envolvidas requerem alta sofisticação tanto em relação aos equipamentos quanto à interpretação dos espectros resultantes, não sendo acessíveis ao grande número de pesquisadores do setor. Adicionalmente, o encaminhamento, o desenvolvimento e a análise dos resultados experimentais requerem alta concentração de conhecimento, envolvendo pessoas especializadas em química orgânica, morfologia da madeira, processo de polpação da madeira e análises instrumentais.

#### 2.4 MECANISMOS DAS REAÇÕES DE DESLIGNIFICAÇÃO

As várias reações da lignina durante a polpação Kraft podem ser divididas em duas categorias: (i) as reações de degradação da lignina e sua fragmentação até a sua dissolução, (ii) as reações de condensação que aumentam o tamanho molecular dos fragmentos de lignina, podendo ocasionar precipitação. Estes dois tipos de reações estão intimamente ligados por vias intermediárias comuns. E do ponto de vista do consumo do álcali, as reações de degradação

de carboidratos concorrem com as reações de degradação de lignina.

(37)

Gierer , na sua excelente revisão do estado da arte de polpação, estende o seu trabalho prévio de Gierer , organizando o conhecimento sobre as reações de deslignificação até aquela data. Este ítem seguirá em grande parte a referida revisão. Ainda em Gierer e Norén confirma-se ,através dos experimentos, a correlação dos diferentes tipos de reações de clivagem dos compostos de aril-eter para com diferentes períodos de deslignificação .

(40)

Gierer organiza o conceito geral da química de deslignificação como reações de adição nucleofílica e de deslocamento durante a polpação , e como reações de adição eletrofílica e de deslocamento com posterior ataque nucleofílico durante o branqueamento, suportado por uma ampla e atualizada revisão bibliográfica. Gierer e Ljunggren analisam a participação de diferentes grupos funcionais de vizinhança na clivagem de ligações de beta-aril-eter.

Voltando às figuras 8 e 9 do item anterior, apenas as ligações tipo aril-eter ( figuras A,B,C,D da figura 9 ) podem ser clivados com relativa facilidade. As ligações carbono-carbono do tipo aril-alquil e alquil-alquil (figura 9, E,H,J) podem sofrer ainda alguma clivagem, ao passo que as ligações carbono-carbono diaril (figura 9, F) permanecem essencialmente não afetados, e as ligações diaril-eter (figura 9, G) são virtualmente estáveis.

Portanto a grande parte da fragmentação da lignina ocorre principalmente via clivagem de ligações aril-alquil-eter e posteriormente com clivagem de ligações carbono-carbono de aril-alquil ou alquil-alquil.

(37)

Gierer classifica as reações das ligações aril-alquil-eter em clivagens de ligações alfa ou beta, e de unidades fenólicas ou não-fenólicas.

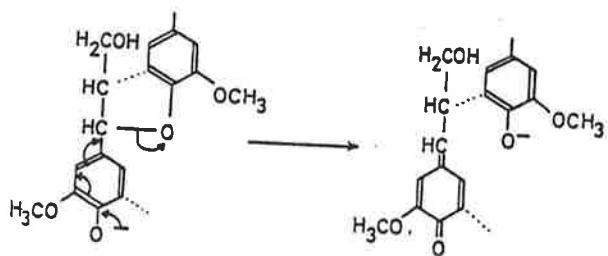
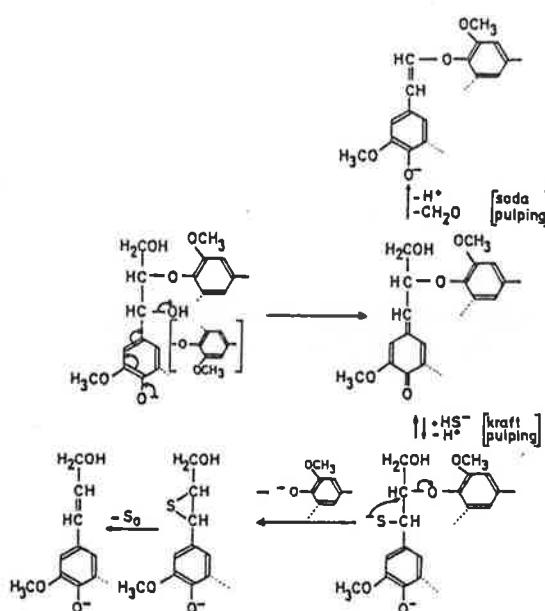


FIGURA 15. Clivagem alcalina de ligações alfa-aryl-eter em unidades fenólicas . Fonte: Gierer(37)

As unidades fenólicas com ligação alfa-aryl-eter são as mais facilmente cliváveis e ocorrem por via alcalina, sem a participação dos íons de hidrosulfeto, conforme esquematizado na figura 15. Estas reações , conforme experimentos com compostos modelos, são de primeira ordem em relação aos compostos de alfa-aryl-eter fenólico. Também independem da concentração do álcali desde que a grande concentração deste garanta que o grupo hidroxila fenólica seja completamente ionizado.



**FIGURA 16.** Clivagem sulfidolítica de ligação beta-aryl-eter da unidade fenólica de aril-propano (via kraft) e conversão em unidades de beta-aroxy-estireno (via soda). Fonte: Gierer(37)

As unidades fenólicas com ligação beta-aryl-eter são também facilmente clivadas e ocorrem por via alcalina e por via sulfidolítica, conforme a figura 16.

Estas reações também são independentes da concentração alcalina contanto que a hidroxila fenólica esteja ionizada, o que ocorre em pH superior a 12. Também independem da concentração dos íons de hidrosulfeto, desde que haja quantidade suficiente destes íons para garantir a ocorrência de reações intermediárias com metido-quinonas, conforme a figura 16.

As clivagens das unidades não-fenólicas contendo ligações beta-aryl-eter são promovidas pelo álcali em primeiro passo, podendo ocorrer via sulfidolítica posteriormente, conforme esquematizado na figura 17.

Por ser a reação mais lenta, a taxa de clivagem de beta-aryl-eter será a determinante da taxa global da clivagem do grupo aril-eter. Esta reação depende da concentração de beta-aryl-eter e da concentração de álcali. Os grupos de vizinhança, principalmente em C<sub>β</sub>, possuem influência sobre a clivagem de beta-aryl-eter e é motivo de estudo, com compostos modelos, em Gierer e Ljunggren (41).

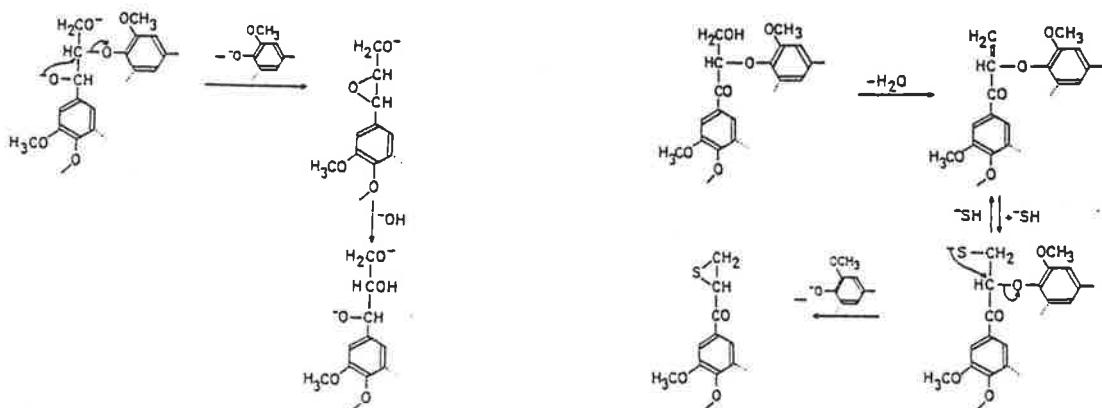
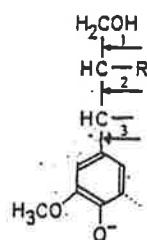
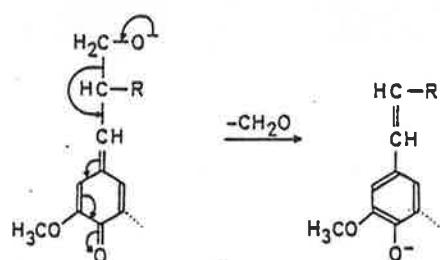


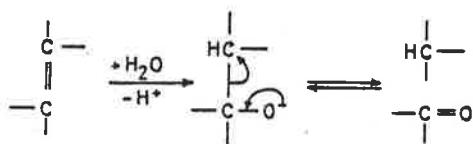
FIGURA 17. Clivagem alcalina e sulfidolítica de ligação beta-aryl-eter em unidade não-fenólica e que contém grupo alfa-carbanil. Fonte: Gierer (37)



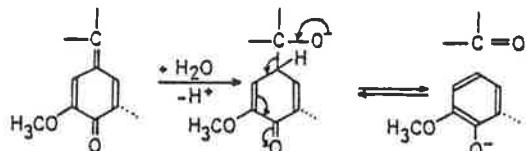
a.



b.

 $R = Ar, OAr \text{ or } Alk$ 

c.



**FIGURA 18.** Formas de clivagem de ligações carbono-carbono. Fonte: Gierer(37)

a. possíveis sítios de fragmentação de lignina por clivagem de ligação carbono-carbono

b. eliminação do formaldeído do composto intermediário metido-quinônico (clivagem de  $C_\beta-C_\beta$ )

c. reação aldol retrógrado (clivagem  $C_\alpha-C_\beta$  e da ligação  $C_\alpha\text{-aril}$ ). ( $\longleftrightarrow$ ) indica possíveis sítios de ataque

As clivagens das ligações carbono-carbono são responsáveis por apenas uma pequena proporção da fragmentação da lignina. As possíveis clivagens estão indicadas na figura 18.

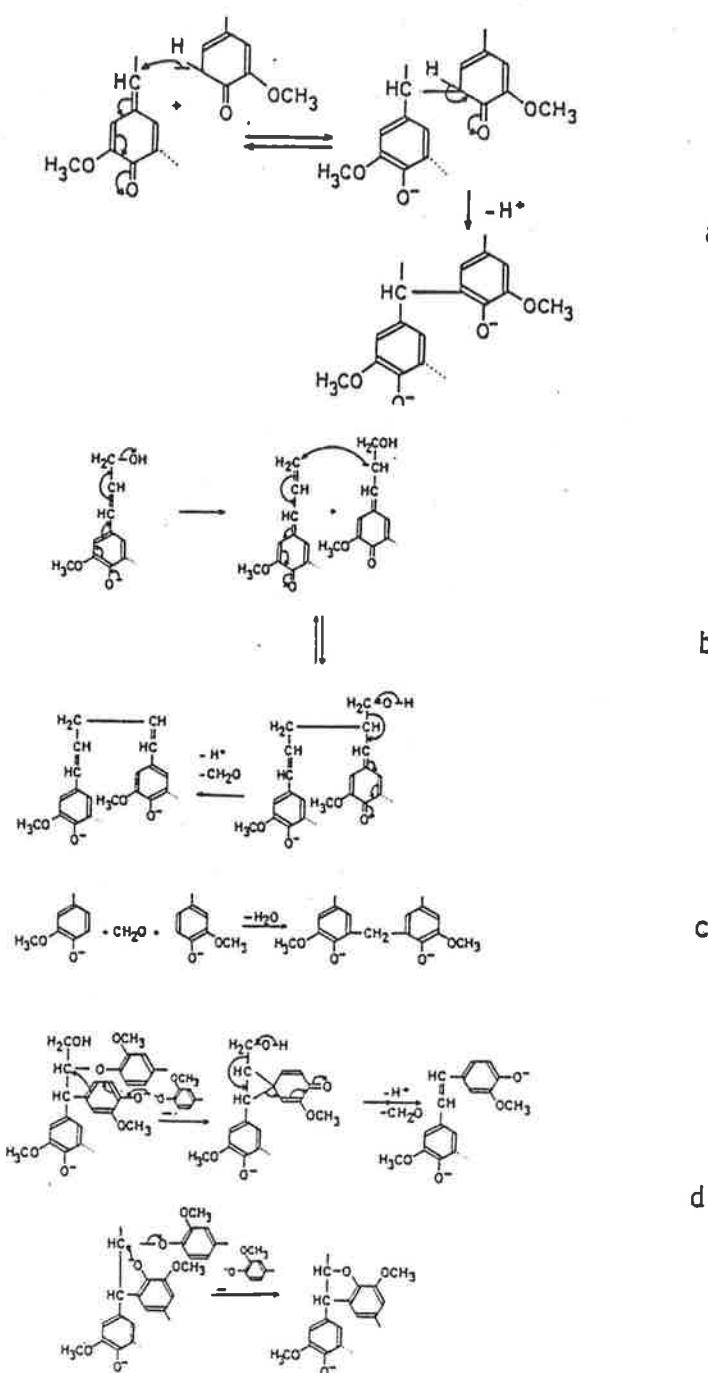
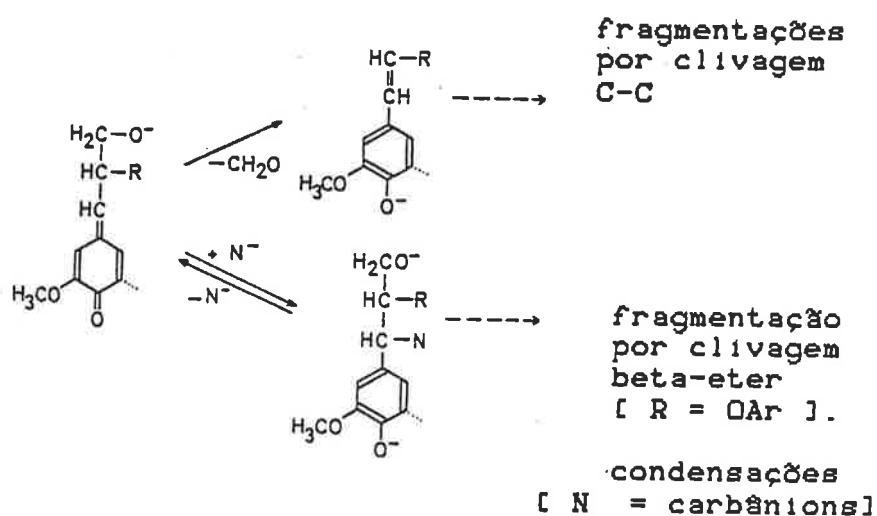


FIGURA 19. Exemplos de condensação. Fonte:  
Gierer(37)

- condensação primária
- condensação secundária
- condensação de formaldeído com unidade de lignina fenólica
- reações de participação de íons de grupo arila e fenolato por produtos de condensação primária

As estruturas de metido-quinonas (esquematizado na figura 18b, primeiro composto) são importantes intermediários para a consecução das reações de fragmentação e de condensação, conforme presente ao longo das figuras de 15 a 19, e esquematizado de maneira mais concisa na figura 20.



N = nucleófilo ( SH, OH ou carbânion )

R = H, Ar, OAr, ou Alk

FIGURA 20. Re-aromatização de compostos intermediários metido-quinônicos  
Fonte: Gierer(37)

A participação destes intermediários no decurso da deslignificação pode ser visualizado também na figura 21.

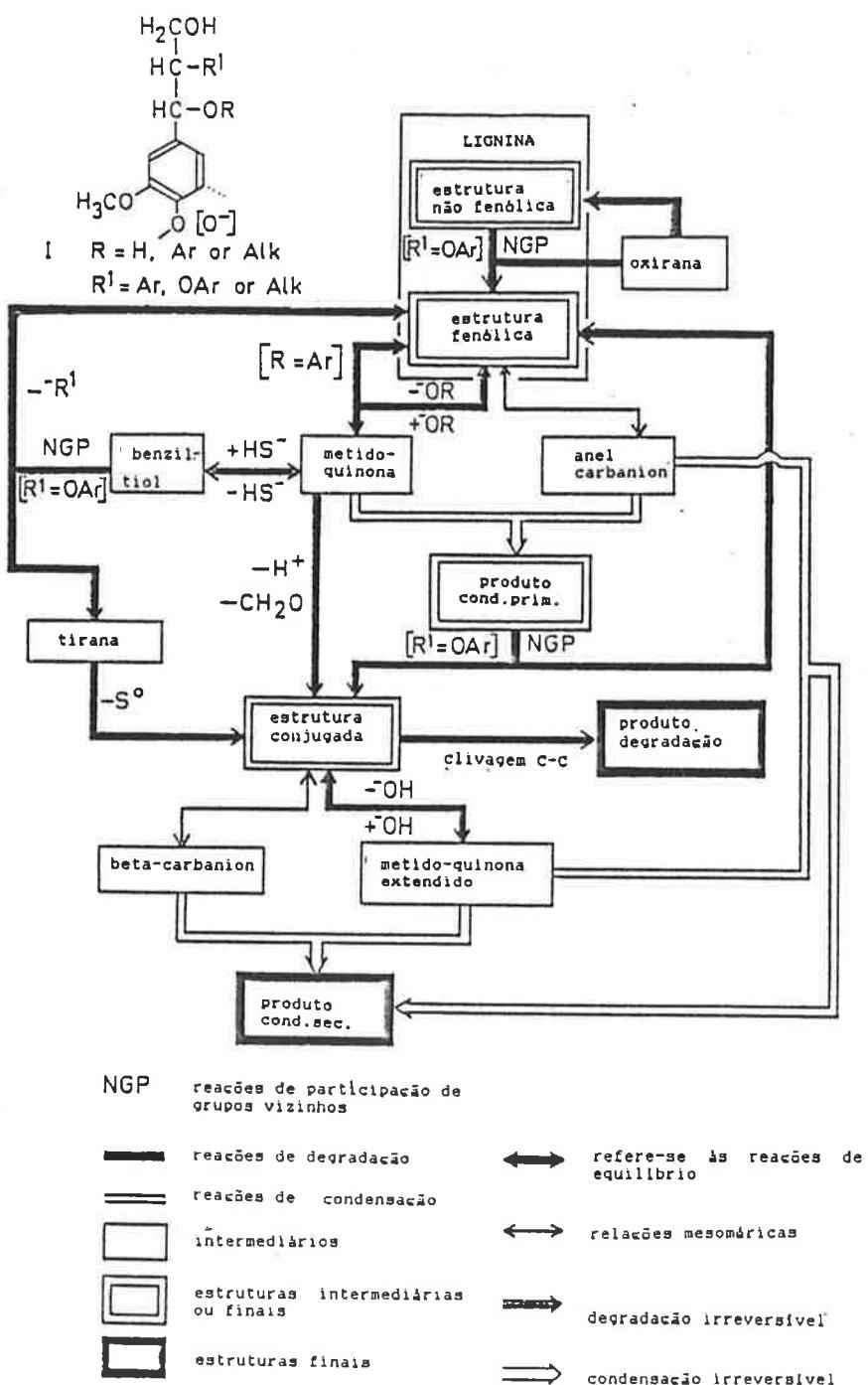


FIGURA 21. Interrelação entre as reacções de lignina durante o cozimento . Fonte: Gierer(37)

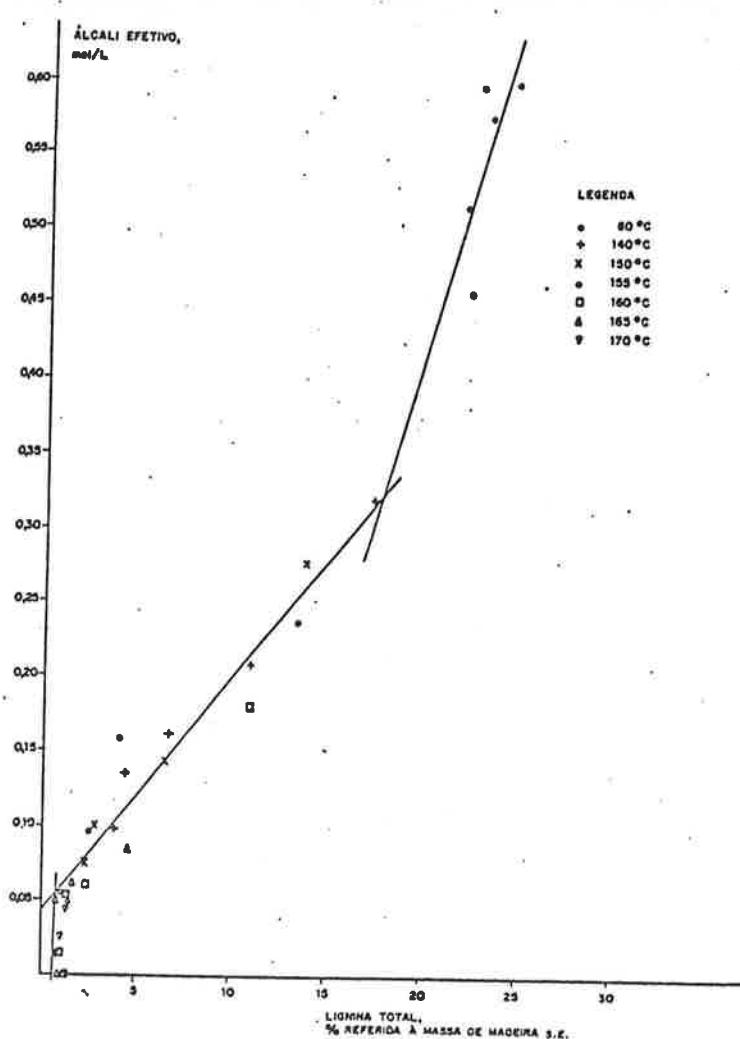


FIGURA 22. Variação de consumo de álcali em relação à lignina total em cozimento descontínuo de eucalipto. Fonte: Bugajer (42)

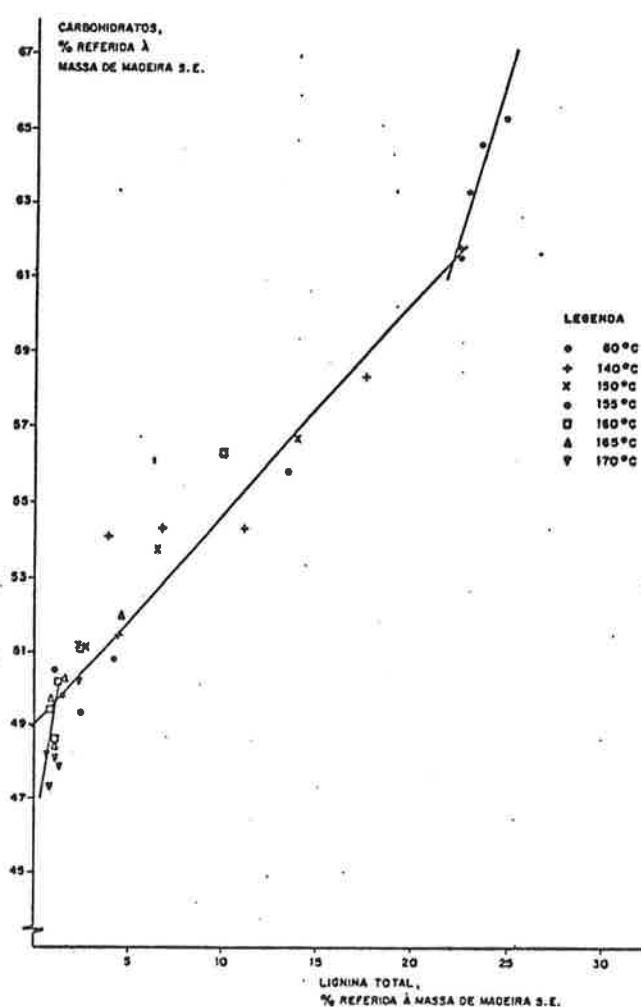


FIGURA 23. Relação entre carbohidrato e lignina total em cozimento descontínuo de eucalipto. Fonte: Bugajer (42)

A luz do que foi escrito sobre a fragmentação da estrutura da lignina, cujas principais conclusões foram fornecidas pelas manipulações com os compostos modelos, pode-se fazer uma tentativa de interpretação do cozimento Kraft da figura 21. A interpretação que se segue é uma transcrição resumida, em aspectos mais pertinentes, de Gierer<sup>(37)</sup>.

A polpação Kraft possui três períodos: o inicial, o principal, e o final ou residual, conforme pode-se notar nas figuras 22, 23, e a figura 14.

O período inicial envolve principalmente o ataque à lignina nos esqueletos de arilpropano que tenham estrutura alfa-aril-eter e beta-aril-eter fenólicas, liberando estas unidades e formando intermediários de metido-quinona.

Quando todas as unidades fenólicas de alfa- e beta-aril-eter, incluindo as inicialmente presentes na lignina e as posteriormente formadas durante a degradação na fase inicial, são reagidas; tem-se o período principal, onde a degradação da lignina requer condições mais drásticas.

Neste período principal as unidades não-fenólicas de beta-aril-eter são clivados, envolvendo produto intermediário oxirana. E por este processo produz-se novas estruturas fenólicas em fragmentos que, se tiverem estruturas tipo alfa-ou beta-aril-eter, imediatamente reagirão como no período

inicial. Neste período principal podem ocorrer também certas clivagens de ligação carbono-carbono.

Após o período principal, todas as possibilidades de clivagens de aril-eter estarão essencialmente esgotadas, e portanto no período residual as clivagens são em estruturas de carbono-carbono.

Durante todos os três períodos da polpação Kraft a degradação e a condensação de lignina prosseguem concomitantemente, mesmo que variem em extensão.

No período residual, as reações de condensação irão contrapor-se mais significativamente em relação à degradação da lignina.

Desde que as interrelações entre a condensação e a degradação podem ser interpretados como competição entre íons de hidrosulfeto, hidróxido e carbânion em relação ao composto intermediário metido-quinona (posição central da figura 21), a proporção da degradação para a condensação durante cada um dos três períodos será determinada pelas condições da reação ( sulfidez, alcalinidade e concentração dos fragmentos da lignina dissolvidos dos respectivos períodos).

Entretanto, é conhecido que as condições do período inicial refletem claramente no comportamento subsequente da lignina nos períodos posteriores.

Alta alcalinidade e sulfidez inicial aumentam a taxa da dissolução da lignina durante o período principal e diminuem a quantidade da lignina residual resultante. Este efeito benéfico observado na dissolução da lignina nos períodos subsequentes é obviamente devido as mudanças estruturais introduzidos na lignina durante o período inicial.

Maior adição de íon hidrosulfeto ou hidróxido nos intermediários metido-quinônicos durante o período inicial, irá favorecer a subsequente degradação sulfidolítica e alcalina às custas de condensação. Isto pode explicar o fato da deslignificação total poder ser acelerado por um aumento de íons de hidrosulfeto, mesmo que a deslignificação inicial tenha sido determinado independente da concentração destes íons e que a deslignificação principal seja apenas levemente dependente destes íons contanto que haja uma concentração mínima.

Voltando a discussão às reações de compostos modelos, pode-se ver na Tabela II as correlações entre os componentes de aril-eter e os períodos de deslignificação. Estas comparações servem de analogia para elucidar a cinética da polpação.

Porém diante da complexidade ilustrada na figura 21, acrescida pelos fenômenos físicos da difusão e absorção, e

pelo fato da lignina ser uma solução gel amorfa de polímeros, a translação das conclusões com os compostos modelos para a polpação deve ser realizada com cuidado.

Tabela II. Correlação tentativa das três mais importantes reações de clivagem de aril-eter com os períodos de deslignificação inicial e principal. Fonte: Gierer (37)

período (% de lignina dissolvida)	clivagem de ligações aril-eter			
	des- ligni- ficação	em modelo alfa	não- fenólico beta	-fenólico beta
constante de taxa de reação	-3		-2	-3
pseudoprimeira ordem (1/min) a 140 °C	6,3.10	4,7	4,5.10	1,8.10
INICIAL (20-25)				
energia de ativação (kJ/mol)	61	---	121	---
dependência sobre (HO ) e (HS )	independe	independe	independe	---
PRINCI -PAL ( 60)				
constante de taxa de reação	extremamente alto,	-1	-2	
pseudoprimeira ordem (1/min) a 170 °C	2,1.10	não a -2	4,5.10	1,6.10
energia de ativação (kJ/mol)	150	---	---	131
dependência sobre (HO ) e (HS )	quase linearmente dependente sobre (HO ) levemente dependente de (HS )		linearmente dependente sobre (HO ) independe de (HS )	

Adianta-se desde já que, diante destas correlações com os mecanismos de reações de compostos modelos, Ljunggren mostra que é coerente que a cinética de deslignificação no período inicial seja

$$-\frac{dL}{dt} = k L \quad (2.4.1)$$

e que no período principal a cinética poderá ser da forma

$$-\frac{dL}{dt} = k L^{a} (HO^-)^b (HS^-)^c \quad (2.4.2)$$

ou alternativamente,

$$-\frac{dL}{dt} = k L^a (HO^-)^b (HS^-)^c \quad (2.4.3)$$

A equação (2.4.1) mostra através das potências zeros a independência da taxa de deslignificação em relação ao álcali e ao sulfidez do licor de cozimento. Na equação (2.4.2), ou a sua alternativa (2.4.3), as ordens das reações a,b,c são empíricas e incorporam justamente os fatores não considerados quando se tratando com os compostos modelos.

Devido à insegurança sobre a forma da participação do enxofre, havia dúvidas sobre se  $(HO^-)$  participante deveria ser o álcali efetivo, e se  $(HS^-)$  deveria expressar íons de  $(S=)$  completamente dissociados em  $(HS^-)$ , se deveria expressar somente  $(S=)$ , ou a sua soma total.

(44) (45)  
Pelos trabalhos de Teder e Tormund e, Gonthier e col., apesar do rigor tratado pelo último autor, a constante de

dissociação de ( $S^=$ ) apontada por ambos os trabalhos, é grande o suficiente para ser considerado totalmente dissociado em ( $HS^-$ ). E a diferença da atividade do ( $HO^-$ ) em soluções com a mesma quantidade de álcali efetivo porém com diferentes sulfidez, (45) apontada por Gonthier e col., poderá ter relevância apenas quando se desejar cobrir com as equações da cinética uma faixa muito ampla de sulfidez.

Ainda sobre a participação de íons de sulfeto, é interessante (35) notar, como em Kubes e col., que o cozimento Kraft é realmente um complexo de reação de oxi-redução no tocante aos sulfetos. O esquema de oxi-redução está ilustrado na figura 24. A taxa de liberação de tiossulfatos e outros polissulfetos ainda não está bem determinada.

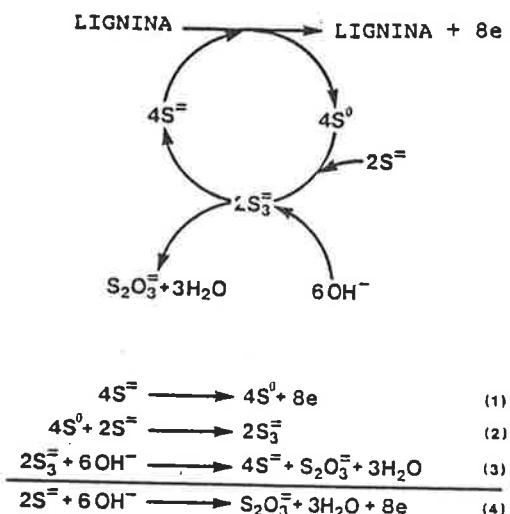


FIGURA 24. Um esquema de oxi-redução para a polpação Kraft. Fonte: Kubes e col (35)

Além da deslignificação, durante a polpação Kraft ocorre a degradação de carboidratos, i.e., de celulose e hemicelulose, principalmente devido ao desfolhamento ("peeling") que acarreta em queda do rendimento da polpação e devido à hidrólise alcalina das ligações glicosídicas que acarreta em queda da viscosidade (grau de polimerização) da pasta celulósica.

Existe uma forte analogia entre mecanismos de deslignificação e mecanismos de degradação de carboidratos, excetuando-se as vias de formação de reação terminal no segundo caso. Estas analogias estão ilustradas resumidamente nas figuras 25 e 26, e na Tabela III. Devido a esta analogia, não é surpreendente a forte correlação linear entre a taxa de deslignificação e a taxa de degradação de carboidratos, como fica evidenciado na figura 23.

(37)

Segundo Gierer<sup>(37)</sup>, a seletividade da deslignificação alcalina perante a degradação de carboidratos pode ser interpretado, além da consideração da cristalinidade de celulose, pela seletividade química. A degradação preferencial da lignina durante o período principal pode ser atribuído, em parte, ao fato de que os ânions aroxi, devido a sua maior polarizabilidade e basicidade mais fraca, serem mais acessíveis à clivagem do que os ânions alcóxidos. Outra razão é a maior ionização dos grupos hidroxilos benzóicos em relação aos grupos hidroxilos alifáticos. Além disso, a via sulfidolítica de beta-aryl-eter não tem paralelo na

degradação de celulose. E finalmente, a designificação não possui reações terminais como a degradação de celulose.

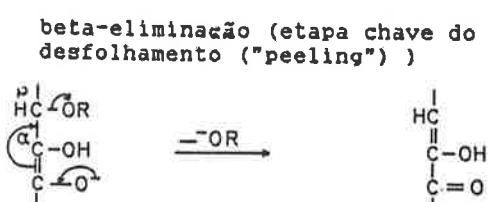
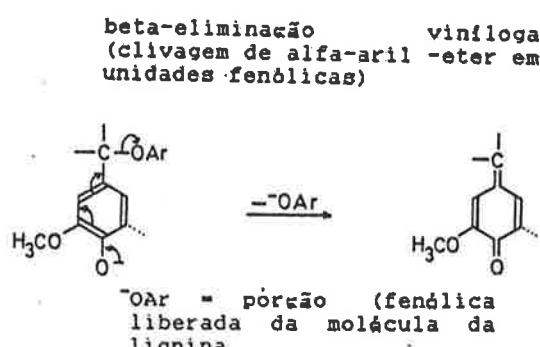


FIGURA 25. Analogia entre as degradações de lignina e de carboidrato (eliminação beta)  
Fonte: Gierer (37)

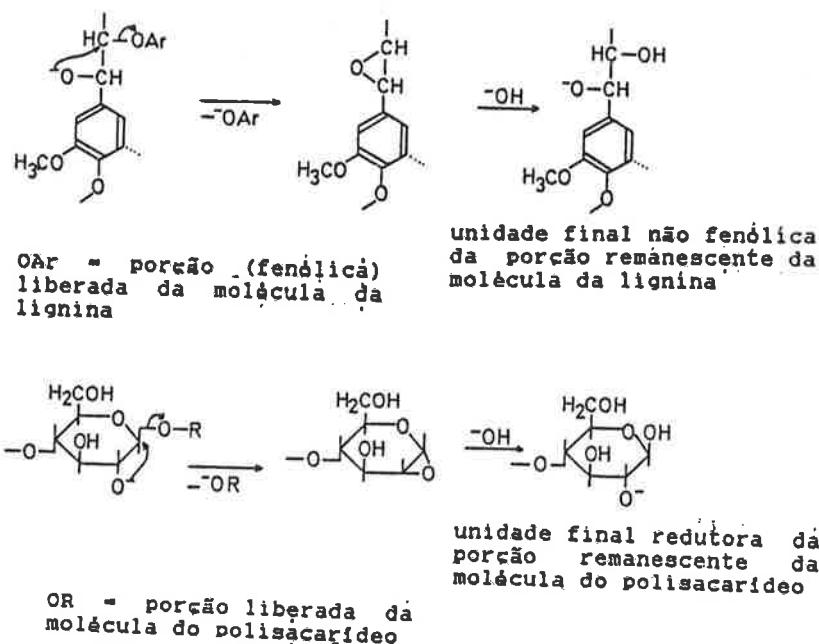


FIGURA 26. Analogia entre as degradações de lignina e de carbohidrato ( deslocamento intramolecular via oxirana) Fonte: Gierer (37)

TABELA III. Analogia entre os principais tipos de reações de lignina e de carboidratos durante a polpação Kraft. Fonte: Gierer(37)

período de polpação	reações de lignina	reações de carboidrato	reações tipo
INICIAL	clivagem de ligação alfa-aryl-eter em unidades fenólicas	reações de peeling e stopping	beta-eliminação (vinílogo)
	clivagem de ligação beta-aryl-eter em unidades fenólicas		deslocamento nucleofílico intramolecular via tiirana
	reações de condensação		adição conjugada
	clivagem de ligação beta-aryl-eter em unidades não-fenólicas, seguida de :	hidrólise alcalina de ligação glicosídica, seguida de :	deslocamento nucleofílico intarmolecular via oxirana
	clivagem de ligação alfa-aryl-eter em unidades fenólicas	reações de peeling e stopping	beta-eliminação (vinílogo)
	clivagem de ligação beta-aryl-eter em unidades fenólicas		deslocamento nucleofílico intramolecular via tiirana
PRINCIPAL	reações de condensação		adição conjugada
	clivagem de ligação carbono-carbono	clivagem de ligação carbono-carbono	reação retrógrada de aldol
	reações de condensação		adição conjugada
RESIDUAL	clivagem de ligação carbono-carbono	clivagem de ligação carbono-carbono	reação retrógrada de aldol

## 2.5 CINETICA DAS REAÇÕES DE DESLIGNIFICAÇÃO

Os primeiros modelos cinéticos de deslignificação como em (46) Larocque e Maass , propunham uma taxa de deslignificação em forma de uma expressão única para os três períodos , de pseudo-primeira ordem :

$$-\frac{dL}{dt} = k (L_0 - L) \quad , \quad (2.5.1)$$

onde  $L$  é teor de lignina, e  $k$  é a constante da velocidade de reação . Ressalta-se aqui que a expressão (2.5.1) de Larocque (46) e Maass foi determinada a partir da polpação alcalina, e não da polpação Kraft.

Posteriormente, Vroom , utilizando-se dos dados de (46) Larocque e Maass , e fixando arbitrariamente  $k'=1$  para  $T = 373$  K, obtém uma "constante de Arrhenius" :

$$k' = \exp( 43,2 - 16113/T ) \quad (2.5.2)$$

e define um termo denominado "fator H" :

$$H = \int k' dt \quad (2.5.3)$$

Como  $k'$  é uma função da temperatura, e a curva da evolução da temperatura em relação ao tempo é conhecida, o fator H combina a dependência do cozimento em relação ao tempo e à temperatura em apenas uma variável.

Esperava-se portanto que , desde que as madeiras não fossem radicalmente diferentes como de uma conífera para uma folhosa, a polpação resultasse num mesmo nível de deslignificação caso o fator H fosse mantido constante.

A aplicação deste fator H seria útil, tanto em laboratório quanto na indústria, para corrigir o tempo do cozimento apesar das variações na temperatura, a fim de obter um dado teor de lignina residual na pasta.

Considerando as condições constantes mantendo-se o fator H constante, poder-se-ia comparar diferenças resultantes de cozimento de diferentes matérias-primas, como por exemplo em Tasman<sup>(48)</sup>, Hatton<sup>(49)</sup>, e Hatton<sup>(50)</sup>.

Poder-se-ia também comparar a influência da concentração inicial de reagentes nas diferentes madeiras, garantindo a evolução do cozimento constante nos experimentos, a partir de um fator H constante, como em Mortimer e Fleming<sup>(51)</sup>.

Igualmente, poder-se-ia prever o número Kappa (grau de oxidação da pasta por permanganato de potássio) e o rendimento através das equações empíricas em função do fator H, conforme ilustrado na tabela IV e em Tasman<sup>(48)</sup>, Hatton<sup>(52)</sup>, Hatton<sup>(49)</sup>, e Hatton<sup>(50)</sup>, Garceau e col<sup>(53)</sup>, Lin e col<sup>(54)</sup>, Bucci e Vaschetto<sup>(55)</sup>, Rubi e col<sup>(56)</sup>. Utiliza-se também estas correlações para fins de controle, como pode ser visto em Hatton<sup>(57)</sup>, Jutila<sup>(58)</sup>, Lodzinski e Karlsson<sup>(59)</sup>, e Brucker e col<sup>(60)</sup>.

TABELA IV. Diferentes formas de correlações empíricas entre (rendimento ou número Kappa) e o fator H

---

versão linear :  $Y = a + b (\ln H) \text{ (Ae)}^n$

versão hiperbólica:  $1/Y = a + b (\ln H) \text{ (Ae)}^n$   
ou :  $(\text{Ae})^{(\ln H)} = a'/Y + b'$

versão quadrática :  $Y^2 + Y = a + b (\ln H) \text{ (Ae)}^n$   
ou :  $(\text{Ae})^{(\ln H)} = a' Y^2 + b' Y + c$

versão polinomial :  $Y = a \text{ (Ae)} + b \text{ (H)} + c \text{ (Ae)}^2 \text{ (H)} + d \text{ (Ae)}^2$   
 $+ e \text{ (H)}^2 + f \text{ (Ae)}^2 \text{ (H)} + g$

---

Y = rendimento, número Kappa, ou número Kappa de pasta depurada

H = fator H

Ae = álcali efetivo

n = potência

---

O fator H, ainda hoje muito utilizado nos esquemas de controle, não incorpora os efeitos da concentração inicial do álcali efetivo e da sulfidez, as características físicas e morfológicas dos cavacos, e as diferentes taxas de deslignificação nos três períodos. Para cada condição diferente do cozimento, tais como espécie da madeira, tamanho dos cavacos, concentração inicial dos reagentes, nova curva de aquecimento, a rigor são necessários novos levantamentos experimentais do fator H.

Pelo que foi discutido no ítem relativo aos mecanismos de deslignificação (ítem 2.4), é reconhecida a ineficiência do fator H. Porém, é inegável a eficácia deste parâmetro perante o ambiente industrial. Tal foi o impacto do conceito do fator H, que muitos autores, para vencer um ou dois aspectos limitantes deste fator, chegam a propor fator Q (59) (61) (Lodzinski e Karlsson ), fator Z (Edwards e Norberg ), fator M para o período inicial de deslignificação (Olm e (62) Tistad ), ou refinamentos do modelo cinético ligado ao (63) (64) fator H como em Kerr , Kerr e Uprichard , Wilson e (65) (66) Kerr , e Kerr .

(67) (68)  
Wilder e Daleski e Kleinert sumarizaram resultados dos trabalhos anteriores a 1965. Nota-se o grande número de trabalhos exploratórios sobre os efeitos da concentração de reagentes, e considerações qualitativas sobre os diferentes aspectos da deslignificação, tais como penetração, difusão e absorção dos reagentes, reação química, desorcão e difusão dos produtos .

Os trabalhos subsequentes são, então, pesquisas quantitativas e desenvolvimentos ou aperfeiçoamentos das considerações dos diferentes aspectos acima especificados, principalmente relativos ao refinamento das equações da cinética da polpação.

A Tabela V ilustra as diversas expressões cinéticas. É interessante notar que já em Kleinert (71) definia-se claramente a existência de três diferentes períodos de deslignificação : o inicial, o principal e o residual ou final.

Antes já havia evidência destes diferentes períodos, porém parece-nos que existia confusão no setor quanto ao conceito da etapa determinante da reação, que é válida em cada período, e o conceito do período (mais comumente chamado de "fase" no jargão do setor), onde se evidencia os tipos de reações diferentes ao longo da evolução em tempo.

Ressalta-se também que os pontos de transição dos períodos da deslignificação, usualmente referenciados em relação ao teor de lignina, varia de espécie para espécie da madeira. Mais importante , estes pontos variam também para a mesma espécie da madeira quando as condições da polpação são diferentes, evidenciando assim a dependência da taxa de deslignificação em relação à mudança morfológica da lignina. Esta variação (77) pode ser vista em Nelson e Turlan

Outro aspecto interessante em relação aos pontos de transição dos períodos de deslignificação é que as três retas do gráfico (carbohidrato versus lignina) ,como por exemplo na figura 23, são simplificações que permitem a correlação do tipo  $dC/dt = a dL/dt$ , onde C indica carboidratos. A ocorrência de pontos de descontinuidade acentuada num espaço

TABELA V. DIVERSAS EXPRESSÕES CINÉTICAS PARA DIFERENTES PERÍODOS  
OU PARA A TAXA GERAL DE POLPAÇÃO KRAFT

057.

período	madeira	expressão	referência
global	picea	$-\frac{dL}{dt} = k_0 e^{-E/RT} (L-L_0)$ nota: processo soda $k_0 = 1.16 \cdot 10^{15}$ (l/min), $E=133,9$ (kJ/mol)	(46)
global	-----	$-\frac{dL}{dt} = a_2 e^{-\alpha_3/T} (L-a_1) (\text{OH}^-)$ nota: valor numérico dado em forma integral	(69)
global	pinus radiata	$-\frac{dL}{dt} = k (\text{OH}^-) L$ nota: utilizada a forma integral acoplado ao fator $\int \frac{dL}{(\text{OH}^-) L} = \int k dt = \text{fator H}$	(63)
global	pinus	$-\frac{dL}{dt} = [e^{(34,732-17200/T)} (\text{OH}^-) + e^{(30,2-14400/T)} (\text{S}^=)^{0,687}] L$ nota: processo Kraft assumido sem dissociação de ( $\text{HS}^-$ )	(70)
principal	picea excelsa	$-\frac{dL}{dt} = k_2 L$ nota: $k_2 = k_1 (\text{OH}^-)$ a constante ( $\text{OH}^-$ ) $\ln k_2 \cdot 106 = 43,63 - 16220/T$	(68)
principal	tsuga heterophylla	$-\frac{dL}{dt} = [e^{(34,732-17200/T)} (\text{OH}^-) + e^{(30,2-14400/T)} (\text{S}^=)^{0,687}] L$ nota: teste da equação de Wilder e Daleski <sup>(70)</sup>	(72)

TABELA V. - (continuação)

período	madeira	expressão	referência
principal	pinus sylvestris	$\frac{-dL}{dt} = k_x L$ <p>nota: <math>k_x = 1,6(\text{HO}^-) + 2,3(\text{HO}^-)^{0,5}(\text{S}_{11}^=)^{0,4}</math></p> $k_x = 1,6(\text{HO}^-)_{0,05} (1+54(\text{HS}^-)_{0,05})^{0,85}$ <p>(índice e indica álcali efetivo índice 0,05 indica baseada em  <math>K_e = \frac{(\text{HO}^-)(\text{HS}^-)}{(\text{S}^=)} = 0,05</math></p>	(73)
principal	betula verrucosa	$\frac{-dL}{dt} = -[2,82+11,1(\text{S}_{11}^=)^{0,66}] (\text{OH}^-)^{0,49} (L-1,1)$ <p>nota: (índice 11 indica <math>\text{S}_{11}^= = (\text{S}^=) + (\text{HS}^-)</math>)</p>	(74)
inicial	pinus	$\frac{-dL}{dt} = T^{0,5} e^{(19,48-4738/T)} L$	(62)
inicial, principal e, final	-----	$\frac{-dL}{dt} = A e^{-E/RT} (\text{HO}^-)^a (\text{HS}^-)^b L$ <p>nota: inicial - a=0, b=0, E=60 (kJ/mol) principal - a=0,7~0,8, b=0,4~0,4, E=150 (kJ/mol) final - a=0,7, b=0, E=120 (kJ/mol) A (fator de frequência) não publicado no artigo</p>	(75)
principal	quercus mongolica	$\frac{-dL}{dt} = 1,254 \cdot 10^{12} e^{(-14410/T)} (\text{OH}^-)^{0,72} (\text{NaSHD})^{0,34} (L-L_\infty)$ <p>nota:  <math>(\text{OH}^-) = b - (1/a) \ln(t)</math>  <math>L_\infty = e^{(6886/T-14,164)}</math>  <math>L_\infty</math> indica teor de lignina residual</p>	(76)

físico, ainda que heterogêneo, seria estranho.  
 (78)

Másura, numa polpação soda, menos drástica do que o kraft, ilustra a transição suave destes períodos.

Para a visualização das equações da cinética da deslignificação ilustradas na Tabela V, convém que se leve em conta as considerações previamente descritas (item 2.4), relativos aos mecanismos de reação e às comparações entre a cinética da polpação da madeira e de compostos modelos.

(79)  
 Schöön, considerando que a cinética simplificada ( $-dL/dt = k_\alpha L^\alpha$ ) na realidade engloba todas as reações concorrentes em paralelo e em série que ocorrem numa polpação, propõe a determinação da ordem de reação ( $\alpha$ ) e o constante da reação ( $k_\alpha$ ) através da análise de frequência, i.e., análise estatística da distribuição do constante  $k$  e do teor da lignina  $L$ .

Apesar de uma alternativa de análise muito interessante, aparentemente ainda é de difícil aplicação, principalmente devido à "varredura" de ensaios necessária para a determinação experimental destas funções de distribuição. Será interessante acompanhar os futuros trabalhos deste autor pois se ele conseguir a passagem da sua proposição teórica para uma aplicação experimental rigorosa, abrir-se-á uma nova ferramenta de análise para o processo de polpação.

Já foi visto anteriormente a excelente analogia entre as reações dos compostos modelos e as reações de degradação da lignina. Porém, o conceito de energia de ativação de um composto modelo, perfeitamente aceitável uma vez que é conhecido o seu peso molecular, é estranho numa lignina e seus fragmentos, que são polímeros de ramificações complexas.  
(80) (81) (82)

Portanto Yan , Yan e Johnson e Yan propõem um tratamento quantitativo do ataque às ramificações do polímero, assim denominado pelos autores de "teoria molecular da deslignificação" . Este método de análise do fenômeno seria um dos que melhor compatibiliza o conhecimento da química da madeira e os aspectos dos mecanismos das reações com o processo de deslignificação . Porém, para a sua utilização eficaz fica ainda na dependência do maior conhecimento e caracterização da química da madeira, topoquímica da madeira e da deslignificação , das reações secundárias e de condensação , e da seletividade das reações. Além disso, são necessários maiores desenvolvimentos teóricos na parte da cinética do ataque às ramificações e na transformação das variáveis e parâmetros do modelo, de modo a ser facilmente determinável num ambiente industrial.

Outro aspecto que merece destaque é a idéia de que pode-se otimizar o processo de polpação e de branqueamento da pasta, de uma maneira integrada. Assim, descrito de um modo simplista, um menor grau de teor de lignina residual implicará num menor consumo dos reagentes de branqueamento. Porém, um simples prolongamento do tempo de cozimento

acarretará em perdas de propriedades físicas das fibras de celulose pois no período residual a suscetibilidade do ataque a carboidratos, comparativamente aos outros períodos, torna-se mais significativo. Portanto, as pesquisas em busca da maior seletividade das reações contribuiram para um maior conhecimento do processo de deslignificação , a nível de cinética química, como pode ser visto em Teder e Olm<sup>(75)</sup>, e Sjöblom e col<sup>(83)</sup>. A descrição da polpação extendida, prolongada, ou modificada, pode ser visto em Kortelainen e Backlund<sup>(84)</sup>.

## 2.6 ASPECTOS FÍSICOS DA DESLIGNIFICAÇÃO E OS MODELOS MATEMÁTICOS.

O processo de cozimento Kraft , e consequentemente o teor final da lignina na pasta e o rendimento , dependem de três grandes grupos características :

- associados à madeira, tais como massa específica, porosidade, dimensões do cavaco, espécie, e diferenças entre madeiras da mesma espécie , tais como, fatores de crescimento e estocagem,
- associados com as condições iniciais do cozimento, tais como a relação licor-madeira e concentração dos reagentes no licor de cozimento
- associadas à evolução do cozimento, i.e., velocidade de recirculação , temperatura e tempo de cozimento.

Até recentemente, a maioria destas variáveis e parâmetros do processo de cozimento era discutida apenas qualitativamente ou então, levantados dados experimentais isolados.

A parte mais importante de um modelo de cozimento é o conjunto das equações cinéticas regem o processo de polpação. Muitos estudos ainda deverão ser realizados para o refinamento destas equações antes que elas possam ser consideradas satisfatórias para a caracterização do processo de polpação. A maioria dos trabalhos até aqui apresentados consideram o cozimento através de modelos homogêneos e com as integrações simples das equações da cinética, não quantificando os efeitos das características físicas, tais como a difusão dos reagentes nos cavacos, a massa específica e a espessura dos cavacos, entre outros.

Para eucalipto, recentemente, Manfredi e Barrichelo<sup>(85)</sup>, e Vasconcelos-Dias e Cláudio-da-Silva<sup>(86)</sup> levantaram dados experimentais da influência da densidade no cozimento para as madeiras brasileiras.

A influência da espessura como a variável crítica, caso maior que 3 mm, como indicada na Tabela VI, já era conhecida na década passada e pode ser visto em Hartler e Stade<sup>(87)</sup>. Os experimentos foram retomados por Akhtaruzzaman e Virkola<sup>(88)</sup>, Akhtaruzzaman e Virkola<sup>(89)</sup>, Akhtaruzzaman e col<sup>(90)</sup>, e Akhtaruzzaman<sup>(91)</sup>, cujos trabalhos propõem um conjunto de correlações empíricas para diversas propriedades da pasta, através de regressão multivariável.

(92)

Gonthier e Renaud apresentam experimentos exploratórios de um cozimento fortemente limitado pela difusão de reagentes, numa placa de madeira de 50mm x 50mm x 12mm respectivos de comprimento, largura e espessura.

TABELA VI. Efeito de especificações de cavacos na polpação. Fonte: Hartler e Stade (87)

parâmetro	processo de polpação			
	Kraft	sulfito	NSSC	mecânico
Comprimento não muito faixa(mm) crítica preferida	crítico 15-25	crítico 25-35	desconhecido	desconhecido
Largura	não-crítico	não-crítico	não-crítico	desconhecido
Espessura faixa(mm) preferida	muito-crítico 1,5-4	não-crítico	desconhecido	desconhecido
Densidade	constantemente crítico	constantemente crítico		
Teor de casca	crítica p/ produção econômica	muito crítica p/ preferido < 1%	crítica p/ produção econômica	
Impureza sólida	crítica p/ alto rendim.	crítica p/ pasta de dissol.	muito crítica devido a vida útil-refinador	
Fratura de não crítico cavaco	muito crítico	não crítico	desconhecido	
Umidade	não-crítica	não-crítica	não-crítica	muito-crítica
obs.: ao contrário da tabela, a espessura pode ser crítica para a polpação sulfita.				

(93)

Christensen e col . e Christensen e col apresentam resultados a partir do modelo matemático de polpação com a equação geral

$$\frac{-dC}{dt} = k_1^a (OH^-)_1 + k_2^b (OH^-)_1 (HS^-)_o \cdot (C-C_o) \quad (2.6.1)$$

onde o índice (1) indica "composto" lignina de alta reatividade, lignina de baixa reatividade, celulose, arabinoxilana, e galactoglucomannana.

Este modelo ainda é um modelo homogêneo, porém com o número de "compostos chaves" maior do que o usual que considera, em geral, apenas carboidratos e lignina em geral. Adicionalmente, Christensen e col apresentam a dinâmica do digestor contínuo modelado de forma distribuída, com 50 células ao longo do digestor.

Uma certa confusão ocorre entre os termos homogêneo e heterogêneo no setor de celulose e papel. Esta confusão é incrementada pelo fato de se citar as etapas de deslignificação como

- . difusão dos reagentes ao sítio da reação,
- . adsorção dos reagentes,
- . reação química,
- . desorção dos produtos,
- . difusão dos produtos para fora do sítio da reação .

que de fato são considerações do tipo heterogêneas em todos os aspectos e, ao mesmo tempo, considerar vários aspectos do

### pseudohomogeneidade dos modelos matemáticos.

Um sistema é denominado homogêneo quando contém uma única fase e, um sistema é denominado heterogêneo, quando contém mais de uma fase. Portanto um sistema pode ser denominado heterogêneo no tocante às fases, sem ser incorreto.

Porém num sistema de mais de uma fase (heterogênea) podem ocorrer reações homogêneas ou reações heterogêneas. Um exemplo da reação homogênea seria um sistema onde a reação ( $A + B$ ) ocorre apenas na fase I, ainda que inicialmente o reagente A esteja na fase II e se transfira posteriormente para a fase I por difusão. Um exemplo da reação heterogênea seria uma reação na interface das duas fases, sendo os reagentes transportados para a interface a fim de ocorrer a reação.

Num sistema homogêneo não pode haver considerações de reações heterogêneas e consequentemente o termo homogêneo não acarreta em confusão de significados. Porém o termo heterogêneo necessita de maiores definições.

A tendência atual no campo de reatores é denominar de sistema multifásico o sistema de várias fases.

(95)

Tyler e Edwards apresentam um modelo matemático que descreve o efeito combinado de difusão de reagentes e

cinética, conforme resumido na tabela VII, considerando a equação cinética pseudo-homogênea. O principal objetivo destes autores foi a previsão da influência da espessura dos cavacos no teor de rejeitos do cozimento e a cinética tem a forma simplificada.

(96)  
Gustafson e col apresentam um modelo matemático que também descreve os efeitos combinados da difusão e cinética, porém melhorados na parte cinética conforme a tabela VIII.

## 2.7 CONCLUSÃO DA REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Dentro da indústria de celulose, a área de polpação da madeira é um dos campos de pesquisa mais fascinantes que existem, devido à ampla faixa de conhecimentos necessários e pela sua rica capacidade de gerar questionamentos e requisições de novos conhecimentos. Comparado à última revisão bibliográfica de Kleppe<sup>(5)</sup>, é impressionante o salto quantitativo no conhecimento do fenômeno nestes últimos quinze anos.

O desejo de generalização dos resultados quantitativos deve ser criteriosamente dosado em relação às heterogeneidades da matéria-prima, que levam às expressões quantitativas diferentes, de folhosa para conífera, e mesmo entre folhosas, por exemplo, de espécie para espécie.

TABELA VII. MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO POR TYLER E EDWARDS (95)

álcali no interior dos cavacos

$$\frac{\partial C^*}{\partial \theta} = \gamma \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta} C^{*0,75} L^*$$

lignina

$$\frac{\partial L^*}{\partial \theta} = -C^{*0,75} L^*$$

álcali na fase "bulk"

$$\frac{\partial C_B^*}{\partial \theta} = -\gamma \frac{\partial C^*}{\partial x} \Big|_{x=1}$$

parametros adimensionais

$$\theta = \frac{1}{40} A J^{0,75} \left[ \frac{S}{200 S} \right]^{0,25} \left[ \frac{EA}{L:W} \right] 10 H$$

$$\gamma = \frac{\frac{D}{T_H^2}}{\frac{1}{4} A \exp(43,2 - 16113/t) J^{0,75} \left[ \frac{S}{200 S} \right]^{0,25} \left[ \frac{EA}{L:W} \right]}$$

$$\beta = \frac{\frac{1}{40} J \left[ \frac{EA}{L:W} \right] 10^{-2}}{K (L_o - L_f) \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right)}, \quad V = \frac{V_o}{V_i}$$

onde :

- $C^*$  = concentração adimensional de ácali
- $C_B^*$  = concentração adimensional de ácali "bulk"
- $L^*$  = concentração adimensional de lignina
- $x$  = adimensional da abcissa da semi-espessura
- $\theta$  = tempo adimensional
- $A$  = fator de frequência da constante da reação
- $D$  = coeficiente de difusão
- $S$  = porosidade de cavacos
- $EA$  = ácali efetivo, em % de madeira, expresso base NaOH
- $H$  = fator H
- $J$  = fração remanescente de ácali após o período inicial
- $K$  = consumo de ácali por unidade de remoção de lignina
- $L_o$  = teor de lignina inicial no cavaco
- $L_f$  = teor de lignina final no cavaco
- $L:W$  = razão licor/madeira
- $S$  = sulfidez percentual
- $T$  = temperatura final do cozimento
- $V_i$  = volume do licor no interior do cavaco
- $V_o$  = volume do licor fora do cavaco

TABELA VIII. MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO POR GUSTAFSON E COL<sup>(96)</sup>

balanço de massa na fase licor :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}) - R_{a_i}$$

cond. contorno  $\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0$  (no centro do cavaco)

cond. contorno  $D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = k_i (C_{i,bulk} - C_i)$  (na superfície do cavaco)

cond. inicial  $C_i = C_{i,0}$  (em  $t=0$ )

balanço de massa na fase licor ("bulk")

$$\frac{dC_{i,bulk}}{dt} = -(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}) \left( \frac{V_c}{CT \cdot V} \right)$$

cond. inicial  $C_{i,bulk} = C_{i,bulk,0}$  (em  $t=0$ )

onde  $i$  representa álcali, carbonato ou lignina

$R_{a_i}$  é a taxa de reação.

nota: as equações podem estar com erro de impressão no artigo original

Devido ao caráter multidisciplinar da pesquisa de polpação , e devido aos múltiplos aspectos do fenômeno de polpação , várias linhas de pesquisa são encaminhadas, com um único objetivo de maior conhecimento do processo. A resolução dos eventuais paradoxos e dados conflitantes dos resultados de diferentes linhas de pesquisa produzem necessariamente um maior conhecimento do fenômeno. Por isso é importante a atuação interdisciplinar para incorporar os vários resultados de diferentes áreas de pesquisa e assim compor , a cada nova aquisição de conhecimento, uma figura mais completa da polpação Kraft.

Um certo ceticismo perante os trabalhos de pesquisa no setor de celulose e papel, mais do que qualquer outro setor, é extremamente salutar. Porém não há justificativas para as críticas fáceis de "conflitos de dados" ou "imprecisão" ou "inadequação" de resultados, sem que haja uma exposição clara das limitações de um trabalho, apontando de onde pode decorrer as falhas e como melhorar o desenvolvimento.

Retornando ao aspecto da importância da atuação interdisciplinar, a modelagem matemática é uma das áreas que melhor oferece a possibilidade de integração dos resultados das várias vias de pesquisa.

Um modelo matemático nunca é idêntico ao fenômeno físico. Este sistema matemático é uma representação de um proto-tipo físico; e que é útil para reproduzir o comportamento deste proto-tipo e pode ser desenvolvido e extendido com o acréscimo de mais e mais detalhes, melhorando assim a fidelidade e compreensão da reprodução deste comportamento. O nível da complexidade dos detalhes é um compromisso em balanço com o objetivo do modelo.

Outra utilidade de um modelo matemático é a exposição clara da limitação da generalização, capacidade de manusear os classes de sistemas físicos decorrentes do desenvolvimento a partir de bases teóricas, e a explanação de seus aspectos unificados e/ou diferenciados.

(97)

Apesar de Aris apresentar uma distinção entre aqueles modelos voltados para a simulação, que refletem mais o estado-da-arte do conhecimento do sistema, e estes modelos teóricos que contribuem para o progresso conceitual do fenômeno, o próprio autor aponta que não há uma separação clara e nem há a necessidade de oposição entre estes dois tipos de modelos matemáticos.

Finalmente, ressalte-se aqui que um modelo teórico de sistemas reativos, destarte a validade do seu sistema de equações, será tanto mais preciso quanto forem precisas as determinações de seus parâmetros e de suas equações constitutivas, como por exemplo, as equações de cinética no presente caso.

### 3. OBJETIVO

Elaborar um modelo teórico heterogêneo da polpação  
Kraft de eucalipto.

#### 4. MODELO MATEMÁTICO

##### 4.1 INTRODUÇÃO

O método tradicionalmente utilizado na obtenção das equações que constituem os modelos são o balanço em volume de contorno, onde as formas dos termos convectivos, dispersivos, e interfaciais são assumidas como conhecidas e os seus parâmetros avaliados empiricamente através dos experimentos em que são analisadas as equações do modelo.

Um segundo método é a derivação sistemática das equações a partir de equações de transporte já bem consolidadas para os sistemas homogêneos, utilizando-se do conceito de integral no espaço. Este segundo método será seguido ao longo deste trabalho.

As manipulações algébricas de integral no espaço podem ser  
(98) encontrados em Slatery , Zanotti e Carbonell , e Howes  
(99)  
(100) e Whitaker .

Porém, antes ilustrar-se-á o conceito de reação heterogênea. Considere-se um sistema heterogêneo , composto de fases I e II.

Neste sistema heterogêneo, numa das fases pode ocorrer uma reação homogênea. Portanto:

$$\frac{\partial C_{AI}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \bar{N}_{AI} = \frac{r_{AI}}{M_A} \quad (4.1.1)$$

$$\frac{\partial C_{AII}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \bar{N}_{AII} = 0 \quad (4.1.2)$$

Estas duas equações podem ser integradas para fornecer média volumétrica local :

$$\frac{1}{V} \int_{V_I} (\frac{\partial C_{AI}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \bar{N}_{AI}) dV = \frac{1}{V} \int_{V_I} \frac{r_{AI}}{M_A} dV \quad (4.1.3)$$

$$\frac{1}{V} \int_{V_{II}} (\frac{\partial C_{AII}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \bar{N}_{AII}) dV = 0 \quad (4.1.4)$$

Como a regra de Leibnitz especifica que :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_I} f(x, y, z, t) dV = \int_{V_I} \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_{a_i} f(\bar{v}_i \cdot \bar{n}_{Ii}) dS \quad (4.1.5)$$

E como o Teorema de Gauss especifica que :

$$\int_{V_I} \bar{\nabla} \cdot \bar{N} dV = \bar{\nabla} \cdot \int_{V_I} \bar{N} dV + \int_{a_i} \bar{n}_I \cdot \bar{N} dS \quad (4.1.6)$$

Considere-se por enquanto  $(\bar{v}_i \cdot \bar{n}_{Ii}) = 0$  na equação (4.1.5).

Utilizando-se da definição de média volumétrica

local  $\langle f \rangle = \frac{1}{V} \int_V f dV$ , tem-se, pelas equações (4.1.3) e

(4.1.4), as seguintes equações :

$$\frac{\partial \langle C_{AI} \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{N}_{AI} \rangle + \frac{1}{V} \int_{a_i} \bar{n}_i \cdot \bar{N}_{AI} dS = \frac{\langle r_{AI} \rangle}{M_A} \quad (4.1.7)$$

$$\frac{\partial \langle C_{AII} \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{N}_{AII} \rangle + \frac{1}{V} \int_{a_i} \bar{n}_{II} \cdot \bar{N}_{AII} dS = 0 \quad (4.1.8)$$

Introduzindo a definição de uma taxa de produção ou de consumo da substância A :

$$\alpha_i \frac{r'_{AI}}{M_A} = - \frac{1}{V} \int_{a_i} \bar{n}_i \cdot \bar{N}_{AI} dS \quad (4.1.9)$$

$$\alpha_i \frac{r'_{AII}}{M_A} = - \frac{1}{V} \int_{a_i} \bar{n}_{II} \cdot \bar{N}_{AII} dS \quad (4.1.10)$$

tem-se, a partir das equações (4.1.7) e (4.1.8),

$$\frac{\partial \langle C_{AI} \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{N}_{AI} \rangle = \alpha_i \frac{r'_{AI}}{M_A} + \frac{\langle r_{AI} \rangle}{M_A} \quad (4.1.11)$$

$$\frac{\partial \langle C_{AII} \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \bar{N}_{AII} \rangle = \alpha_i \frac{r'_{AII}}{M_A} + 0 \quad (4.1.12)$$

Portanto num sistema heterogêneo,  $\langle r_{AI} \rangle$  é o termo correspondente à reação homogênea, e o termo  $\alpha_i r'_{AI}$  é correspondente à reação heterogênea. Pode-se também aproximar o termo correspondente à reação heterogênea para uma forma pseudo-homogênea,  $r''_{AI} = \alpha_i r'_{AI}$ .

#### 4.2 DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO GERAL DE CONSERVAÇÃO

A equação (4.1.1) pode ser expressa de uma forma local instantânea da equação de conservação geral :

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho\phi\bar{v}) + \bar{\nabla} \cdot \bar{j} - \hat{\rho S} = 0 \quad (4.2.1)$$

onde  $(\rho\phi)$  é a quantidade a ser conservada, e  $\bar{j}$ ,  $\hat{S}$  são respectivamente o fluxo e a fonte de  $\phi$ .

Desenvolver-se-á a partir da equação (4.2.1) a forma integral média volumétrica local para a fase I. Para a fase II será análoga.

Integrando-se em volume tem-se :

$$\frac{1}{V} \int_{V_I} \frac{\partial(\rho\phi)_I}{\partial t} dV + \frac{1}{V} \int_{V_I} \bar{\nabla} \cdot (\rho\phi\bar{v} + \bar{j})_I dV - \frac{1}{V} \int_{V_I} (\rho\hat{S})_I dV \quad (4.2.2)$$

e aplicando a regra de Leibnitz e o teorema de Gauss,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{1}{V} \int_{V_I} (\rho\phi)_I dV \right] - \frac{1}{V} \int_{a_I} \rho_I \phi_I (\bar{v}_I \cdot \bar{n}_I) dS + \\ & + \bar{\nabla} \cdot \frac{1}{V} \int_{V_I} (\rho\phi\bar{v} + \bar{j})_I dV + \frac{1}{V} \int_{a_I} (\rho\phi\bar{v} + \bar{j})_I \cdot \bar{n}_I dS - \\ & - \frac{1}{V} \int_{V_I} (\rho\hat{S})_I dV = 0 \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

Na equação (4.2.3) eliminou-se o termo  $\frac{1}{V} \int_{a_{IP}} \bar{j}_i \cdot \bar{n}_{IP} dS$  por não haver fluxo através da parede do reator.

Considerando a porosidade  $\epsilon = V_I/V$  e  $(1-\epsilon) = V_{II}/V$  para a fase II devido a  $V = V_I + V_{II}$ , e com as definições das

$$\text{médias : } \langle \Phi \rangle = \frac{1}{V} \int_V \Phi dV \quad (\text{média volumétrica global})$$

$$\langle \Phi \rangle^I = \frac{1}{V_I} \int_{V_I} \Phi dV \quad (\text{média volumétrica intrínseca da fase I})$$

e com a relação  $\langle \Phi \rangle^I = \langle \Phi \rangle / \epsilon$ , segue-se, a partir da equação (4.2.3), que :

$$\frac{\partial \epsilon \langle \rho_I \phi_I \rangle^I}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \epsilon \langle \rho_I \phi_I \bar{v}_I \rangle^I + \bar{\nabla} \cdot \epsilon \langle \bar{j}_I \rangle^I = \quad (4.2.4)$$

$$\epsilon \langle \rho_I \hat{S}_I \rangle^I - \frac{1}{V} \int_{a_I} (\rho \phi \bar{v} + \bar{j})_I \cdot \bar{n}_{II} dS + \frac{1}{V} \int_{a_I} \rho_I \phi_I (\bar{v}_I \cdot \bar{n}_{II}) dS$$

e analogamente para a fase II :

$$\frac{\partial (1-\epsilon) \langle \rho_{II} \phi_{II} \rangle^{II}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (1-\epsilon) \langle \rho_{II} \phi_{II} \bar{v}_{II} \rangle^{II} + \bar{\nabla} \cdot (1-\epsilon) \langle \bar{j}_{II} \rangle^{II} =$$

$$(1-\epsilon) \langle \rho_{II} \hat{S}_{II} \rangle^{II} - \frac{1}{V} \int_{a_{II}} (\rho \phi \bar{v} + \bar{j})_{II} \cdot \bar{n}_{I} dS + \frac{1}{V} \int_{a_{II}} \rho_{II} \phi_{II} (\bar{v}_{II} \cdot \bar{n}_I) dS$$

(4.2.5)

e a interface, tratada como uma descontinuidade com contacto, exige que :

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{V} \int_{a_i} [\rho_I \phi_I (\bar{v}_I \cdot \bar{n}_{II} - \bar{v}_i \bar{n}_{II}) + \bar{j}_I \cdot \bar{n}_{II}] dS &= \\
 + \frac{1}{V} \int_{a_i} [\rho_{II} \phi_{II} (\bar{v}_{II} \cdot \bar{n}_{III} - \bar{v}_i \bar{n}_{III}) + \bar{j}_{II} \cdot \bar{n}_{III}] dS & \quad (4.2.6)
 \end{aligned}$$

#### 4.3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

Considera-se um cavaco de madeira como um sólido poroso onde o álcali, o produto da reação de deslignificação e o produto da reação de degradação do carbohidrato estão no lado licor, e a lignina e o carbohidrato estão no lado sólido.

Denominar-se-á de "lado licor" (fase II), o volume dos poros no interior do cavaco ocupados pelo licor, e de "lado madeira" ou lado sólido (fase III), o volume ocupado pela madeira no interior do cavaco. "Fase cavaco" será o volume do digestor ocupado pelos cavacos, e "fase licor", o volume do digestor ocupado pelo licor.

A partir das equações gerais (4.2.4) , (4.2.5) e (4.2.6) , e considerando que as reações ocorrem apenas na interface, temos para lignina :

- lado licor no interior do cavaco, lignina: adotando  $\phi_I = w_L$ ,  
 $\bar{j}_I = -D_L^0 \nabla \rho_I w_L$ ,  $\hat{S}=0$  (Slatery<sup>(98)</sup> tab. 8.4.6-1) , tem-se

$$\frac{\partial \varepsilon \langle \rho_I w_L \rangle^I}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle \rho_I w_L \bar{v}_I \rangle^I = \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle D_L^0 \bar{\nabla} \rho_I w_L \rangle^I$$

$$-\frac{1}{V} \int_{a_i} [ \rho_I w_L (\bar{v}_I \cdot \bar{n}_{ix} - \bar{v}_i \bar{n}_{ix}) + (-D_L^0 \bar{\nabla} \rho_I w_L) \cdot \bar{n}_{ix} ] dS \quad (4.3.1)$$

Considerando que  $\rho_I w_L = C_L$ , tem-se

$$\frac{\partial \varepsilon \langle C_L \rangle^I}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle C_L \bar{v}_I \rangle^I = \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle D_L^0 \bar{\nabla} C_L \rangle^I$$

$$-\frac{1}{V} \int_{a_i} [ C_L (\bar{v}_I \cdot \bar{n}_{ix} - \bar{v}_i \bar{n}_{ix}) + (-D_L^0 \bar{\nabla} C_L) \cdot \bar{n}_{ix} ] dS \quad (4.3.2)$$

- lado madeira no interior do cavaco, lignina: adotando  $\phi_{II} = L$ ,  
 $\bar{v}_{II} = 0$ ,  $\bar{j}_{II} = 0$ ,  $\hat{S} = 0$ , tem-se.

$$\frac{\partial(1-\varepsilon) \langle \rho_{II} L \rangle^{II}}{\partial t} = -\frac{1}{V} \int_{a_i} [ \rho_{II} L (\bar{v}_{II} \cdot \bar{n}_{ix} - \bar{v}_i \bar{n}_{ix}) + \bar{j}_{II} \cdot \bar{n}_{ix} ] dS$$

$$(4.3.3)$$

A rigor  $(\bar{v}_{II} \cdot \bar{n}_{ix})$  e  $(\bar{j}_{II} \cdot \bar{n}_{ix})$  são zeros, porém por enquanto podem ser mantidos no lado direito da equação (4.3.3).

- pela condição de interface, para lignina, tem-se

$$-\frac{1}{V} \int_{a_i} [ C_L (\bar{v}_I \cdot \bar{n}_{ix} - \bar{v}_i \bar{n}_{ix}) + (-D_L^0 \bar{\nabla} C_L) \cdot \bar{n}_{ix} ] dS$$

$$= +\frac{1}{V} \int_{a_i} [ \rho_{II} L (\bar{v}_{II} \cdot \bar{n}_{ix} - \bar{v}_i \bar{n}_{ix}) + \bar{j}_{II} \cdot \bar{n}_{ix} ] dS$$

$$= -\frac{d(1-\varepsilon) \langle \rho_{II} L \rangle^{II}}{dt} \quad (4.3.4)$$

Portanto, a partir das equações (4.3.2) , (4.3.3) e (4.3.4), tem-se

$$\frac{\partial \varepsilon \langle C_L \rangle^I}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle C_L \bar{v}_I \rangle^I = \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle D_L^0 \bar{\nabla} C_L \rangle^I - \frac{d(1-\varepsilon)}{dt} \langle \rho_{II} L \rangle^{II} \quad (4.3.5)$$

Considerando  $\varepsilon = \text{constante}$ ,  $\rho = (1-\varepsilon)\rho_{II}$  (densidade básica da madeira),  $D_L = \varepsilon D_L^0$  (difusividade efetiva), e definindo  $R_L = - \frac{dL}{dt}$  (taxa de deslignificação), temos

$$\varepsilon \frac{\partial \langle C_L \rangle^I}{\partial t} + \varepsilon \bar{\nabla} \cdot \langle C_L \bar{v}_I \rangle^I = \bar{\nabla} \cdot \langle D_L \bar{\nabla} C_L \rangle^I + \rho R_L \quad (4.3.6)$$

e analógamente para carboidratos :

$$R_c = - \frac{dC}{dt} \quad (\text{taxa de degradação de carboidratos}) \quad (4.3.8)$$

tem-se

$$\varepsilon \frac{\partial \langle C_c \rangle^I}{\partial t} + \varepsilon \bar{\nabla} \cdot \langle C_c \bar{v}_I \rangle^I = \bar{\nabla} \cdot \langle D_c \bar{\nabla} C_c \rangle^I + \rho R_c \quad (4.3.9)$$

Quanto ao álcali , a utilização da equação (4.2.5), de conservação geral para o lado do sólido, não trará nenhuma informação útil , pois o álcali não está presente no lado madeira.

Portanto, utilizando apenas a equação (4.2.4), do lado licor, com  $\phi_I = \frac{w_{OH}}{M_{OH}}$ ,  $\bar{j}_I = -D_{OH}^0 \bar{\nabla} (\rho_I \frac{w_{OH}}{M_{OH}})$ ,  $\hat{S} = 0$ , tem-se

$$\frac{\partial \varepsilon \langle C_{OH} \rangle^I}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle C_{OH} \bar{\nabla}_I \rangle^I = \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle D_{OH}^0 \bar{\nabla} C_{OH} \rangle^I$$

$$-\frac{1}{V} \int_{a_i} [ C_{OH} (\bar{v}_I \cdot \bar{n}_{II} - \bar{v}_i \bar{n}_{iI}) + (-D_{OH}^0 \bar{\nabla} C_{OH}) \cdot \bar{n}_{II} ] dS \quad (4.3.10)$$

O último termo da equação (4.3.10), que indica a taxa do consumo do álcali na interface, deve obedecer à estequometria das reações, e na falta de estequometria precisa (por não haver um peso molecular definido para a lignina e seus fragmentos), deve obedecer a uma equação equivalente. Portanto, substituindo o último termo da (4.3.10) por  $\rho R_{OH}$ , tem-se

$$\frac{\partial \varepsilon \langle C_{OH} \rangle^I}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \varepsilon \langle C_{OH} \bar{\nabla}_I \rangle^I = \bar{\nabla} \cdot \langle D_{OH}^0 \bar{\nabla} C_{OH} \rangle^I - \rho R_{OH} \quad (4.3.11)$$

Pode-se reparar portanto que entre as equações (4.3.7), (4.3.9) e (4.3.11), apenas o termo  $R_{OH}$  é um termo representando uma reação heterogênea sob forma pseudohomogênea. Os termos  $R_L$  e  $R_c$  são rigorosamente decorrentes dos balanços da interface.

#### 4.4 ELABORAÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

O digestor é modelado como um reator perfeitamente agitado, com duas fases : fase licor e fase cavaco. No início do cozimento, as reações têm início, atuando os efeitos combinados de ataque dos reagentes (início de deslignificação), acesso dos reagentes no cavaco, e liberação dos produtos de degradação da madeira no licor (difusão no interior dos cavacos e convecção na fase licor)

Com a consecução infinita do cozimento tem-se a fase licor com os produtos de degradação e os reagentes sulfeto e álcali residuais , e a fase cavaco com os componentes residuais da madeira, essencialmente a celulose.

Nota-se que o cavaco é considerado como sólido com poros, e o licor é transportado ao seu interior por difusão. A figura 27 apresenta esquematicamente o processo de polpação Kraft.

Detalhes adicionais sobre reatores heterogêneos podem ser encontrados em Froment e Bischoff .  
(101)

O presente modelo engloba o proposto por Gustafson e col , estendendo nos seguintes aspectos: a possibilidade de relaxação ao considerar o reator como CSTR (tanque de mistura perfeita), a possibilidade de simular cozimento do eucalipto, e as considerações da difusão e convecção dos

produtos de degradação da lignina e do carboidrato. O método numérico utilizado para a integração em tempo foi Runge-Kutta (96) Semi-Implícito, enquanto que em Gustafson e col empregou-se método de GEARB.

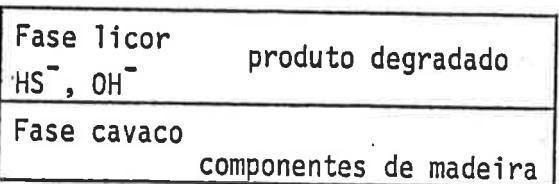
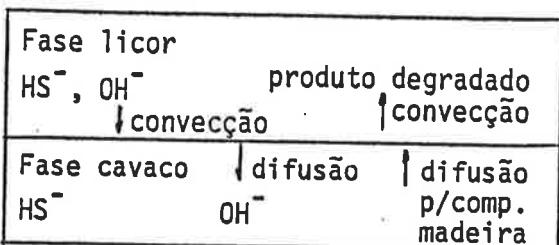
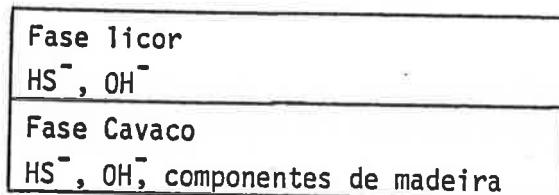


FIGURA 27. Esquema do processo de polpação Kraft

Para tornar viável a modelagem matemática em termos de esforço computacional, são necessárias algumas hipóteses simplificadoras :

- quando se iniciam as reações da polpação, o cavaco está totalmente impregnado, i.e., os poros estão preenchidos com o licor. Esta hipótese é válida pois durante o período de aquecimento do digestor até 140 °C a

penetração do licor completa-se e as reações ainda são insignificantes.

- Os cavacos são isotérmicos e os calores de reações são desprezíveis. De fato, o número da difusividade térmica, de  $1,5 \cdot 10^{-6}$  a  $1,5 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s, é maior que o da difusividade mássica, de  $1,5 \cdot 10^{-8}$  a  $4,3 \cdot 10^{-9}$ , ou seja, o tempo característico para a condução do calor no interior dos cavacos é muito menor que outros tempos característicos da polpação. Além disso, a diferença da temperatura na entrada e na saída do digestor, no caso da recirculação forçada do licor, é devida mais à velocidade do licor ao longo do leito do que à troca térmica entre os cavacos e o licor.
- considera-se apenas a espessura dos cavacos, pois esta é a dimensão mais crítica. A espessura do cavaco é em torno de cinco vezes menor do que as outras dimensões, e é perpendicular à direção das fibras.
- a fase licor é homogênea e bem agitada, i.e., o reator é de mistura perfeita heterogênea. Com a eventual queda drástica da velocidade da recirculação a convecção do licor pode apresentar influências, portanto é deixado como opção a utilização múltipla de células do modelo CSTR ao longo do digestor, em lugar de considerar apenas uma única. Adianta-se também desde já que o número de Biot maior que 10 não afeta as simulações e o

número de Biot calculado para os casos reais é sempre maior que 35.

a madeira é constituída de lignina e carboidratos. A eventual distinção do grupo acetil dos carboidratos, como proposto por Gustafson e col<sup>(96)</sup>, foi considerado refinamento desnecessário para os propósitos do presente modelo.

não são consideradas as reações de condensação da lignina, i.e., as reações da polpação são irreversíveis. As reações de condensação ocorrem de maneira expressiva quando as concentrações do álcali são muito baixas e as da lignina degradada muito alta. Não existe ainda disponível na literatura a equação da cinética da condensação.

a concentração dos íons de sulfeto é considerada constante ao longo do cavaco e ao longo do cozimento.

A célula mais simples do cozimento corresponde a um cavaco rodeado de licor. O modelo relativo ao cavaco é incorporado posteriormente no modelo do digestor, quando se considera as equações relativas a fase licor.

A partir de agora <.> não será mais escrito.,, uma vez que não haverá confusão dos símbolos.

As equações do cozimento de um cavaco, no lado licor, são

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x} (D_L \frac{\partial C_L}{\partial x}) + \frac{\rho}{\varepsilon} R_L \quad (4.4.1)$$

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x} (D_c \frac{\partial C_c}{\partial x}) + \frac{\rho}{\varepsilon} R_c \quad (4.4.2)$$

$$\frac{\partial C_{OH}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x} (D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x}) - \frac{\rho}{\varepsilon} R_{OH} \quad (4.4.3)$$

As equações (4.4.1), (4.4.2) e (4.4.3) são referentes as reações ocorridas no interior do cavaco e considera apenas a distância transversal (semi-espesura do cavaco) como a dimensão crítica. As variáveis independentes são o tempo t e a distância x do centro do cavaco até a sua superfície externa. As variáveis dependentes  $C_L$ ,  $C_c$ ,  $C_{OH}$  são respectivamente as concentrações dos produtos de degradação da lignina e do carboidrato, e a concentração do álcali efetivo do licor no interior do cavaco. Os coeficientes  $D_L$ ,  $D_c$ ,  $D_{OH}$  . são as difusividades efetivas dos três componentes , e  $R_L$  ,  $R_c$  ,  $R_{OH}$  representam as taxas de degradação da lignina e do carboidrato e do consumo do álcali.  $\rho$  e  $\varepsilon$  representam a densidade básica (massa do cavaco seco por volume total de cavaco verde) e a porosidade do cavaco.

Adicionalmente a estas três equações, temos a taxa da degradação da lignina e do carboidrato no lado madeira, em cada ponto ao longo de x :

$$\frac{dL}{dt} = - R_L \quad (4.4.4)$$

$$\frac{dC}{dt} = - R_C \quad (4.4.5)$$

Para a resolução numérica das equações de (4.4.1) a (4.4.5) são necessárias duas condições de contorno e uma condição inicial para cada equação do lado licor :

$$x = 0 : \quad \frac{\partial C_L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_C}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} = 0, \quad (4.4.6)$$

$$(4.4.7)$$

$$(4.4.8)$$

$$x = X_{cav} : \quad D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} = K_L (C_{L,t} - C_L) \quad (4.4.9)$$

$$D_C \frac{\partial C_C}{\partial x} = K_C (C_{C,t} - C_C) \quad (4.4.10)$$

$$D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} = K_{OH} (C_{OH,t} - C_{OH}) \quad (4.4.11)$$

$$(4.4.12)$$

$$t = 0 : \quad C_L = C_L^0, \quad C_C = C_C^0, \quad C_{OH} = C_{OH}^0 \quad (4.4.13)$$

$$(4.4.14)$$

Pode-se considerar as concentrações na superfície do cavaco,  $C_L^*$ ,  $C_C^*$ ,  $C_{OH}^*$  como iguais às concentrações na fase licor  $C_L$ ,  $C_C$ ,  $C_{OH}$  em  $x=X_{cav}$ .

É necessário também uma condição inicial para cada equação da fase cavaco :

$$t = 0 : \quad L = L^0, \quad C = C^0 \quad (4.4.15) \quad (4.4.16)$$

O sistema de equações que representa a fase licor é :

$$\frac{dC_{L,t}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{L,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{L,t} - \frac{V_c \epsilon D_L}{V_L X_{cav}} \left( \frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}} \quad (4.4.17)$$

$$\frac{dC_{C,t}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{C,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{C,t} - \frac{V_c \epsilon D_C}{V_L X_{cav}} \left( \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}} \quad (4.4.18)$$

$$\frac{dC_{OH,t}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{OH,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{OH,t} - \frac{V_c \epsilon D_{OH}}{V_L X_{cav}} \left( \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}} \quad (4.4.19)$$

Neste sistema, a primeira parcela do lado direito das equações,  $\frac{Q_e}{V_L} C_{L,e}$ , representa a quantidade dos componentes que

entra no tanque, por volume do licor presente no digestor. A

segunda parcela,  $\frac{Q_s}{V_L} C_{L,t}$ , presenta a quantidade que sai

do digestor. Em geral, considerando o digestor de batelada

como um único tanque de mistura, estas parcelas são

nulas, i.e.,  $Q_e = Q_s = C_{e,t} = C_{L,t} = 0$ .

A última parcela de cada equação, por exemplo  $\frac{V_c \epsilon D_L}{V_L X_{cav}} \left( \frac{\partial C_L}{\partial x} \right)$ ,

representa a taxa do consumo ou produção de componentes do licor. Nota-se que  $D_L \left( \frac{\partial C_L}{\partial x} \right)$  refere-se à variável no

interior do cavaco. Portanto a única variável independente é o tempo t. As variáveis dependentes  $C_{L,t}$ ,  $C_{C,t}$ ,  $C_{OH,t}$  representam respectivamente as concentrações dos produtos de degradação da lignina e do carboidrato, e a concentração do

álcali na fase licor.  $V_L$ ,  $V_c$ , e  $x_{cav}$  são respectivamente o volume total dos cavacos, o volume do licor e a metade da espessura de um cavaco.

Para a resolução do sistema das equações (4.4.17)-(4.4.19), é necessária uma condição inicial para cada equação:

(4.4.20)

$$t = 0 : C_{L,t} = C_{L,0}^0 ; C_{c,t} = C_{c,0}^0 ; C_{OH,t} = C_{OH,0}^0 \quad (4.4.21)$$

(4.4.22)

Os sistemas de equações (4.4.1)-(4.4.5) e (4.4.17)-(4.4.19) devem ser resolvidos simultaneamente.

O coeficiente  $D_{OH}$ , como em Gustafson e col<sup>(96)</sup>, é considerado

$$D_{OH} = 9,5 \cdot 10^{-8} T^{1/2} e^{(-4870/RT)} (-2 L + 0,13 C_{OH}^{0,55} + 0,58) \quad (4.4.23)$$

Os coeficientes  $D_L$  e  $D_c$  são assumidos constantes no interior do cavaco e iguais a  $4,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Para o modelo de desligificação, não são necessários estes valores e as equações (4.4.1), (4.4.2), (4.4.6), (4.4.7), (4.4.9), (4.4.10), (4.4.17) e (4.4.18) podem ser excluídas, reduzindo assim a ordem do modelo. Porém  $D_L$  e  $D_c$  foram incorporados prevendo a utilização da concentração do produto de degradação da lignina para o acompanhamento do cozimento. Um sensor da concentração da lignina no licor está em fase de desenvolvimento, como pode ser visto em Tikka e Virkola<sup>(102)</sup>.

A porosidade, quando não medida diretamente, pode ser estimada como  $\epsilon = (1540 - \rho)/1540$ .

#### 4.5 EXTENSÃO DO MODELO.

No item anterior, pelas equações de (4.4.17) a (4.4.19), o modelo representa um tanque de mistura perfeita.

Caso se considere um leito fixo, ainda que sem as dispersões axiais e radiais, tem-se um modelo distribuído ao longo do leito, em substituição às equações (4.4.17)-(4.4.19):

$$\frac{\partial C_L(z)}{\partial t} = - \frac{u_s}{\zeta} \frac{\partial C_L(z)}{\partial z} - \frac{a_p}{\zeta} D_L \left( \frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}} \quad (4.5.1)$$

$$\frac{\partial C_C(z)}{\partial t} = - \frac{u_s}{\zeta} \frac{\partial C_C(z)}{\partial z} - \frac{a_p}{\zeta} D_C \left( \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}} \quad (4.5.2)$$

$$\frac{\partial C_{OH}(z)}{\partial t} = - \frac{u_s}{\zeta} \frac{\partial C_{OH}(z)}{\partial z} - \frac{a_p}{\zeta} D_{OH} \left( \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}} \quad (4.5.3)$$

$$\frac{\partial T_L(z)}{\partial t} = - \frac{u_s}{\zeta} \frac{\partial T_L(z)}{\partial z} - \frac{a_p}{\zeta \rho_f C_{p_f}} [ h_f(T_L(z) - T_{cav}) ] \quad (4.5.4)$$

$$\frac{\partial T_{cav}}{\partial t} = \frac{a_p}{\rho_{cav} C_{p_{cav}}} [ h_f(T_L(z) - T_{cav}) ] \quad (4.5.5)$$

onde agora  $u_s$  é a velocidade do licor através do leito, e  $\zeta$  é a porosidade do leito,  $a_p$  é a área superficial específica dos cavacos.  $\rho_f$ ,  $C_{p_f}$ ,  $\rho_{cav}$ ,  $C_{p_{cav}}$  indicam respectivamente a massa específica e o calor específico do leito, e a massa específica e o calor específico do cavaco totalmente encharcado, considerados constantes por simplicidade.

Esta consideração das equações de (4.5.1) a (4.5.5) é citada apenas como uma extensão, e será novamente abordada na discussão do modelo.

## 5. MÉTODO DE RESOLUÇÃO NUMÉRICA

Os sistemas de equações apresentados no item anterior são resolvidas numericamente convertendo as equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias, para a integração posterior em tempo.

As equações do tipo :

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x} (D_k \frac{\partial C_k}{\partial x}) + \frac{\rho}{\varepsilon} R_k \quad \text{onde } k = L, C, OH \quad (5.1.1)$$

são convertidas, utilizando-se de colocação ortogonal, em seguintes aproximações polinomiais para  $\frac{\partial C_k}{\partial x}$  :

$$\frac{dC_k^j}{dt} = \frac{1}{\varepsilon X_{cav}^2} [( \sum_{i=1}^{n+1} A^{ji} D_k^i ) ( \sum_{i=1}^{n+1} A^{ji} C_k^i ) + D_k^j ( \sum_{i=1}^{n+1} B^{ji} C_k^i )] + \frac{\rho}{\varepsilon} R_k^j \quad (5.1.2)$$

onde  $k = L, C, OH$ ; e  $j = 1, 2, \dots, n$  representa  $n$  pontos interiores de colocação ortogonal. A matriz  $A$  representa a matriz de coeficientes de colocação ortogonal para a primeira derivada, e  $B$  representa a matriz de coeficientes para a segunda derivada.

Analogamente, as equações do tipo :

$$D_k \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=X_{cav}} = K_k (C_{k,\ell} - C_k) \quad (5.1.3)$$

são convertidas para :

$$\sum_{i=1}^{n+1} A^{n+1,i} C_k^i = \frac{k_x X_{cav}}{D_k^{n+1}} (C_{k,\ell} - C_k^{n+1}) \quad (5.1.4)$$

e as equações do tipo :

$$\frac{dC}{dt}_{k,\ell} = \frac{Q_e C_{k,e}}{V_L} - \frac{Q_s C_{k,\ell}}{V_L} - \frac{V_c \epsilon D_k}{V_L X_{cav}^2} \left( \frac{\partial C}{\partial x}_k \right) \Big|_{x=X_{cav}} \quad (5.1.5)$$

são convertidas para :

$$\frac{dC}{dt}_{k,\ell} = \frac{Q_e C_{k,e}}{V_L} - \frac{Q_s C_{k,\ell}}{V_L} - \frac{V_c \epsilon D_k}{V_L X_{cav}^2} \left( \sum_{i=1}^{n+1} A^{n+1,i} C_k^i \right) \quad (5.1.6)$$

As condições de contorno  $\frac{\partial C}{\partial x}_k = 0$  em  $x = 0$  já estão incorporadas na determinação de coeficientes de colocação ortogonal simétrica<sup>(103)</sup>.

Adicionalmente, temos em cada ponto  $j$  de colocação ortogonal,

$$\frac{dL^j}{dt} = - R_L^j \quad (5.1.7)$$

$$\frac{dC^j}{dt} = - R_C^j \quad (5.1.8)$$

com  $j = 1, 2, \dots, n+1$

O número de colocações interiores a cavaco foi escolhido 4, perfazendo  $n+1=5$ .

Portanto, com o conjunto de equações,  $\frac{dC_k^j}{dt}$  (com  $k=L, C, OH$  ;  $j = 1, 2, 3, 4$ ) ,  $\frac{dC_{k,l}}{dt}$  (com  $k=L, C, OH$  ;  $l = 1, 2, 3, 4, 5$ ), tem-se 25 equações diferenciais ordinárias e adicionalmente  $C_k^n$  pode ser determinado de modo a obedecer as restrições (5.1.4), i.e., para  $n+1 = 5$ ,

$$C_k^{n+1} = C N_{Bk} C_{k,l} - \sum_{i=1}^n A^{n+1,i} C_k^i + (N_{Bk} + A^{n+1,n+1}) \quad (5.1.9)$$

onde o número de Biot da massa  $N_{Bk} = \frac{k' X_{cav}}{D_k^{n+1}}$  para  $k=L, C, OH$ .

Assim, as 25 equações diferenciais formam um sistema de equações do tipo

$$\frac{dy}{dt} = f(y) \text{ com } y(t=0) = y^0 \quad (5.1.10)$$

onde  $y, f(y)$  são vetores de 25 variáveis.

Na integração deste sistema pelo método de Runge-Kutta Semi-Implicito<sup>(106)</sup>, considera-se o seu Jacobiano

$$J^{ij} = \left( \frac{\partial f_i}{\partial y_j} \right) \Big|_{y^n} \quad (5.1.11)$$

e a solução  $y^{n+1}$ , da integração de  $t^n$  a  $t^n + \delta$ , é:

$$k_1 = \delta (I - \delta a J)^{-1} f(y^n) \quad (5.1.12)$$

$$k_2 = \delta (I - \delta a J)^{-1} f(y^n + b_2 k_1) \quad (5.1.13)$$

$$k_3 = (I - \delta a J)^{-1} (b_{31} k_1 + b_{32} k_2) \quad (5.1.14)$$

$$y^{n+1} = y^n + R_1 k_1 + R_2 k_2 + k_3 \quad (5.1.15)$$

$$\text{onde } a = 0,43586659$$

$$b_2 = 0,75$$

$$b_{31} = -(8a^2 - 2a + 1) / (8a)$$

$$b_{32} = 2(6a^2 - 6a + 1) / (9a)$$

$$R_1 = 11/27 - b_{31}$$

$$R_2 = 16/27 - b_{32}$$

O ajuste de passo de integração é feita através da comparação de integração a um passo inteiro com a integração a dois meio-passos. Se o erro relativo,

$$q = \max_i \left| \frac{y_{(\delta/2)}^{n+1} - y_{(\delta)}^{n+1}}{\epsilon} \right| \quad (5.1.16)$$

for maior que 1, a integração é repetida substituindo  $\delta$  anterior por  $\delta/2$ . A tolerância  $\epsilon_i$  é previamente estabelecida.

Se o erro relativo for menor ou igual a 1, o resultado é aceito e calculado, e a solução é refinada para precisão de 4<sub>o</sub> ordem através de

$$y^{n+1} = (8y_{(\delta/2)}^{n+1} - y_{(\delta)}^{n+1}) / 7 \quad (5.1.17)$$

E o novo passo de integração é calculado como

$$\delta = \min_i [ (4q)^{-1/4}; 3 ]$$

Os métodos de colocação ortogonal são descritos em detalhes por Finlayson<sup>(103)</sup>, e Villadsen e Michelsen<sup>(104)</sup>. O método de Runge-Kutta Semi-Implícito é descrito por Finlayson<sup>(103)</sup>, Caillaud e Padmanabhan<sup>(105)</sup>, e Michelsen<sup>(106)</sup>.

Num computador Cyber 720, o total da memória requerida para a compilação do programa é de 46100 B. O tempo de compilação é de 17,737 CP-seconds. O tempo médio de execução é de 81,504 CP-seconds para um cozimento de 120 min.

6. APLICAÇÃO DO MODELO AO DADOS DE HARTLER PARA PINUS E ANALISE DE SENSIBILIDADE.

Utilizando-se o presente modelo, ordenado novamente na tabela IX, repetiu-se a simulação realizada por Gustafson e col (96) para pinus e comparou-se com os resultados experimentais de Hartler, citado por Gustafson e col (96). Devido a erro de impressão no trabalho de Gustafson e col, e por ser a taxa do consumo do álcali decorrente de dedução gráfica, esta taxa foi novamente calculada. Portanto, para as figuras 28, 29 e 30 utilizou-se a seguinte equação cinética para o consumo de álcali :

$$R_{OH} = \frac{dC_{OH}}{dt} = 0,8676 \cdot 10^{-2} R_L + 2.794 \cdot 10^{-2} R_C$$

A tabela X mostra os dados utilizados e as figuras 28, 29, 30 ilustram os resultados. Nota-se que devido às equações da cinética utilizadas, existe uma boa correspondência para a lignina e o álcali, porém ocorre um leve desvio para os carboidratos.

Ressalta-se que nesta fase do trabalho não se preocupou em validação do modelo para o pinus. Este capítulo pretende mostrar o comportamento do modelo e a análise da sensibilidade deste modelo perante as diferentes características do cozimento. A validação e a aplicação do modelo será realizada para eucalipto no próximo capítulo.

TABELA IX. SISTEMA DE EQUAÇÕES, EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS, CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO, E EQUAÇÕES DE CINÉTICA PARA PINUS.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x} (D_L \frac{\partial C_L}{\partial x}) + \frac{\rho}{\varepsilon} R_L$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x} (D_C \frac{\partial C_C}{\partial x}) + \frac{\rho}{\varepsilon} R_C$$

$$\frac{\partial C_{OH}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x} (D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x}) - \frac{\rho}{\varepsilon} R_{OH}$$

$$\frac{dL}{dt} = -R_L$$

$$\frac{dC}{dt} = -R_C$$

$$x = 0 : \quad \frac{\partial C_L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_C}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} = 0,$$

$$x = X_{cav} : \quad D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} = K_L (C_{L,\ell} - C_L)$$

$$D_C \frac{\partial C_C}{\partial x} = K_C (C_{C,\ell} - C_C)$$

$$D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} = K_{OH} (C_{OH,\ell} - C_{OH})$$

$$t = 0 : \quad C_L = C_L^0, \quad C_C = C_C^0, \quad C_{OH} = C_{OH}^0$$

$$t = 0 : \quad L = L^0, \quad C = C^0$$

$$\frac{dC_{L,\ell}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{L,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{L,\ell} - \frac{V_c \varepsilon D_L}{V_L X_{cav}} \left( \frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}}$$

$$\frac{dC_{C,\ell}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{C,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{C,\ell} - \frac{V_c \varepsilon D_C}{V_L X_{cav}} \left( \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}}$$

$$\frac{dC_{OH,\ell}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{OH,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{OH,\ell} - \frac{V_c \varepsilon D_{OH}}{V_L X_{cav}} \left( \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} \right) \Big|_{x=X_{cav}}$$

$$Q_e = Q_s = C_{e,\ell} = C_{L,\ell} = 0$$

$$t = 0 : \quad C_{L,\ell} = C_L^0; \quad C_{C,\ell} = C_C^0; \quad C_{OH,\ell} = C_{OH}^0$$

$$D_{OH} = 9,5 \cdot 10^{-9} T^{1/2} e^{(-4870/RT)} (-2 L + 0,13 C_{OH}^{0,55} + 0,58)$$

TABELA IX. SISTEMA DE EQUAÇÕES, EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS, CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO, E EQUAÇÕES DE CINÉTICA PARA PINUS. (continuação)

cinética do álcali ( $R_{OH}$ ) :

$$R_{OH} = - \frac{dC}{dt}_{OH} = 1,81 \cdot 10^{-2} R_L - 4,78 \cdot 10^{-2} R_C$$

cinética da lignina ( $R_L$ ) e do carbohidrato ( $R_C$ ) :

- período inicial, até o teor de lignina de 22 %

$$R_L = - \frac{dL}{dt} = \frac{36,2}{60} T^{1/2} e^{(4807,69/T)} L$$

$$R_C = - \frac{dC}{dt} = 2,53 C_{OH}^{0,11} R_L$$

- período principal, de teor de lignina de 22 % até 1,1 ~ 2,5 %

$$R_L = - \frac{dL}{dt} = \frac{1}{60} [e^{(35,19-17200/T)} C_{OH} + e^{(29,23-14400/T)} C_{OH} C_S^{0,4}] L$$

$$R_C = - \frac{dC}{dt} = 0,47 R_L$$

- período residual, ao teor de lignina abaixo de 1,1 ~ 2,5 %

$$R_L = - \frac{dL}{dt} = \frac{1}{60} e^{(19,64-10804/T)} C_{OH}^{0,7} L$$

$$R_C = - \frac{dC}{dt} = 2,19 R_L$$

TABELA X. DADOS UTILIZADOS PARA A SIMULAÇÃO DO COZIMENTO DE PINUS

---

CARACTERÍSTICAS DO CAVACO

Tipo de madeira	:	PINUS	
Teor de carboidratos	:	,677	(Kg/Kg madeira)
Teor de lignina	:	,273	(Kg/Kg madeira)
Massa específica	:	600,0	(Kg/m <sup>3</sup> )
Semi-espessura	:	,0015	(m)
Porosidade	:	,5	(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
Volume total	:	56,0	(m <sup>3</sup> )

CARACTERÍSTICAS DO LICOR DE POLPAÇÃO

Concentração inicial de álcali efetivo	:	1,562	(mol NaOH/l)
Concentração inicial de sulfetos	:	,3975	(mol NaOH/l)
Concentração inicial de produtos de degradação			
de carboidratos	:	0,0	(Kg/m <sup>3</sup> )
de lignina	:	0,0	(Kg/m <sup>3</sup> )
Volume total de licor de polpação	:	112,0	(m <sup>3</sup> )

CARACTERÍSTICAS DO DIGESTOR

(se considerado reator de mistura perfeita  
com entrada e saída de licor)

Concentração de entrada de produtos de degradação		
de carboidratos:	0,0	(Kg/m <sup>3</sup> )
de lignina	: 0,0	(Kg/m <sup>3</sup> )
Concentração de entrada do álcali efetivo	:	0,0 (mol NaOH/l)
Vazão de licor de entrada	:	0,0 (m <sup>3</sup> /s)
Vazão de licor de saída	:	0,0 (m <sup>3</sup> /s)

CARACTERÍSTICAS DE TRANSPORTE

Número de Biot para :

Produto de degradação de carboidratos	:	100,0
Produto de degradação de lignina	:	100,0
álcali efetivo	:	100,0

CARACTERÍSTICAS DE POLPAÇÃO

Temperatura inicial do licor	:	333,0	(K)
Tempo total de polpação	:	14400,0	(s)
Taxa de aumento de temperatura	:	,0152778	(K/s)
Temperatura ao atingir o patamar	:	443,0	(K)

CONTROLE DE INTEGRAÇÃO

Passo inicial de integração	:	10,0	(s)
Intervalo mínimo de impressão	:	600,0	(s)

---

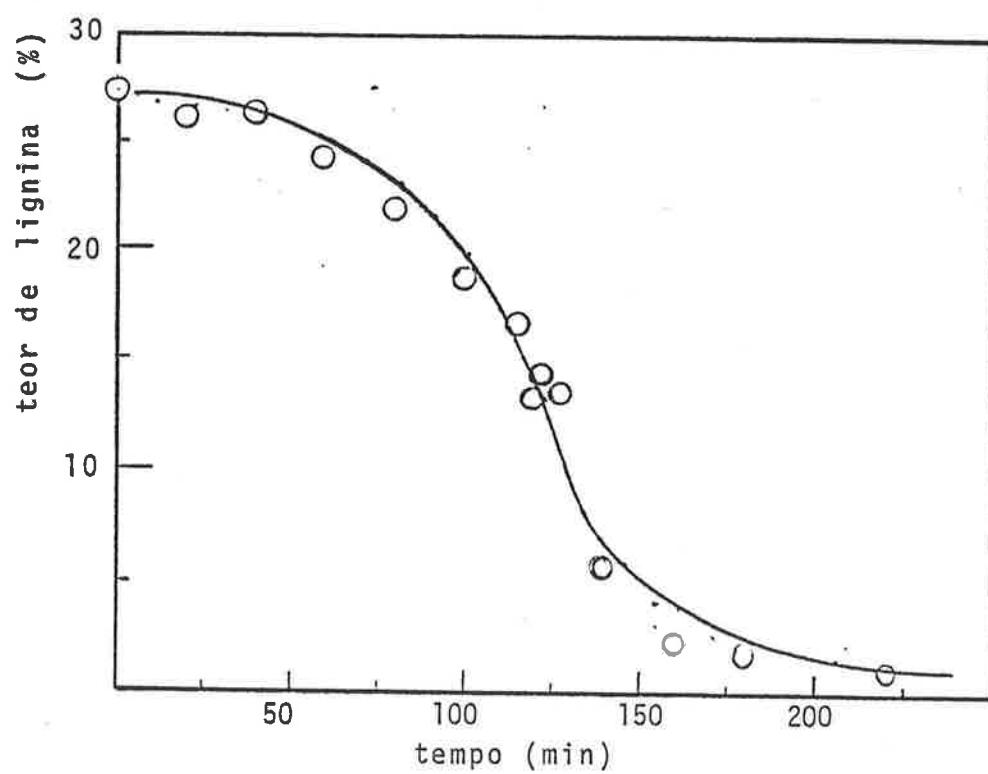


FIGURA 28. Simulação da evolução do teor de lignina durante o cozimento de pinus.

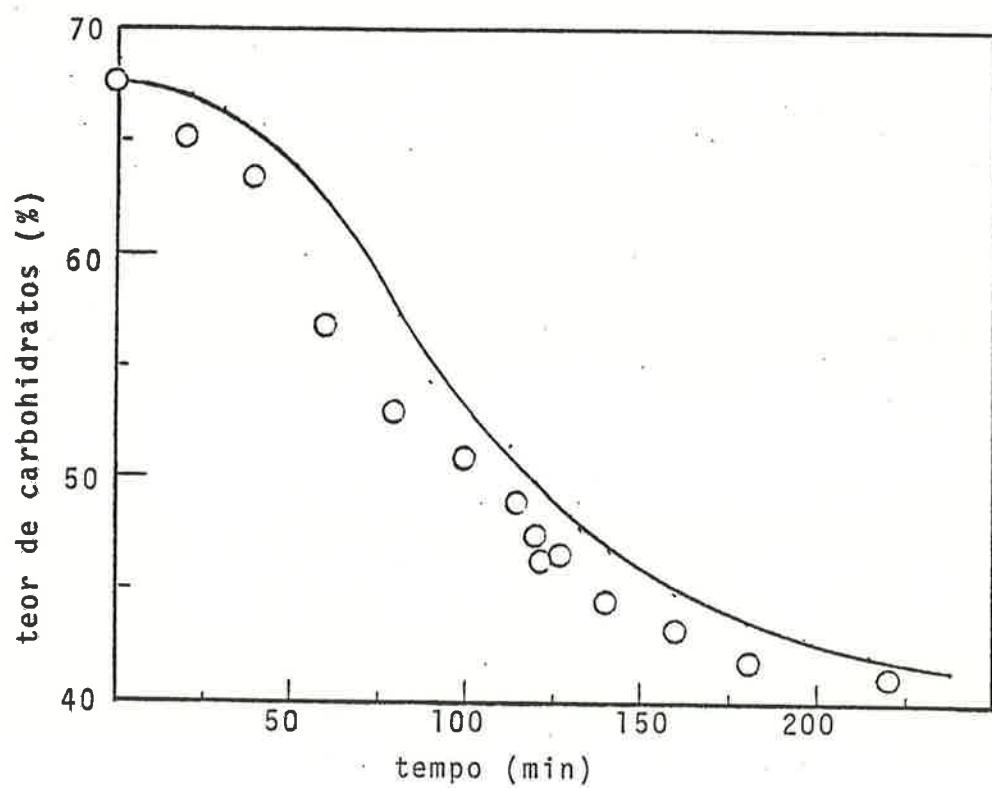


FIGURA 29. Simulação da evolução do teor carboidratos durante o cozimento de pinus.

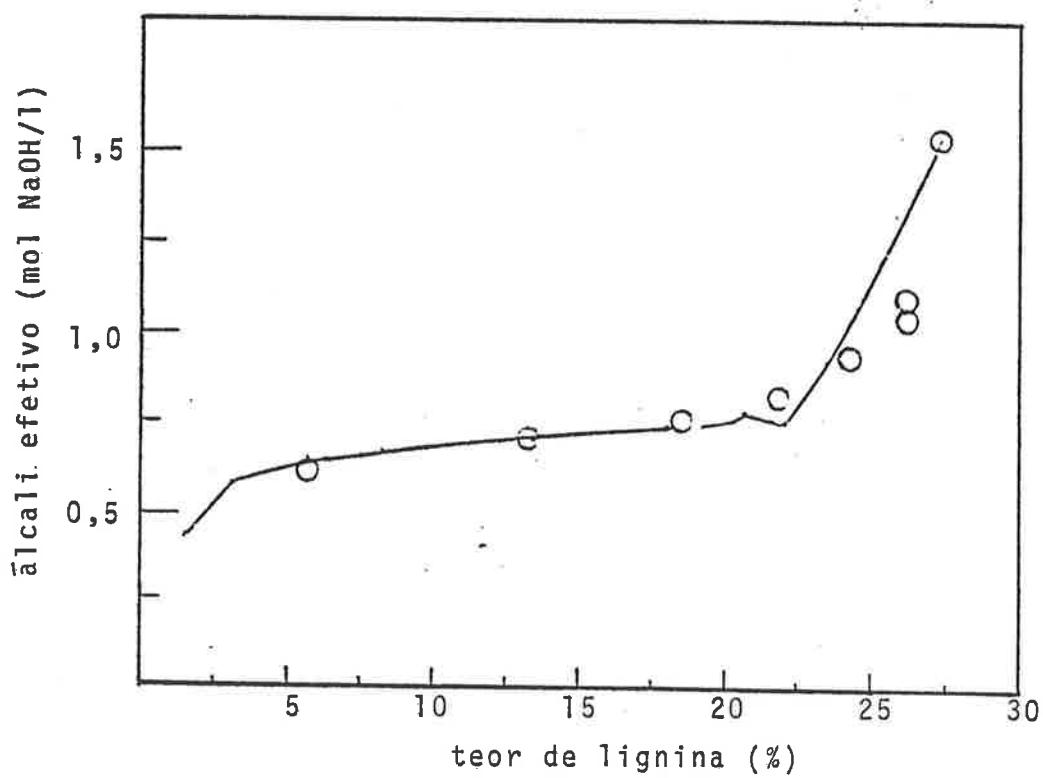


FIGURA 30. Simulação da relação álcali efetivo versus teor de lignina durante o cozimento de pinus.

A partir de um caso base, conforme a Tabela XI e a figura 31, analisa-se a seguir a sensibilidade do modelo perante a variação dos vários parâmetros e variáveis do processo de polpação Kraft.

Realizou-se neste capítulo a análise do comportamento do modelo para o caso de o pinus. Isto porque, dispunha-se de dados cinéticos e experimentais para esse tipo de madeira. Além disso, é conveniente que essa análise seja feita com uma madeira que não é tipicamente nacional, para evitar extrapolações indevidas, uma vez que as condições de operação variam da fábrica para a fábrica. O objetivo desta análise de sensibilidade é a de conhecer o comportamento do modelo frente às variações dos dados de entrada.

A velocidade de recirculação do licor no digestor, quando muito baixo, pode afetar o cozimento. Porém, nas faixas usuais de operação do digestor, a velocidade não influencia na troca de massa entre o cavaco e o licor. Aqui adianta-se apenas que na velocidade usual, o número de Biot é sempre maior que 30, e conforme a figura 32, não afeta o cozimento. Isto não significa, porém, que o atraso do aquecimento entre o topo e a peneira devido à velocidade não influencie a evolução do cozimento, conforme ver-se-á adiante.

A influência da porosidade da madeira, se considermos que a difusividade independe da porosidade, também será pequena, conforme mostra a figura 33. Porém a difusividade e a massa específica da madeira são diferentes para madeiras de porosidades diferentes.

Conforme a figura 34, a influência da massa específica é notável. Deve-se levar em conta que a diferença de 1 % de teor de lignina final entre duas pastas celulósicas incorre em diferenças de 1,5 a 2,0 % no rendimento total (% de kg de pasta não depurada / kg de madeira) e por outro lado, em diferenças significativas do consumo de reagentes no branqueamento.

A figura 35 ilustra a variação que ocorreria no cozimento em relação à variação do teor de lignina da madeira. Esta figura pretende ilustrar as diferenças das madeiras devido ao histórico de crescimento. As diferenças do teor de lignina devido às diferentes espécies de madeira implicam em diferentes expressões cinéticas a serem utilizadas.

A figura 36 ilustra a influência da espessura dos cavacos na evolução do cozimento.

A figura 37 ilustra a evolução do cozimento mediante a mudança da condição inicial da concentração do álcali efetivo, e a figura 38 mostra a variação pequena, porém significativa, do cozimento mediante a variação da

concentração dos sulfetos.

Em condições de carga pré-programados, por falha operacional poderia o volume total dos cavacos ou do licor ser diferente do préprogramado. As figuras 39 e 40 ilustram estes casos.

Finalmente, as figuras 41 e 42 mostram as diferenças do cozimento mediante a temperatura inicial diferentes e mediante as taxas do aquecimento diferentes.

Ilustrou-se assim no presente trabalho as influências das várias variáveis e parâmetros do processo sobre o modelo. Estas variáveis são interdependentes. Por exemplo, a massa específica influencia a evolução da degradação da lignina e carboidrato, que afeta o consumo do álcali, cuja concentração por sua vez afeta a taxa das degradações.

O número de variáveis e a interdependência entre elas mostram porque um modelo simplificado ou homogêneo não consegue representar a maioria dos casos aqui expostos. Por outro lado, a complexidade do modelo matemático requer um cálculo numérico através de computadores.

TABELA XI. DADOS PARA A ANALISE DE SENSIBILIDADE

Variável ou Parâmetro		Caso Base	Varia- ção	(%)	Figura
Teor de carbohidratos	(Kg/Kgmad)	0,677			31
			0,6497	-4,0	35
			0,7043	+4,0	35
Teor de lignina	(Kg/Kgmad)	0,273			31
			0,3003	+10,0	35
			0,2457	-10,0	35
Massa específica	(Kg/m <sup>3</sup> )	500,0			31
			600,0	+20,0	34
			400,0	-20,0	34
Semi- espessura	(m)	0,0015			31
			0,002	+33,3	36
			0,001	-33,3	36
Porosidade	(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	0,5			31
			0,6	+20,0	33
			0,4	-20,0	33
Volume total de cavacos	(m <sup>3</sup> )	56,0			31
			74,66	+33,3	39
			64,0	+14,3	39
Concentração inicial de álcali efetivo	(mol/l)	1,5			31
			1,65	+10,0	37
			1,35	-10,0	37
Concentração inicial de sulfetos	(mol/l)	0,25			31
			0,30	+20,0	38
			0,20	-20,0	38
Volume total de licor	(m <sup>3</sup> )	112,0			31
			125,0	+11,6	40
			100,0	-10,7	40
No de Biot para álcali efetivo	(-)	100,0			31
			> 30,0		32
			10,0		32
Temperatura inicial do licor	(K)	343,0			31
			353,0	+2,9	41
			333,0	-2,9	41
Tempo total de polpação	(s)	7200,0			31
Taxa de aquecimento	(K/s)	0,03			31
			0,035	+1,6	42
			0,025	-1,6	42

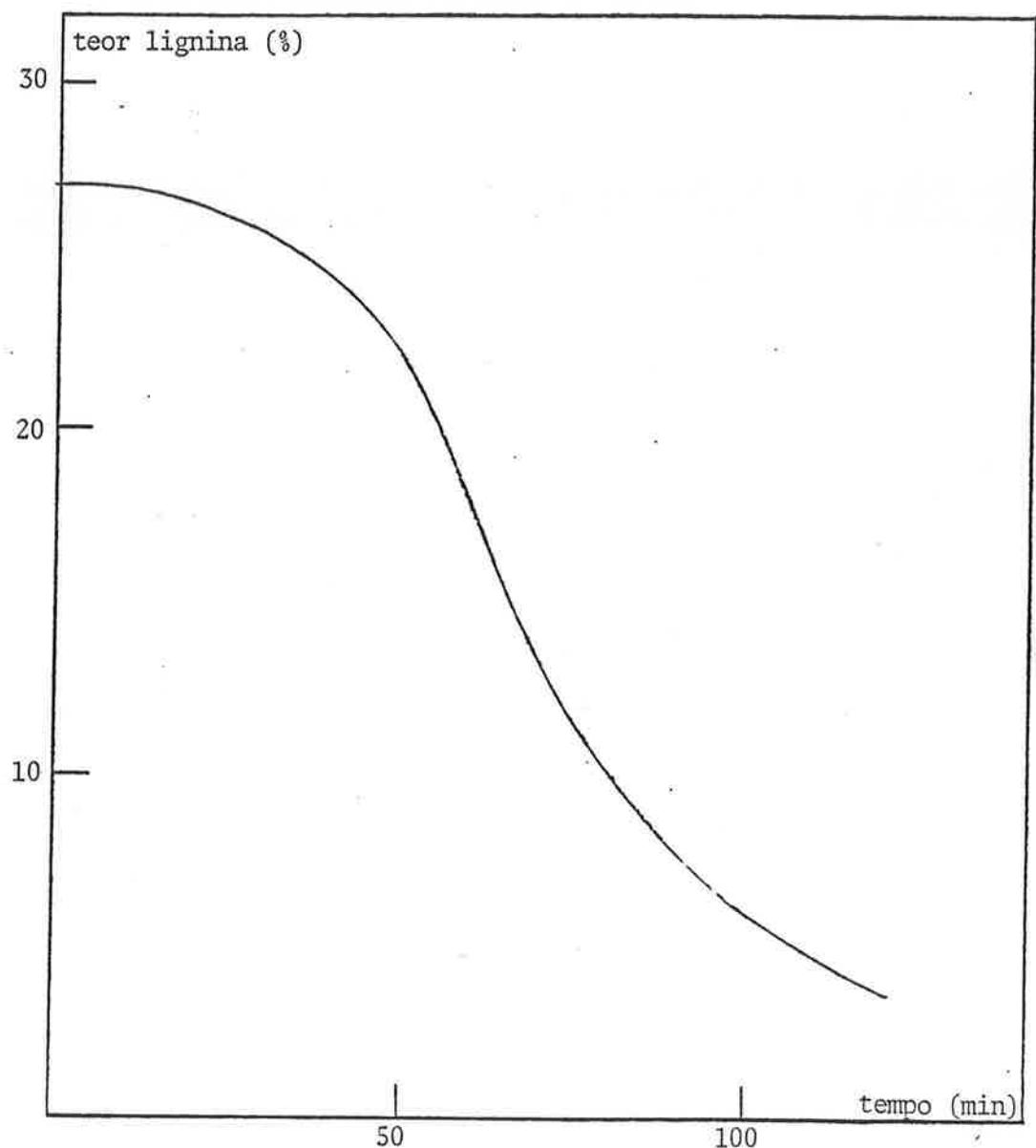


FIGURA 31. Caso base para a análise de sensibilidade.

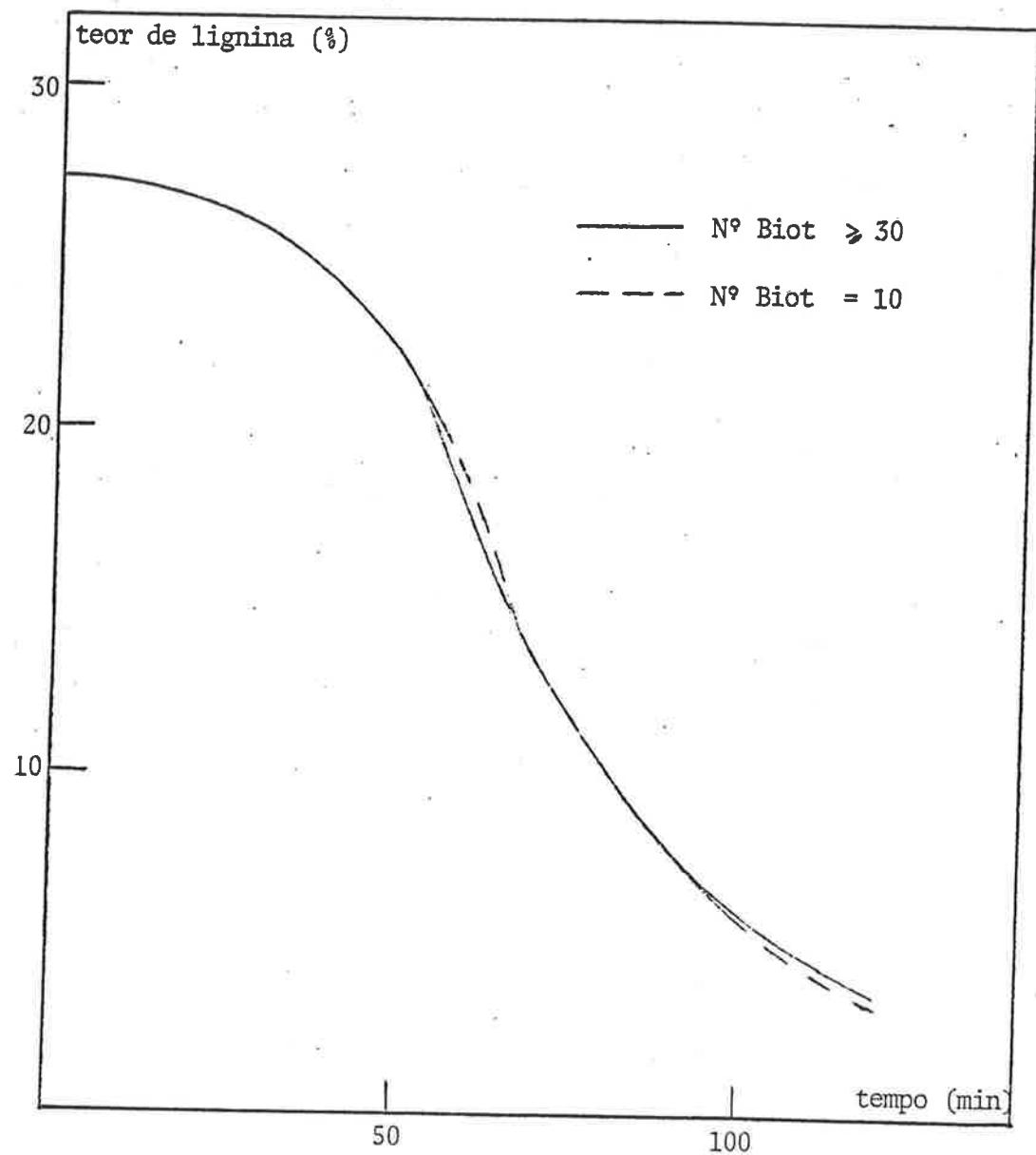


FIGURA 32. Variação do número do Biot do álcali efetivo.

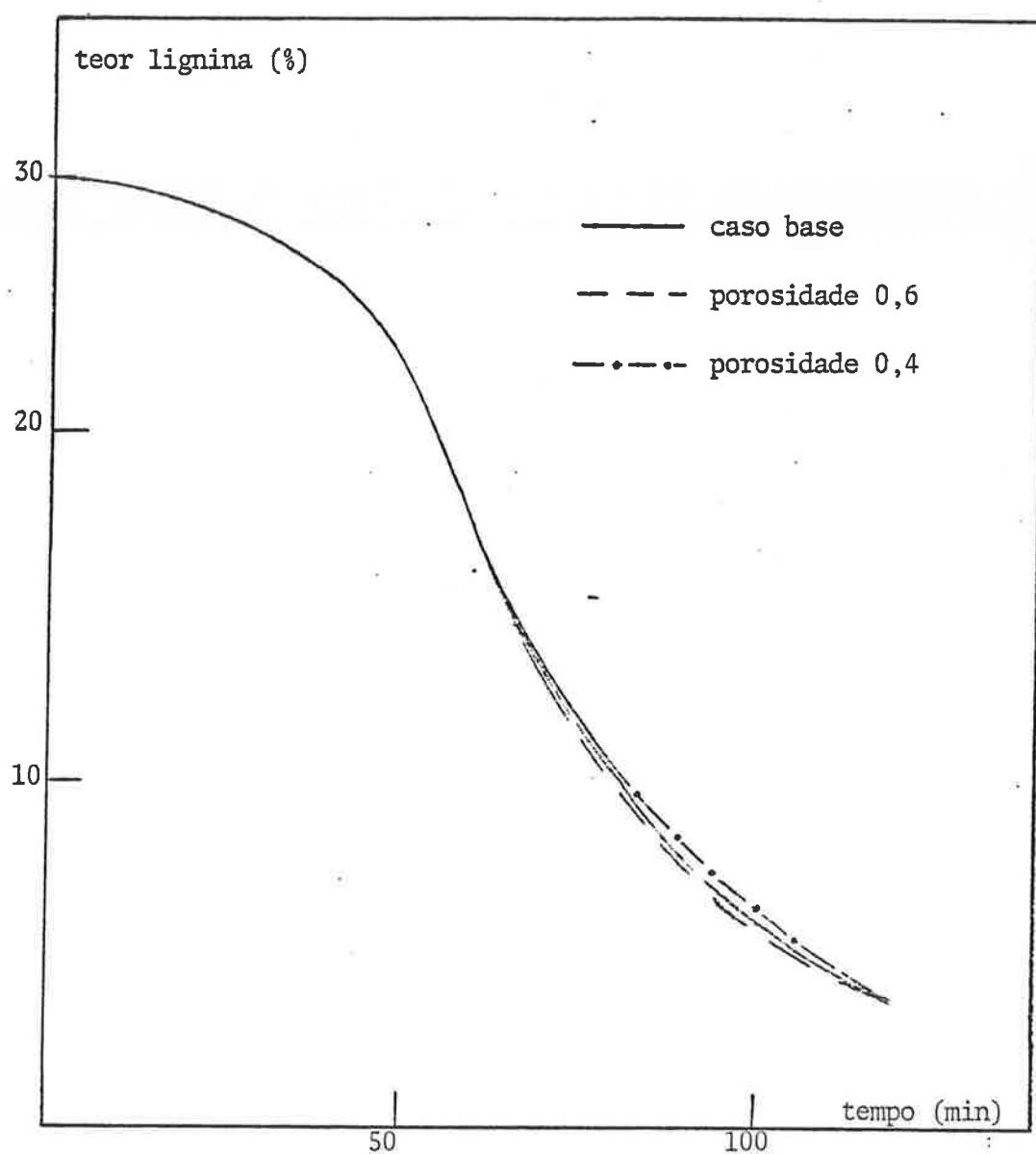


FIGURA 33. Variação da porosidade dos cavacos.

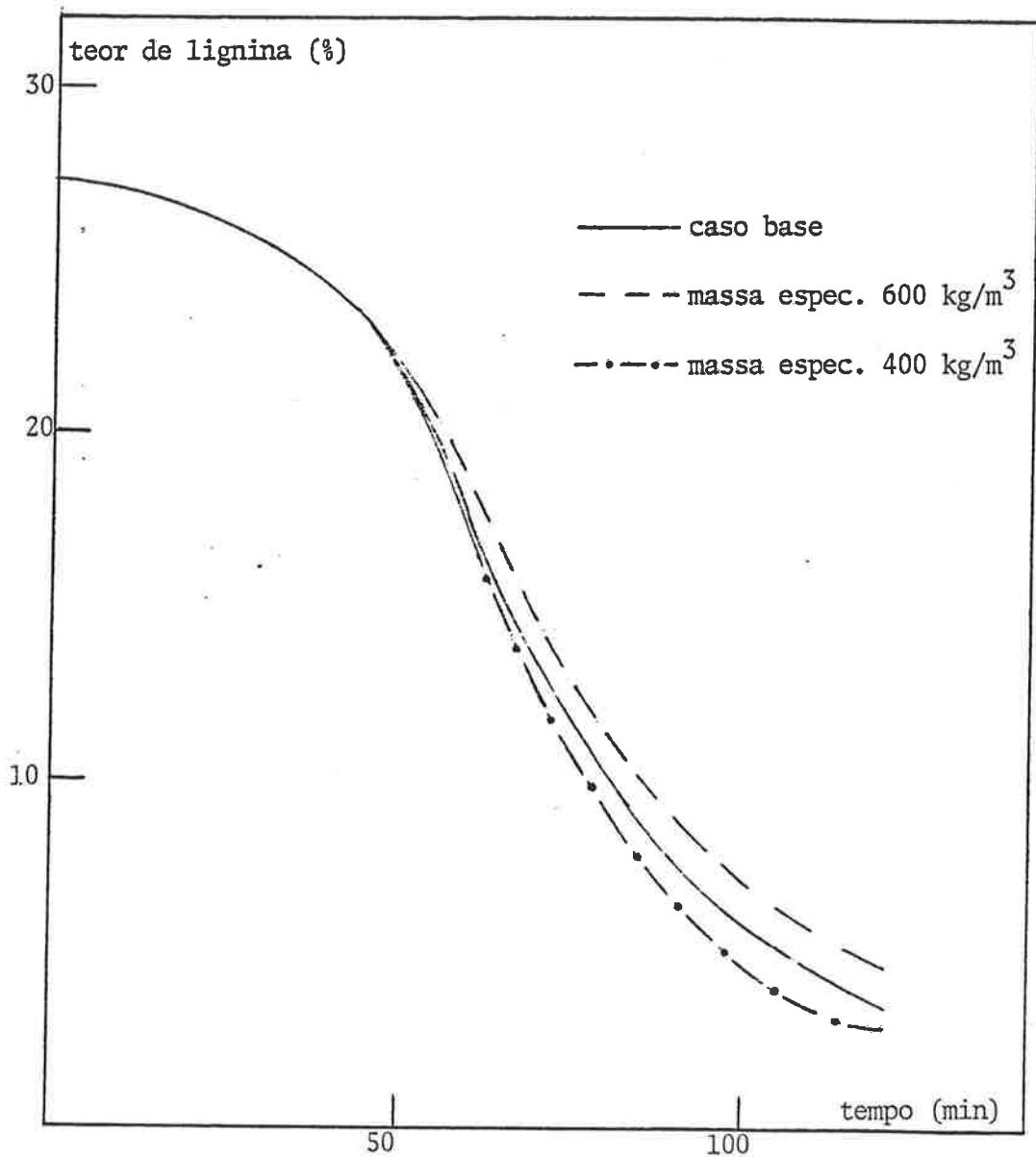


FIGURA 34. Variação da massa específica (densidade básica) dos cavacos.

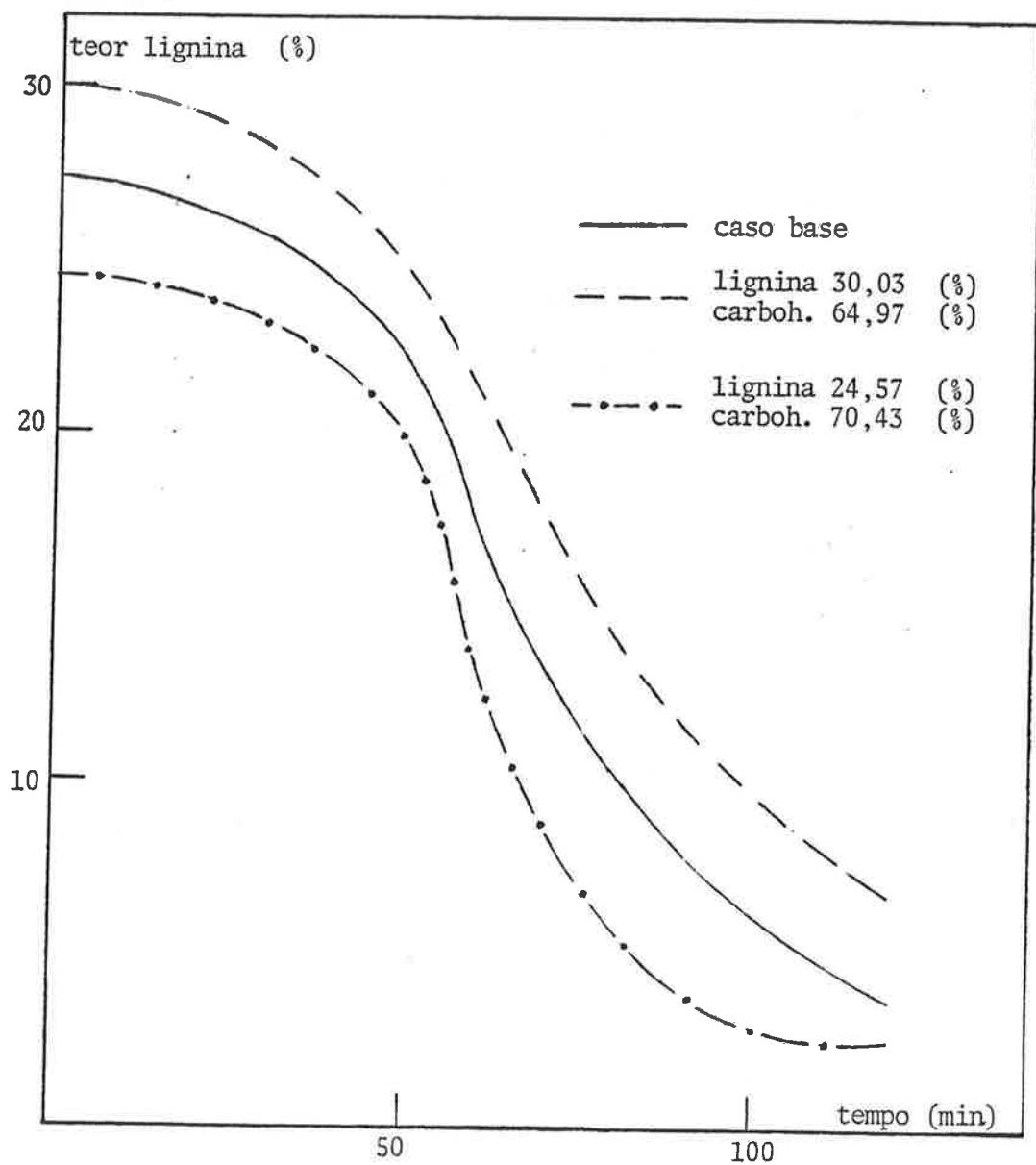


FIGURA 35. Variação dos teores iniciais da lignina e dos carboidratos.

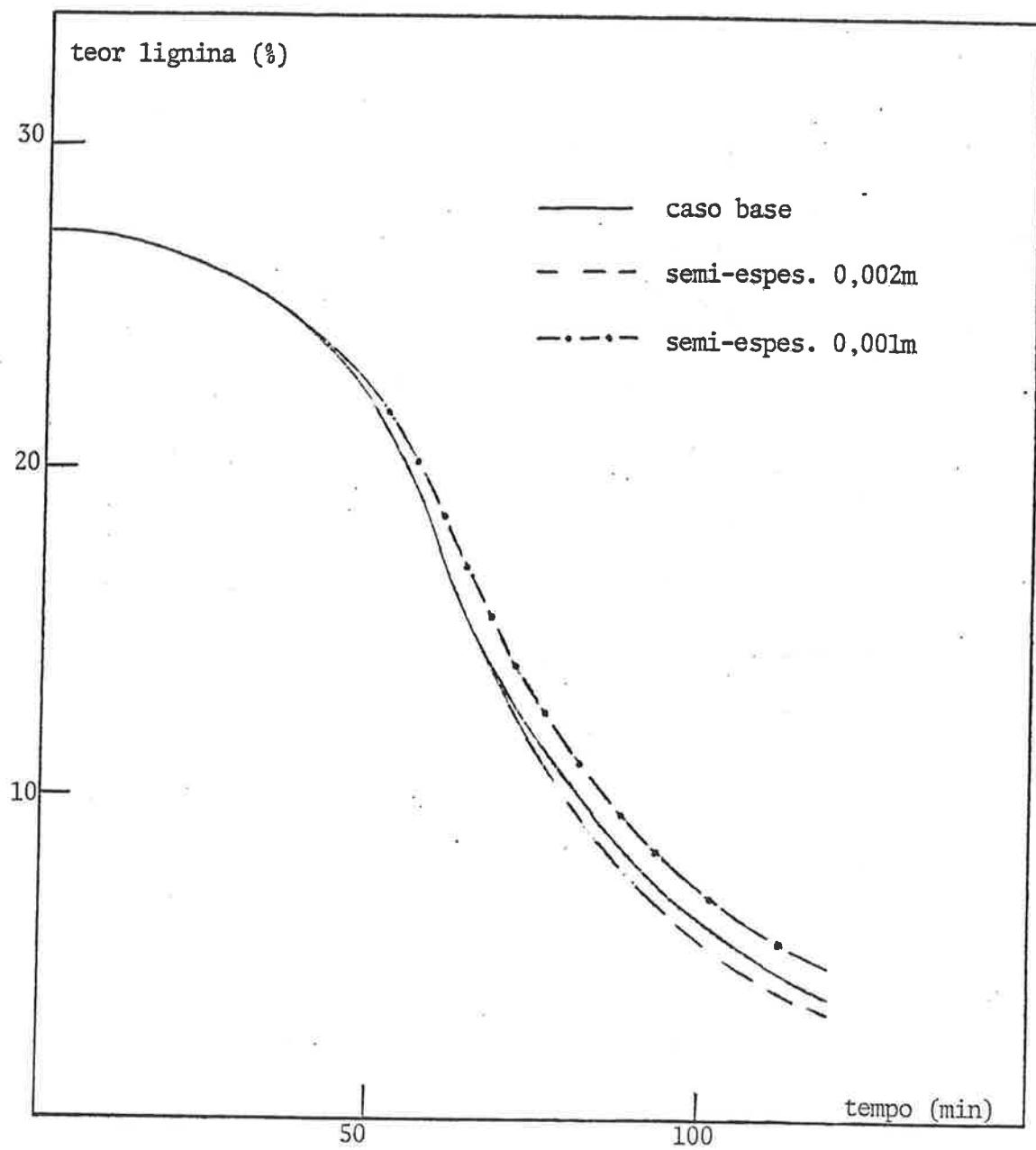


FIGURA 36. Variação da espessura do cavaco.

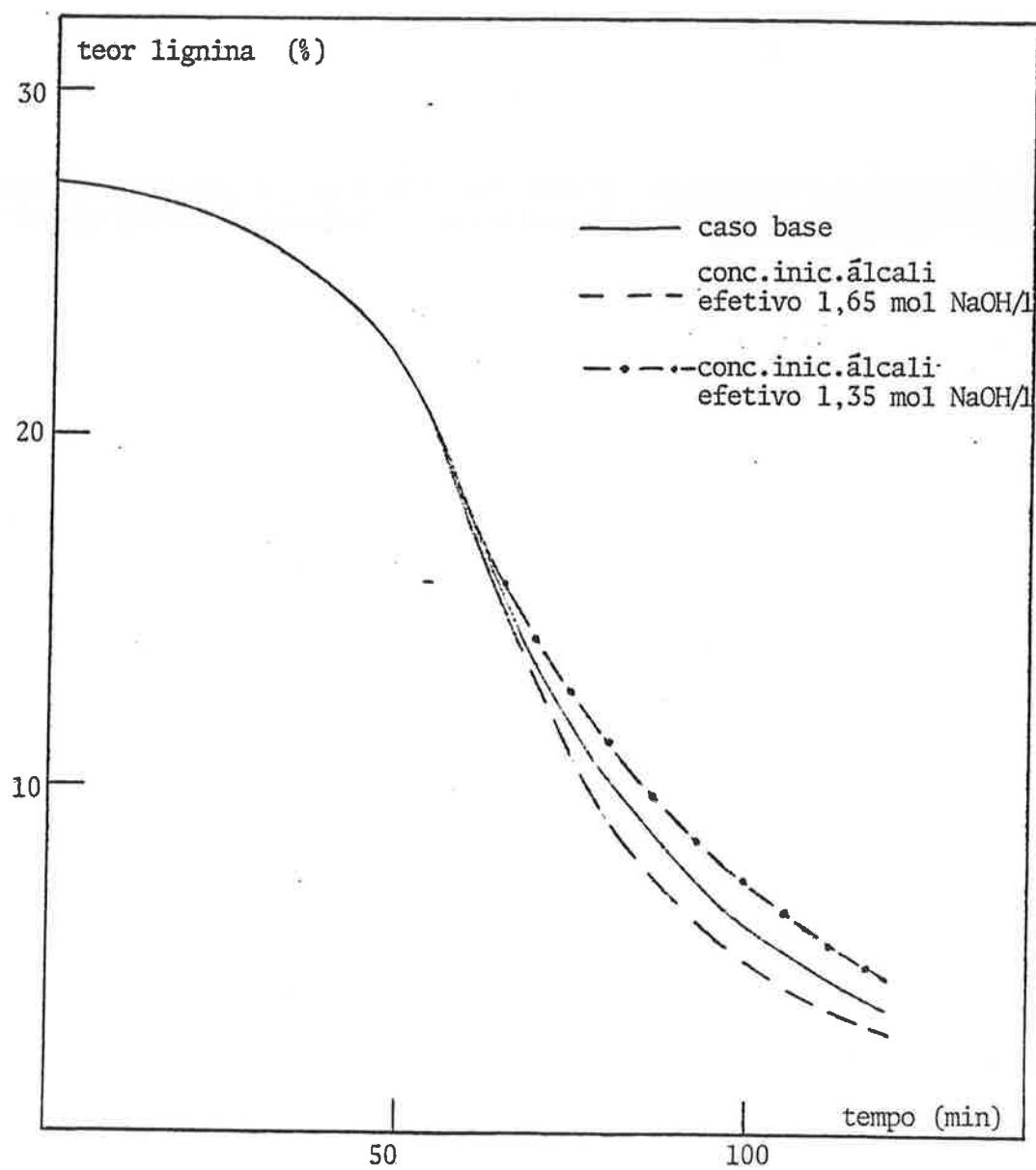


FIGURA 37. Variação do álcali efetivo inicial.

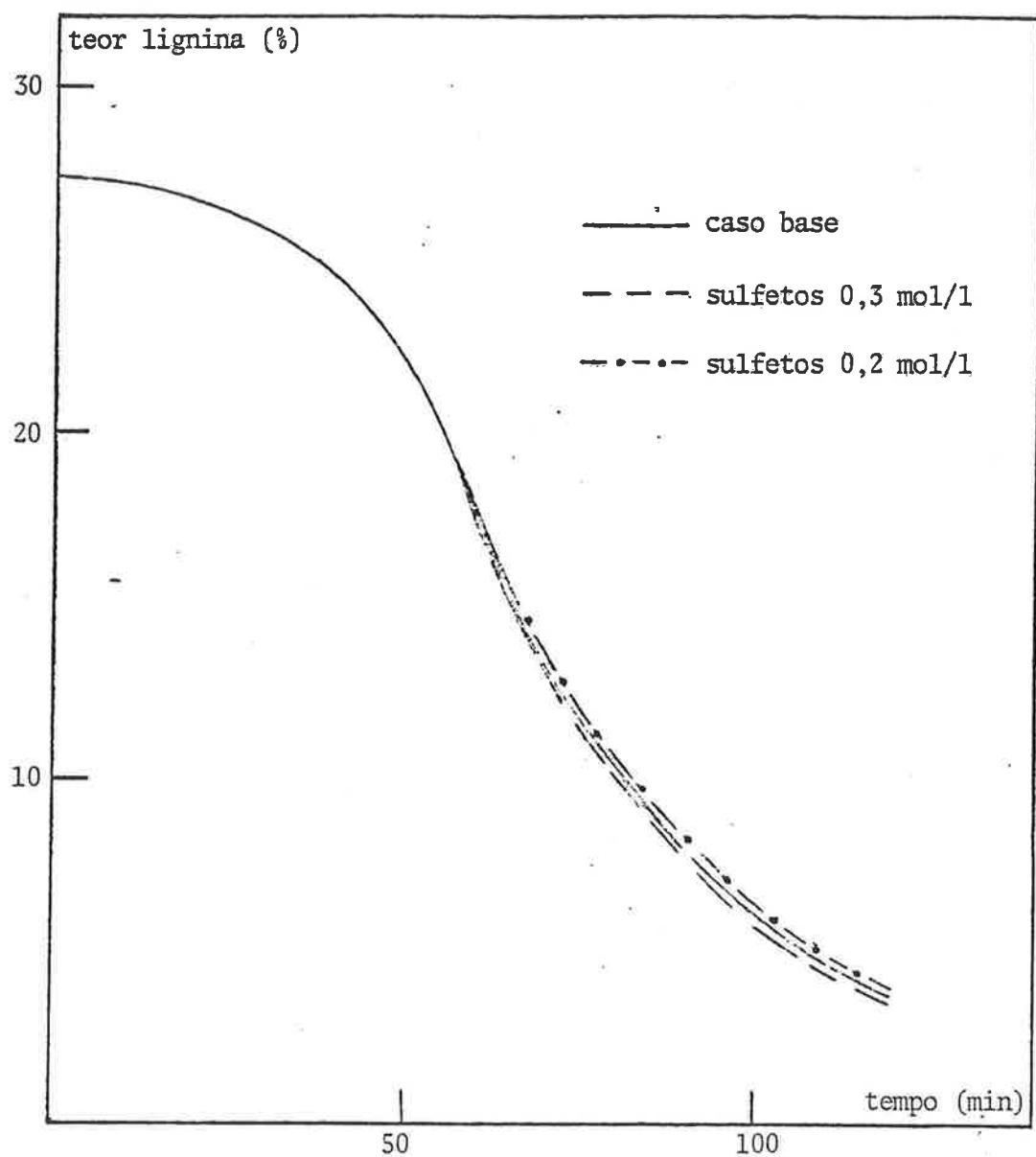


FIGURA 38 . Variação dos sulfetos iniciais.

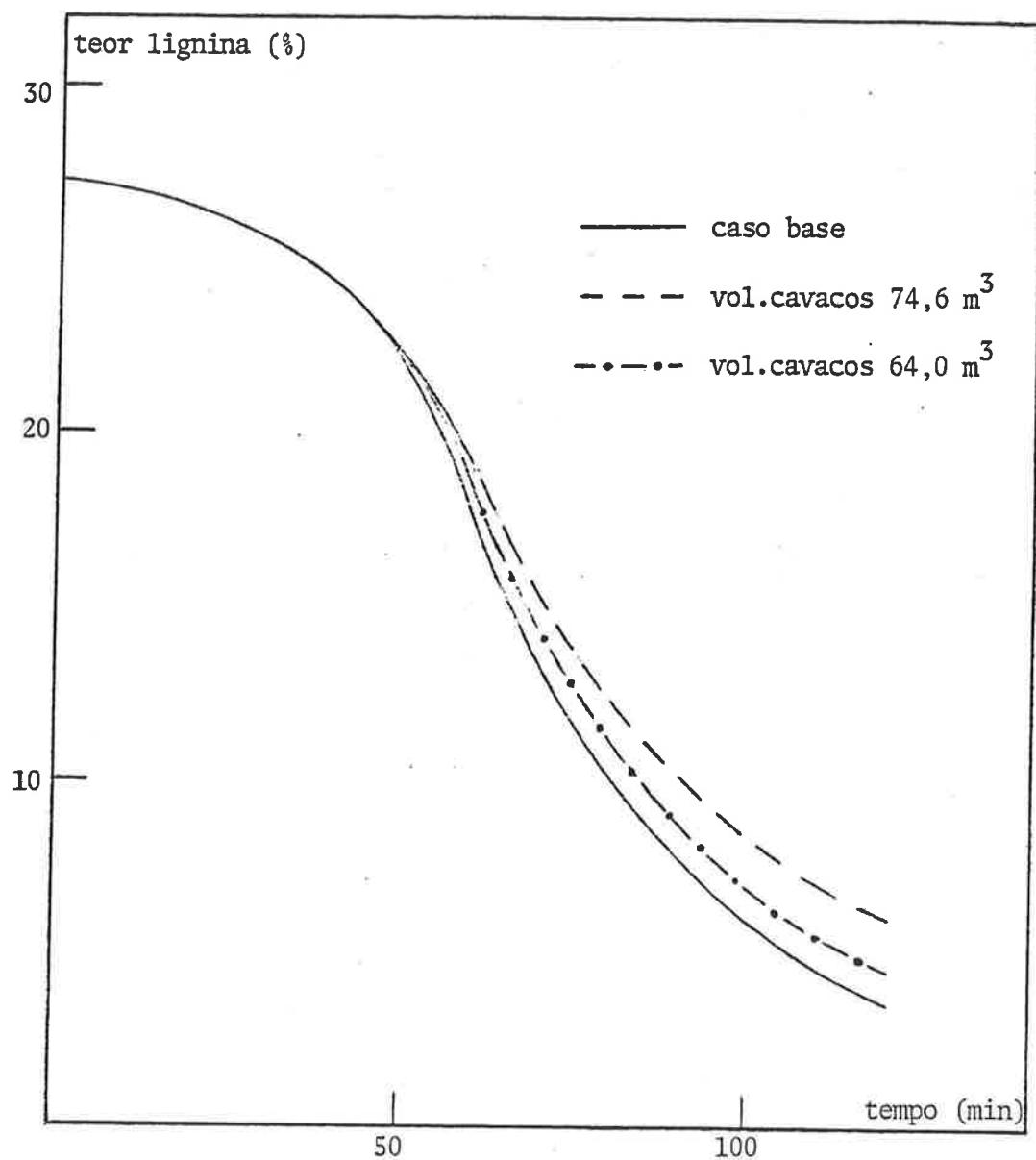


FIGURA 39. Variação do volume total dos cavacos.

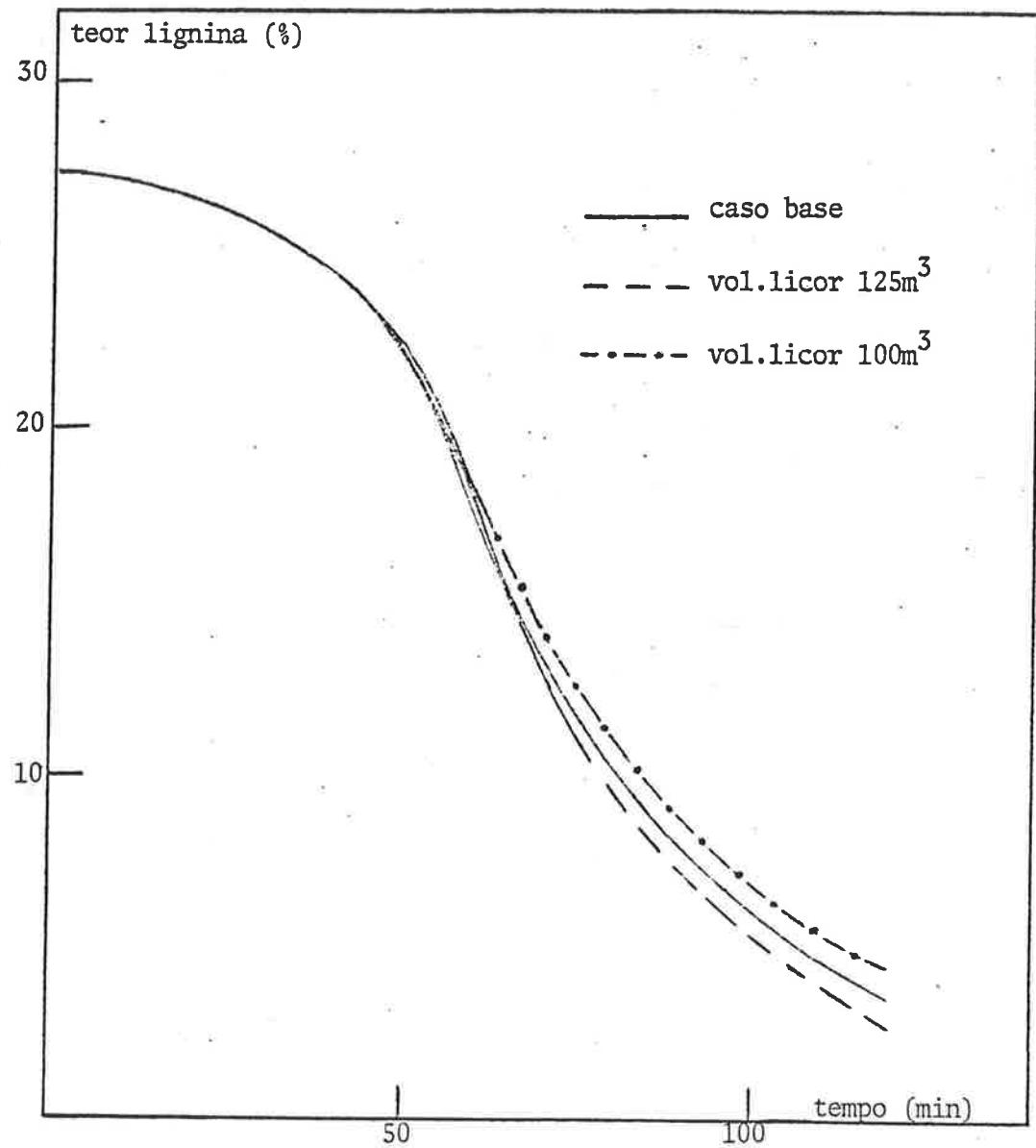


FIGURA 40. Variação do volume total do licor.

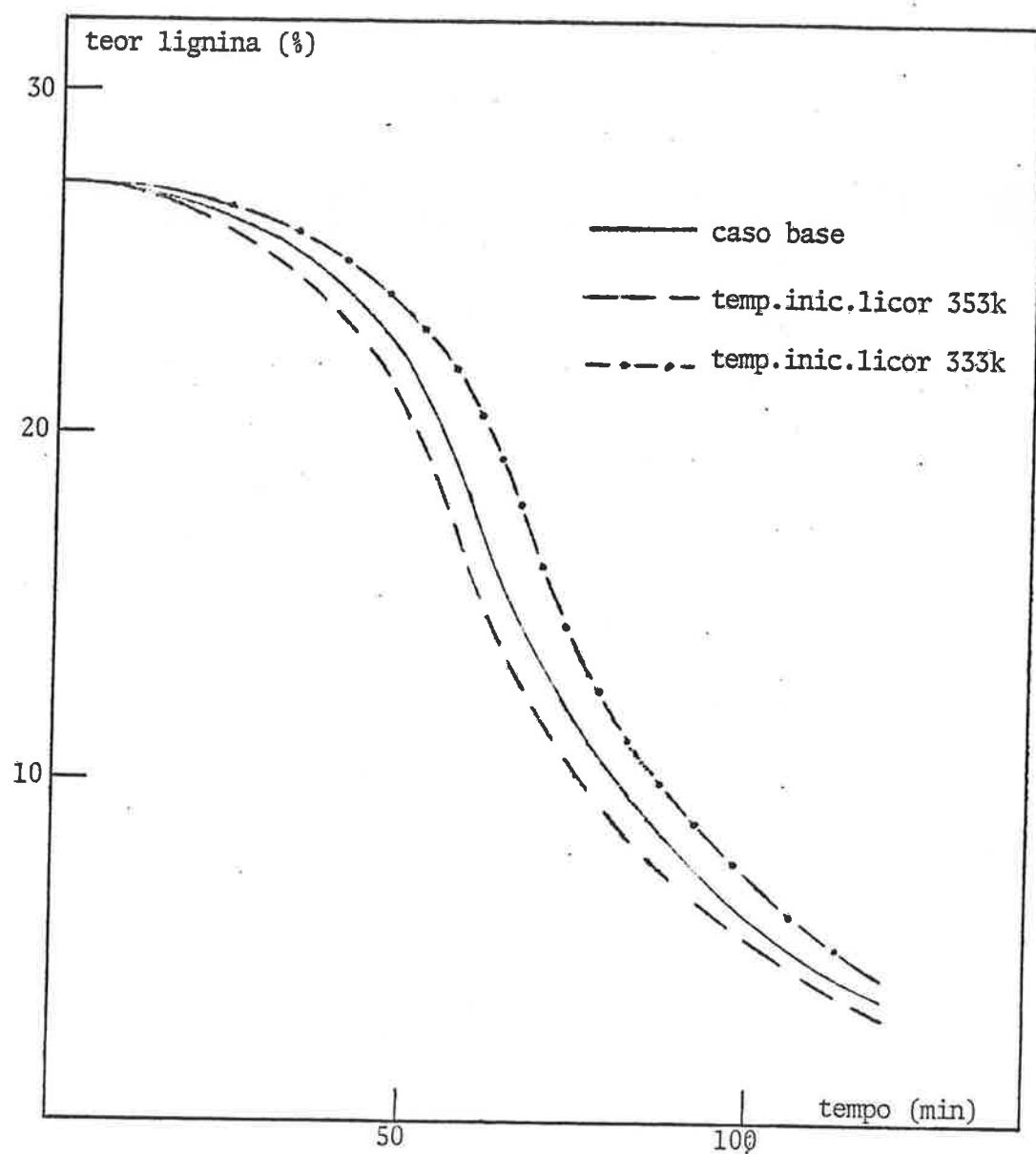


FIGURA 41. Variação da temperatura inicial do licor.

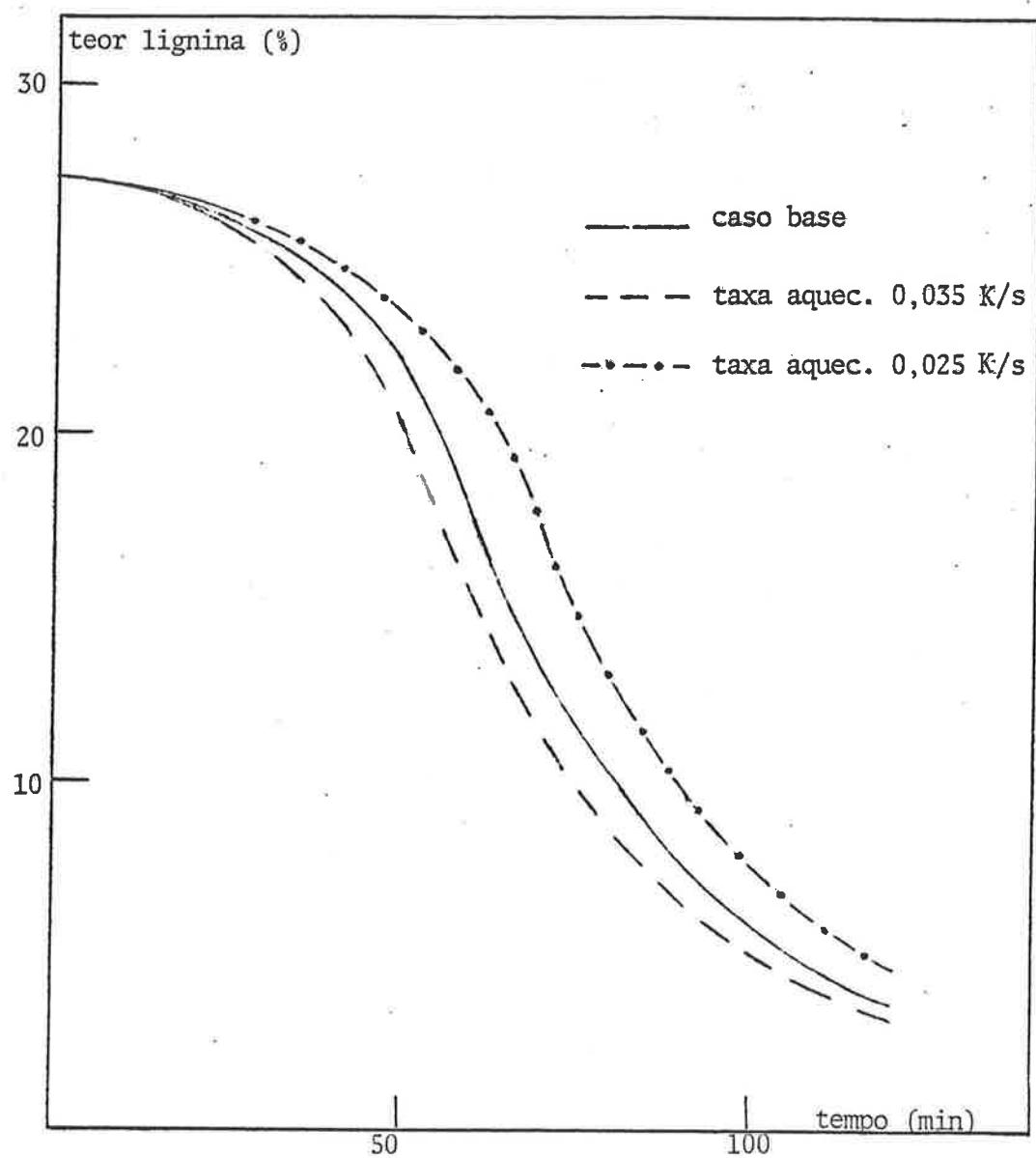


FIGURA 42. Variação da taxa de aquecimento.

## 7. MODELO HETEROGENEO DE POLPAÇÃO KRAFT DE EUCALIPTO.

### 7.1 CINETICA DA POLPAÇÃO.

Apesar de vários trabalhos relativos ao cozimento de eucalipto, são raras as publicações com os dados completos que possibilitem a dedução das equações da cinética.

Para a derivação da cinética do cozimento, foram utilizados (42) os dados experimentais coletados por Bugajer . No referido trabalho, foram realizados dois conjuntos de experimentos, denominados pela autora como "aquecimento constante" ,de 35 ensaios, e como "aquecimento variável" ,de 14 ensaios.

Utilizou-se aqui apenas o primeiro conjunto de ensaios para a determinação da cinética, reservando o segundo conjunto para a validação do modelo.

A cinética da polpação do eucalipto apresenta, em função do teor da lignina residual no cavaco, três períodos diferentes : o inicial até 22 % de lignina; o principal ,de 22 a 2,5 % de lignina; e o residual a partir de 2,5 % de lignina.

A partir dos gráficos de (Carbohidrato versus Lignina) e de (42) ( Alcali efetivo versus Lignina) de Bugajer , que

pode ser visto nas figuras 22 e 23, obtém-se para a taxa de degradação de carboidratos :

$$- \text{ no período inicial} : R_c = 1,6628 C_{OH}^{0,41} R_L \quad (7.1.1)$$

$$- \text{ no período principal} : R_c = 0,59384 R_L \quad (7.1.2)$$

$$- \text{ no período residual} : R_c = 3,4 R_L \quad (7.1.3)$$

o termo  $C_{OH}^{0,41}$  é incluído na equação (7.1.1) para o ajuste da taxa em relação ao álcali efetivo.

Para a taxa do consumo do álcali efetivo utilizou-se igualmente os citados gráficos, apenas para o período inicial e principal, porém combinados para resultar numa equação única, de seguinte maneira :

- no período inicial :

$$\frac{dC}{dt} = 1,6628571 \frac{dL}{dt} \quad (7.1.4)$$

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = 4,8218 \frac{dL}{dt} \quad (7.1.5)$$

- no período principal :

$$\frac{dC}{dt} = 0,59384 \frac{dL}{dt} \quad (7.1.6)$$

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = 1,55 \frac{dL}{dt} \quad (7.1.7)$$

A substituição do conjunto de equações (7.1.4)-(7.1.5) e do (7.1.6)-(7.1.7) na equação genérica

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = a \frac{dL}{dt} + b \frac{dC}{dt} \quad (7.1.8)$$

permite a determinação das constantes  $a$ ,  $b$  de forma que:

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = 3,06056 \cdot 10^{-2} R_C - 0,26748 \cdot 10^{-2} R_L \quad (7.1.9)$$

Para a taxa de deslignificação obtém-se :

- período inicial :

$$R_L = \frac{217,2}{60} T^{1/2} e^{(-4807,69/T)} L \quad (7.1.10)$$

- período principal :

$$R_L = [e^{(36,98-17200/T)} C_{OH} + e^{(31,32-14400/T)} C_{OH}^{0,5} C_S^{0,25}] \frac{L}{60} \quad (7.1.11)$$

- período residual :

$$R_L = \frac{1}{60} e^{(21,43-10804/T)} C_{OH}^{0,7} L \quad (7.1.12)$$

## 7.2 SISTEMA DE EQUAÇÕES, CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO

Valem as mesmas equações e condições de contorno da tabela X do capítulo anterior.

### 7.3 VALIDAÇÃO DO MODELO.

Para a verificação do modelo foram utilizados os dados experimentais denominados por Bugajer de "aquecimento variável". Ressalta-se aqui que estes dados não foram utilizados para a elaboração do modelo.

A Tabela XII apresenta as condições do cozimento para a série assim denominada "V" por Bugajer (42) e as figuras 43, 44, 45 e 46 apresentam as comparações da simulação com os dados experimentais.

A série "V" difere da "V" pela taxa do aquecimento ser  $3$   $1$   $0,03574 \text{ K/s}$  e a temperatura máxima atingir  $442 \text{ K}$ . As comparações da série "V" e a sua correspondente simulação  $3$  são apresentadas nas figuras 47, 48, 49 e 50. O tamanho dos círculos que indicam os dados experimentais nestas figuras representam a "precisão" das análises. Nota-se a excelente concordância entre as simulações e os dados experimentais. Apenas na evolução do álcali efetivo na série "V", figura 46,  $1$  houve um leve desvio entre a simulação e os dados.

TABELA XII. Dados para a simulação do digestor batch de polpação Kraft do eucalipto. Caso Bugajer (42).

## Características do Cavaco

Teor de carbohidratos:	0,7123	(kg/kg madeira)
Teor de lignina :	0,2877	(kg/kg madeira)
Massa específica :	500,00	(kg/m <sup>3</sup> )
Semi-espessura :	0,0015	(m)
Porosidade :	0,6753	(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
Volume total :	0,0020	(m <sup>3</sup> )

## Características do Licor de Polpacão

## Características do Digestor

(Se considerado tanque de mistura perfeita com entrada e saída contínua do licor)

Concentração de entrada de produtos de degradação de  
 carbohidratos : 0,0 (kg/m<sup>3</sup>)  
 lignina : 0,0 (kg/m<sup>3</sup>)  
 Concentração de entrada de álcali efetivo: 0,0 (mol/l)  
 Vazão de licor de entrada : 0,0 (m<sup>3</sup>/s)  
 Vazão de licor de saída : 0,0 (m<sup>3</sup>/s)

## Características de Transporte de Massa

## **Número de Bits para**

Numero de Biot para  
Produto de degradação de carboidratos : 100,0  
Produto de degradação de lignina : 100,0  
Álcali efetivo : 100,0

## Características de Polpacão

Características de Polpação  
 Temperatura inicial do licor : 303,0 (K)  
 Tempo total de polpação : 9600,0 (s)  
 Taxa de aumento de temperatura : 0,033 (K/s)  
 Temperatura ao atingir patamar : 432,0 (K)

## Controle de Integração

Passo inicial de integração : 10,0 (s)  
Intervalo mínimo de impressão : 600,0 (s)

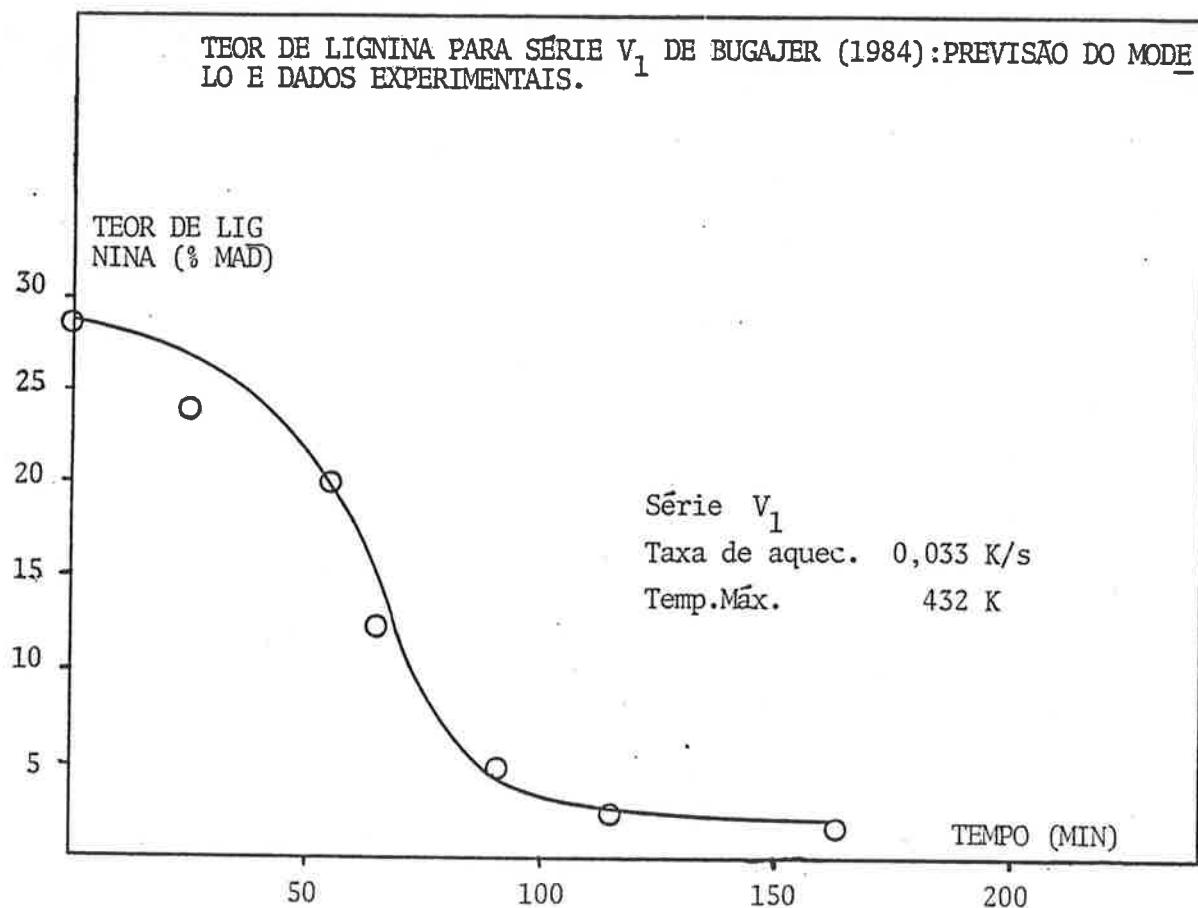


FIGURA 43. Teor de lignina para série V<sub>1</sub> de Bugajer : previsão do modelo e dados experimentais.

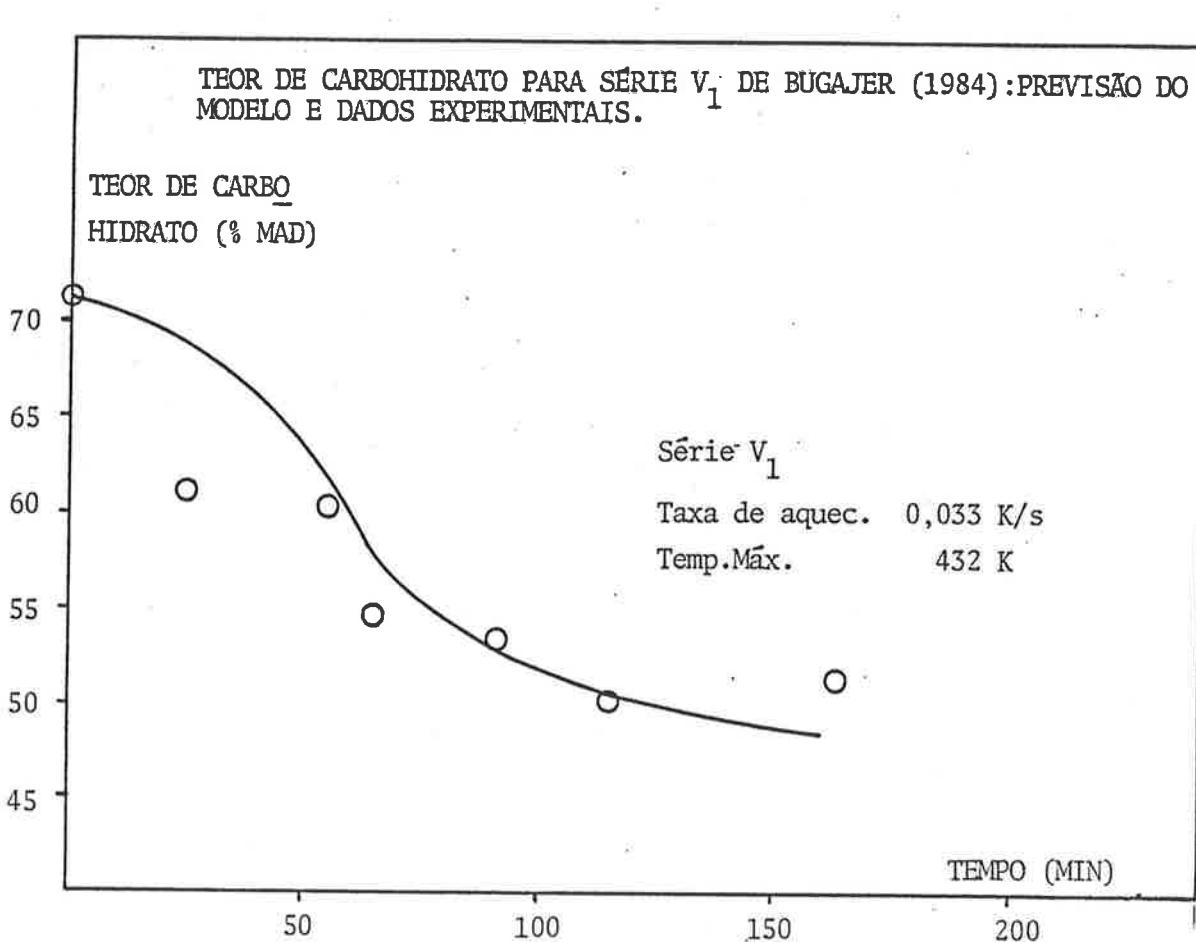


FIGURA 44. Teor de carboidratos para série V<sub>1</sub> de Bugajer : previsão do modelo e dados experimentais.

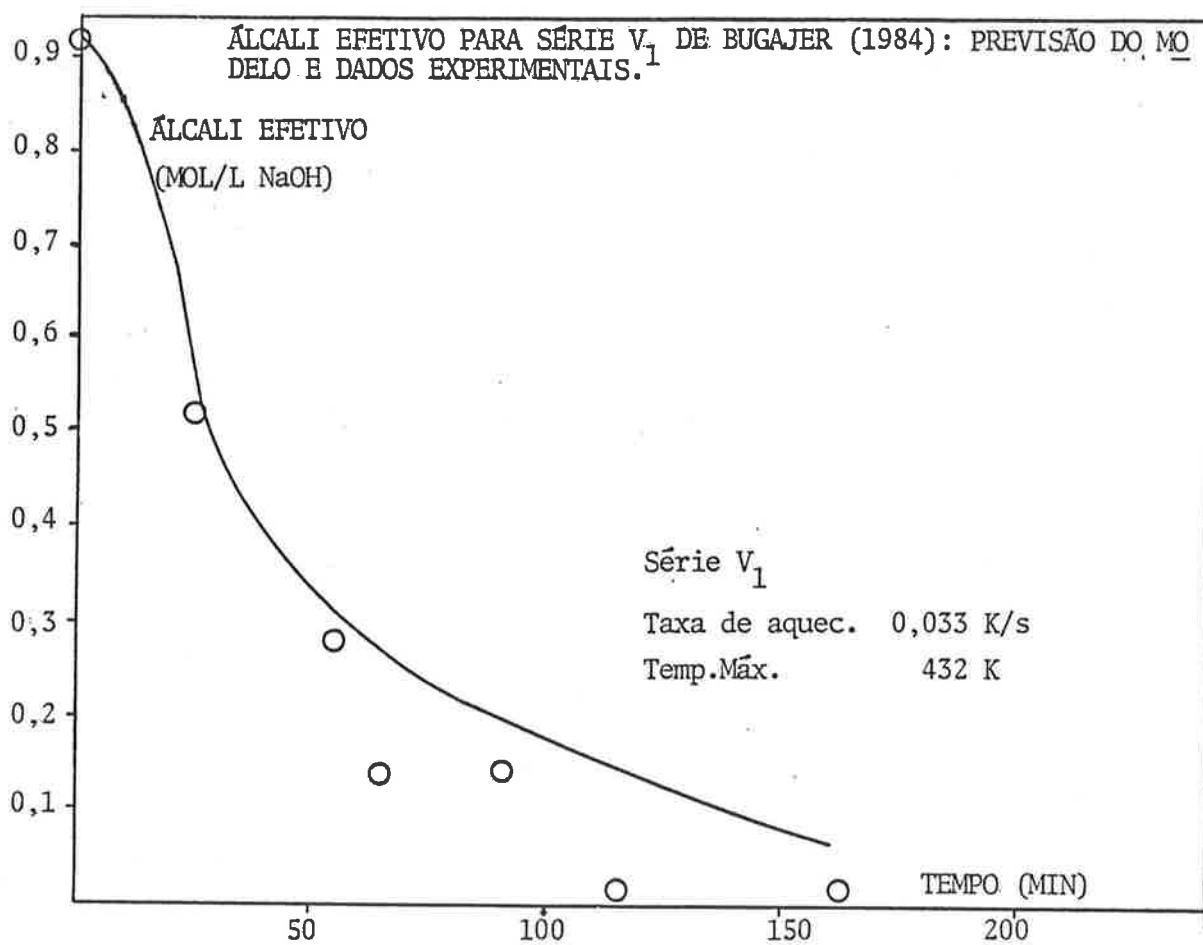


FIGURA 45. Álcali efetivo para série V<sub>1</sub> de Bugajer : previsão do modelo e dados experimentais.

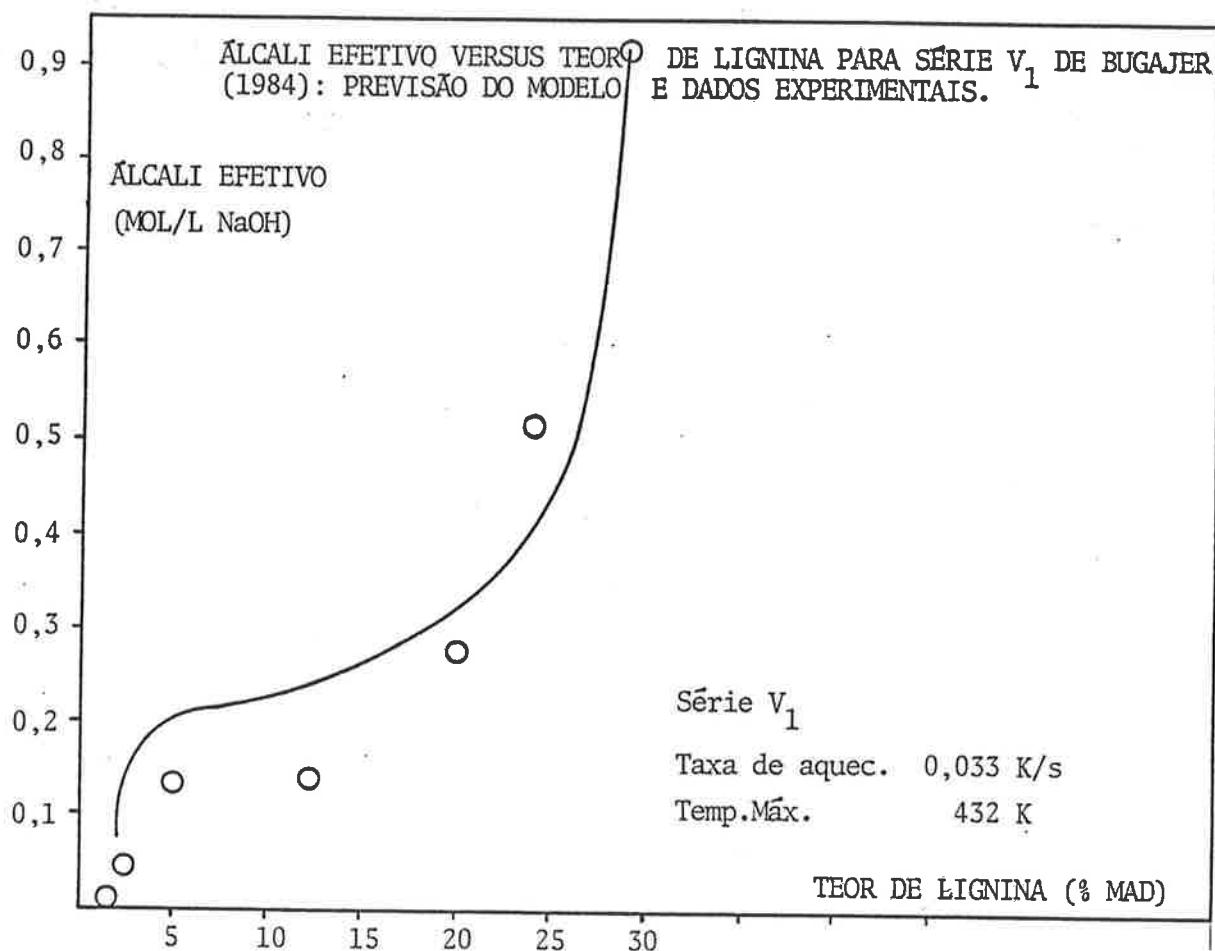


FIGURA 46. Álcali efetivo versus teor de lignina para série  $V_1$  de Bugajer : previsão do modelo e dados experimentais.

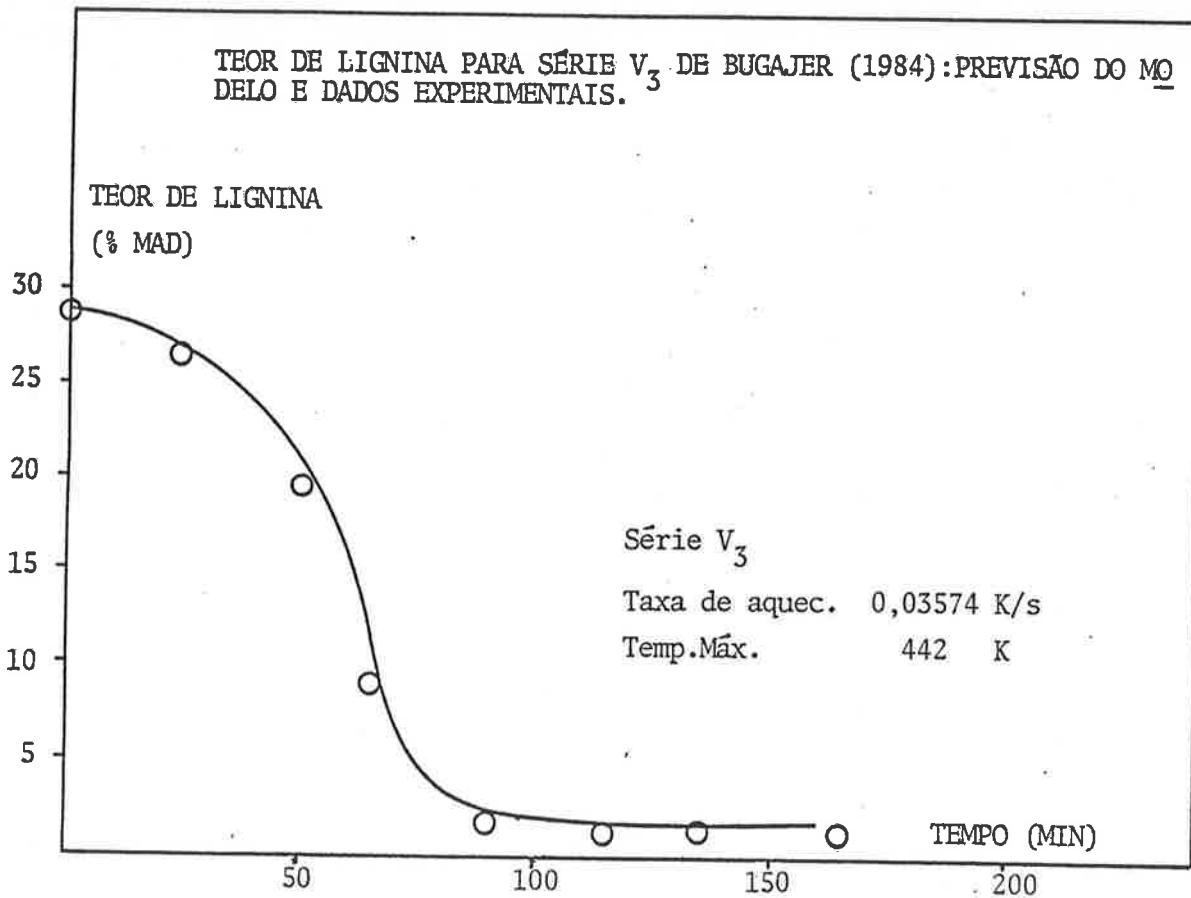


FIGURA 47. Teor de lignina para série V<sub>3</sub> de Bugajer : previsão do modelo e dados experimentais.

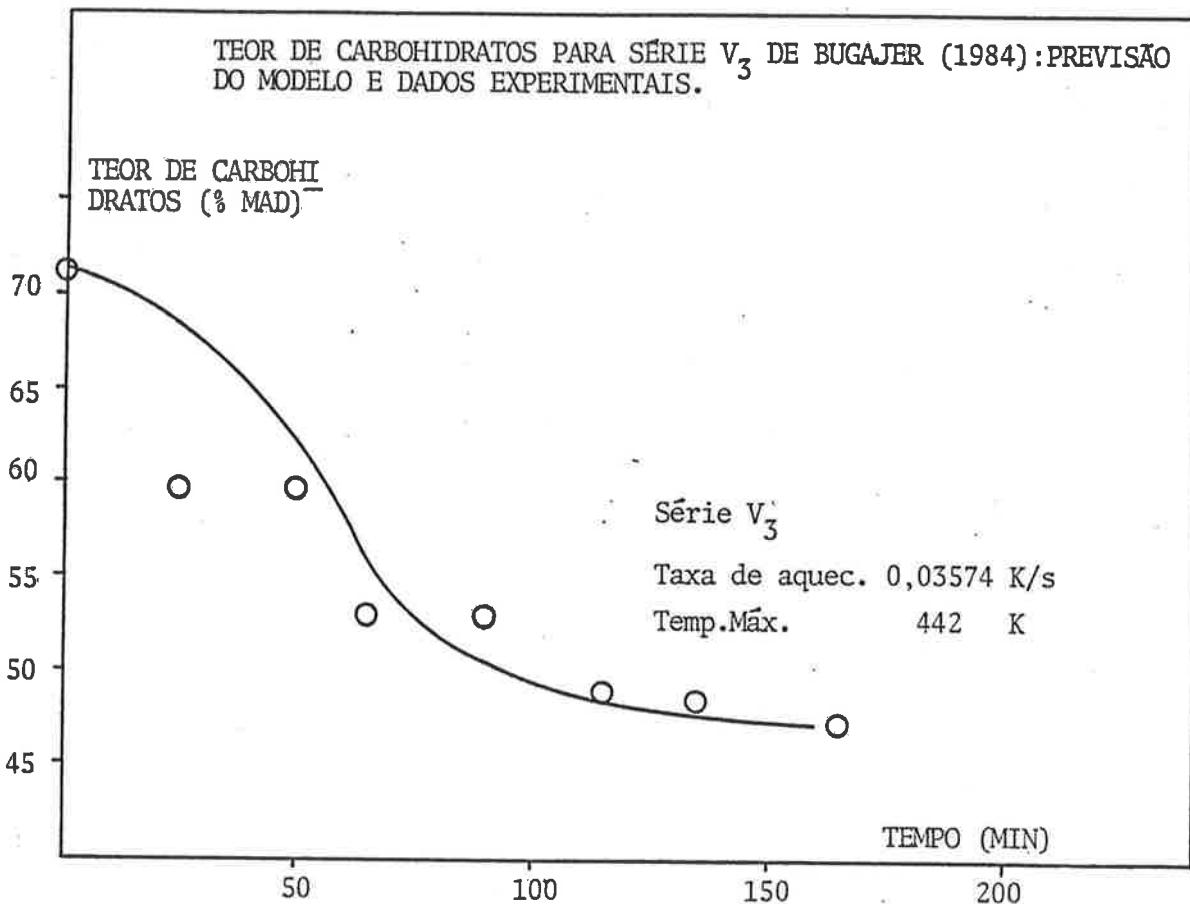


FIGURA 48. Teor de carboidratos para série V<sub>3</sub> de Bugajer : previsão do modelo e dados experimentais.

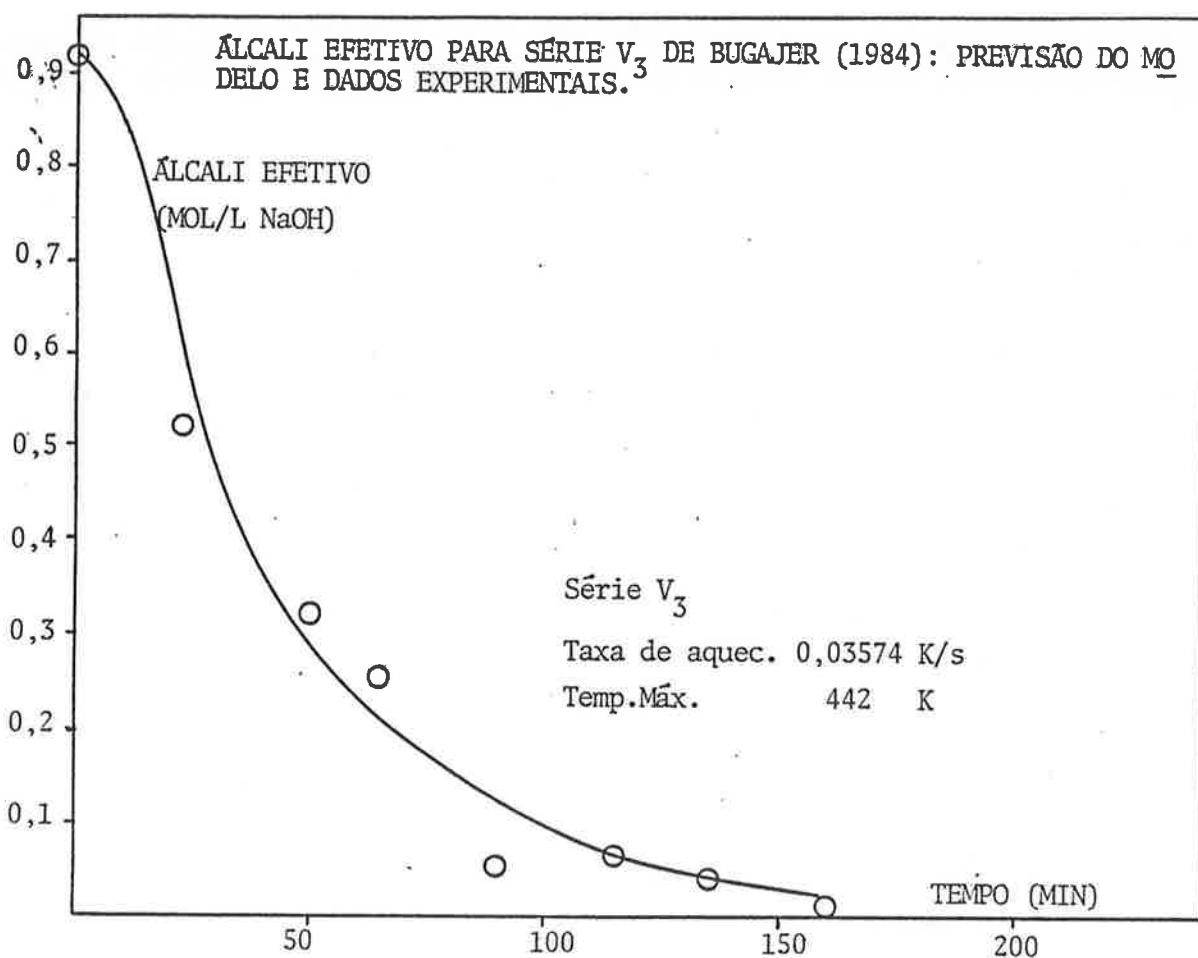


FIGURA 49. Álcali efetivo para série V<sub>3</sub> de Bugajer : previsão do modelo e dados experimentais.

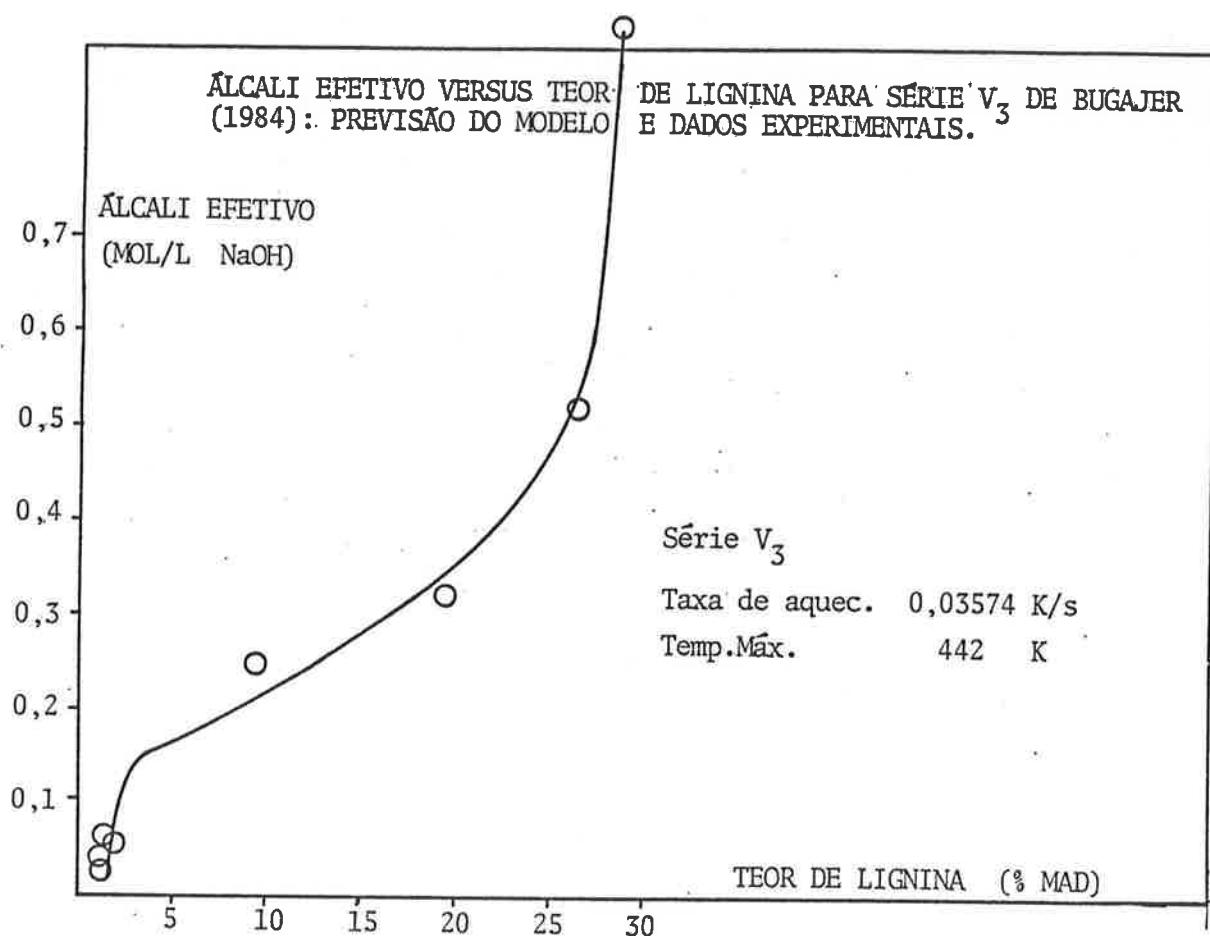


FIGURA 50. Álcali efetivo versus teor de lignina para série V<sub>3</sub> de Bugajer : previsão do modelo e dados experimentais.

#### 7.4 APLICAÇÃO DO MODELO.

São raros os estudos relativos às influências de características físicas dos cavacos de eucalipto.  
 Recentemente, Manfredi e Barrichelo apresentaram um estudo detalhado da caracterização da massa específica e teor da lignina ao longo da altura do tronco da árvore e a correspondente influência no cozimento.  
 (85)

A simulação do cozimento de cada parte do tronco, para eucalipto saligna com álcali ativo 14 % e álcali ativo 17,5 % são apresentados nas figuras 51 e 52. Nota-se uma excelente concordância para o primeiro caso e uma diferença no segundo, ainda assim representando a tendência.

(85)  
 Os dados publicados por Manfredi e Barrichelo referem-se ao rendimento depurado, e os resultados da simulação referem-se ao rendimento total. Porém, acredita-se que os ensaios tenham sido efetuados com as dimensões de cavacos controladas e com a espessura dos cavacos abaixo da crística, e portanto com poucas diferenças entre o rendimento depurado e o rendimento total.

<sup>2</sup>  
 As correlações dos referidos autores são de  $r^2 = 0,77$  para a regressão linear  $Rend = 89,8 - 1,59 L$ . Portanto mesmo no segundo caso, da figura 52, a previsão do modelo aproxima-se mais do real. Este exemplo de aplicação ilustra a capacidade da previsão do modelo.

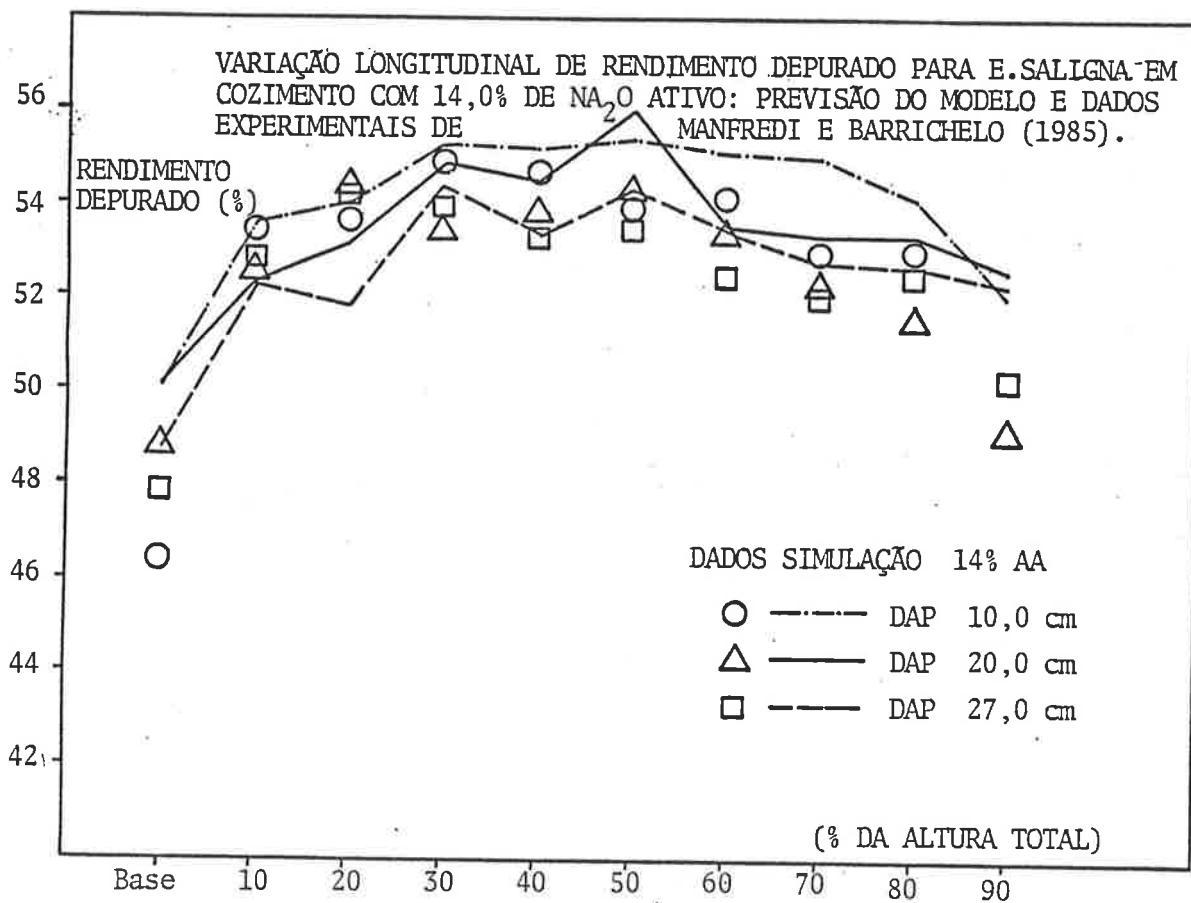


FIGURA 51. Variação longitudinal do rendimento depurado para E.Saligna em cozimento com 14,0 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  ativo : previsão do modelo e dados experimentais de Manfredi e Barrichelo(1985).

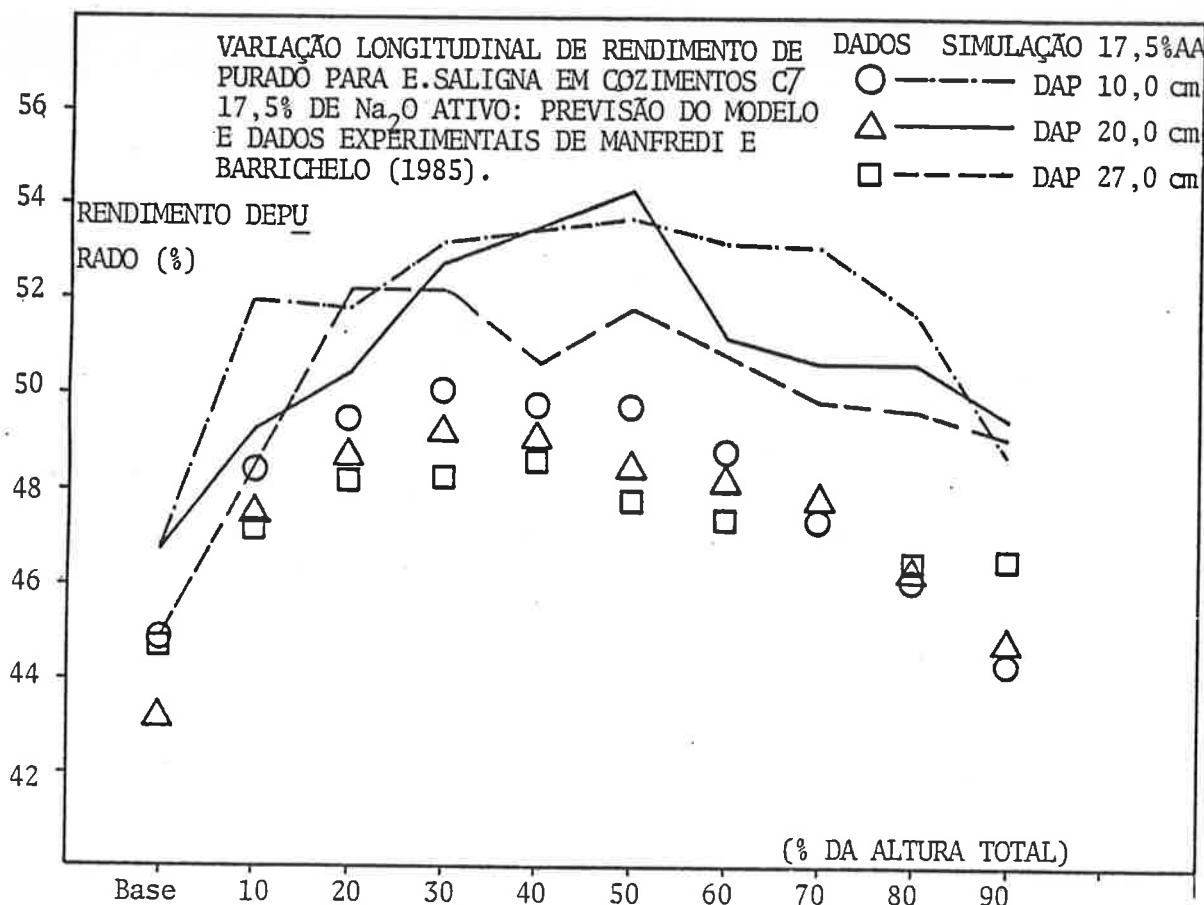


FIGURA 52. Variação longitudinal do rendimento depurado para *E.Saligna* em cozimento com 17,5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  ativo : previsão do modelo e dados experimentais de Manfredi e Barrichelo(1985) .

## 8. DISCUSSÕES SOBRE O MODELO E A POLPAÇÃO.

Como já foi citado na revisão bibliográfica (capítulo 2) , um modelo, destarte a validade do seu sistema de equações, será preciso tanto quanto forem precisos a determinação dos seus parâmetros e das suas equações de cinética.

A média através da integração em volume acarreta em perda da informação topológica , e a porosidade dos cavacos no sistema de equações pode ser interpretada como a reconstituição desta informação.

No presente modelo a porosidade foi considerada constante ao longo do cozimento. Na medida em que as pesquisas topoquímicas da madeira aumentarem, poder-se-ia modelar o cozimento considerando o cavaco como "pellet" granular com a porosidade evolucionária em relação ao cozimento, e considerando as células (fibras) como grãos com um perfil de concentração de lignina a ser degradada.

A difusividade do álcali , tal como apresentada na literatura, expressa a difusividade efetiva, A utilização da difusividade molecular possibilitaria a expressão distinta dos efeitos da dispersão, do fluxo interfacial, e da tortuosidade, como em Zanotti e Carbonell . Porém a utilização das equações com estas expressões implicam no conhecimento topológico exato .

Adicionalmente, foi utilizada no presente modelo a expressão da difusividade determinada em pinus. Deve haver diferença em relação ao eucalipto, porém ainda não existem dados de difusividade para a madeira nacional.

Apesar do presente modelo servir para a análise da influência da espessura do cavaco no cozimento, não foi possível validar este modelo para esta análise devido a falta de dados experimentais publicados para o eucalipto.

O rendimento total varia pouco em relação à espessura. Porém o rendimento depurado e o teor de rejeitos dependem fortemente da espessura quando acima da crítica, de aproximadamente 3 mm.

Existe uma correlação íntima entre o segundo momento normalizado (SMN) do perfil da lignina no interior dos cavacos e o teor dos rejeitos.

onde

$$CSND = \frac{\int_0^1 L x^2 dx}{\int_0^1 L dx}$$

Para levantar estas correlações necessita-se portanto de ensaios experimentais, realizados com os devidos cuidados, para que o modelo, que prevê estes perfis de teor de lignina, possa ser utilizado.

Ressalta-se aqui que a espessura do cavaco num eventual experimento laboratorial deve ser bem controlado. Os cavacos industriais possuem muitas estilhas e fraturas.

As equações cinéticas determinadas neste trabalho baseam-se nos dados experimentais realizados com baixa concentração do álcali. Para a verificação e refinamento das equações cinéticas, seria conveniente novos ensaios, com a variação da carga inicial do álcali e dos sulfetos.

Porém deve-se continuar os estudos fundamentais e da cinética de forma a obter-se expressões mais acuradas, e se possível, abrir mais os "compostos-chaves" do que as usualmente expressas em carboidrato, lignina e álcali.

Diante da transição entre o período principal e o período final da deslignificação, tanto os modelos homogêneos quanto os heterogêneos acusam esta transição nas curvas do carboidrato, lignina e álcali, embora não bem visíveis num gráfico. O modelo heterogêneo apresenta ainda uma pequena oscilação nestas transições. Porém, esta oscilação poderá ser grande, dependendo da equação cinética determinada para o

álcali. É possível uma análise de estabilidade do sistema de equações tal como expresso na resolução numérica, levando-se em conta os coeficientes das variáveis e os coeficientes das matrizes de colocação ortogonal. Porém este estudo foge do escopo do presente trabalho, e acredita-se que antes disso deve-se refinar a equação cinética do ácali.

Finalmente, o modelo assume como o digestor um tanque de mistura perfeita.

Tentou-se o modelo de leito fixo (extensão apresentada no item 4.5), utilizando na parte do leito o método de diferenças finitas, e também utilizando a colocação ortogonal planar leito.

Em ambos os casos não se obteve estabilidade numérica. Isto pode ser explicado, em analogia aos modelos bifásicos de evaporação, devido a dois fatores: problema da interface cavaco-licor, e o passo de integração.

A cada passo de integração estabelece-se uma nova condição de interface, que por sua vez, é utilizada para a resolução do perfil da concentração no interior do cavaco. Devido a esta dificuldade neste ponto de descontinuidade, exige-se principalmente nos primeiros intervalos de integração em tempo, de passos cada vez menores no Runge-Kutta Semi-Implícito. Por sua vez, as equações da fase licor no leito

são essencialmente hiperbólicas, e portanto exigem a condição de Courant  $(v \frac{\Delta t}{\Delta z}) < 1.0$ . Para que possa manter estabilidade numérica, seria necessário uma malha muito fina ao longo da altura do leito e o tempo de computação seria irrealizável.

Isso não significa porém que não se possa simular o leito mediante futuros estudos de desenvolvimento da resolução numérica deste modelo, como por exemplo um gerenciamento de variação simultânea do passo de integração do tempo e o passo de integração do espaço.

Ressalta-se também que o digestor de batelada é essencialmente evolucionária no tempo. Porém nos digestores contínuos o interesse é primeiramente a análise do regime permanente, onde esta instabilidade não deverá existir.

Nos digestores contínuos será possível a modelagem, como leito, com algumas modificações como por exemplo a consideração da velocidade de escoamento dos cavacos ao longo do digestor no sentido descendente.

### 9. CONCLUSOES E SUGESTOES PARA FUTUROS DESENVOLVIMENTOS.

Apresentou-se aqui os resultados da fase preliminar das pesquisas relativas à modelagem matemática do processo de produção de celulose Kraft de eucalipto. Como sequência, sugerimos que sejam realizados ao longo do tempo os trabalhos relativos a :

- criação de uma metodologia de estimação dos parâmetros cinéticos da polpação, que não é usual no setor, como em (107) Biegler e col para as indústrias petroquímicas.
- continuação dos estudos relativos ao controle de processos da polpação.
- elaboração de modelos dinâmicos para digestores contínuos.

Entretanto, para que os trabalhos relativos aos modelos dos processos sejam compensadores, serão necessários a realização e absorção de estudos fundamentais tais como a determinação experimental das difusividades, do acompanhamento topoquímico do cozimento, maior número de estudos cinéticos, maior número de experimentos das correlações entre o cozimento e a qualidade da pasta e seu rendimento, e outros.

Igualmente importante será a possibilidade de aplicação industrial para se ter melhor conhecimento do processo e do modelo.

Finalmente, enquanto não for possível um modelo acurado que permita a previsão da operação de polpação incluindo principalmente a previsão das qualidades das pastas, como por exemplo resistências à tração, ao rasgo, caracterização da viscosidade da pasta, alvura e outros, o trabalho de modelagem do processo deverá sempre prosseguir.

## 10. BIBLIOGRAFIA

01. ASSOCIAÇÃO NACIONAL de FABRICANTES de PAPEL e CELULOSE  
Anuário Estatístico. São Paulo, 1985. 172p
02. BRUCKER, D.S; KOSTELIC, K; VOIGTMAN, E.W. The Asea-MoDo  
Kappa-Batch System: engineering, applications,  
considerations and practical system results. Tappi,  
59(9):93-96, 1976.
03. GUDZOZ, J.A. Batch digester control economics. Preprints  
of Tappi Eng. Conference, New Orleans. 1972.
04. NORRIS, G. Batch digester control. Preprints of 60th  
Annual Mtg. CPPA, Montreal, 1974.
05. KLEPPE, P.J. Kraft pulping - feature review. Tappi,  
53(1):35-47, Jan 1970.
06. MacLEOD, J.M; BEASLEY, K.A. Kraft pulping in Canada:  
batch digester operations. Pulp Pap. Can., 84(2):47-  
53, Feb 1983.
07. HELBERG, B.E; NEUBERGER, E.D; SIMMONS, W.B. How do you  
pulping methods compare to 125 Kraft mills in the US  
and Canada ? II.Batch digesters. Tappi, 60(2):70-77,  
Feb 1977.
08. DELMER, D.P. Biosynthesis of Cellulose. In: ADVANCES  
in carbohydrate chemistry and biochemistry. New York,  
Academic Press, 1983. v.41, p.105-153.
09. ERICSON, M.C; ELBEIN, A.D. Biosynthesis of cell wall  
polysaccharides and glycoproteins. In: Preiss, J. ed.  
The biochemistry of plants. New York, Academic Press,  
1980. v.3, p.589-616.
10. COLVIN, J.R. The biosynthesis of cellulose. In:  
Preiss, J. ed. The biochemistry of plants. New York,  
Academic Press, 1980. v.3, p.543-70.
11. ASPINALL, G.O. Chemistry of cell wall polysaccharides.  
In: Preiss, J. ed. The biochemistry of plants. New  
York, Academic Press, 1980. v.3, p.473-500.
12. WILKIE, K.C.B. Hemicellulose. ChemTech, 13(5):306-19,  
May 1980.
13. SAKAKIBARA, A. A structural model of softwood lignin.  
Wood Sci. Technol., 14(2):89-100, 1980.
14. ADLER, E. Lignin chemistry - past, present, future.  
Wood Sci. Technol., 11(3):169-218, 1977.

15. MOROHOSHI, N; GLASSER, W.G. The structure of lignin in pulps. Part 4 : comparative evaluation of five lignin depolymerization techniques. *Wood Sci. Technol.*, 13(3):165-178, 1979.
16. MOROHOSHI, N; GLASSER, W.G. The structure of lignins in pulps. Part 5 : gas and gel permeation chromatography of permanganate oxidation products. *Wood Sci. Technol.*, 13(4):249-264, 1979.
17. CHANG, H-M; SARKANEN, K.V. Species variation in lignin. Effects of species on the rate of kraft delignification. *Tappi*, 56(3):132-134, Mar 1973.
18. HIGUCHI, T; et alii. Differences in biosynthesis of guaiacyl and syringyl lignins in woods. *Wood Sci. Technol.*, 11(2):153-167, 1977.
19. ERIKSSON, O; LINDGREN, B. About the linkage between lignin and hemicelluloses in wood. *Svensk Papperstidn.*, 80(2):59-63, 1977.
20. ERIKSSON, O; GORING, D.A.I.; LINDGREN, B.O. Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood. *Wood Sci. Technol.*, 14(4):267-279, 1980.
21. LUNDQUIST, K; SIMONSON, R; TINGSVIK, K. Lignin-carbohydrate linkages in milled wood lignin preparations from spruce wood. *Svensk Papperstidn.*, 86(6):R44-47, 1983.
22. SCOTT, J.A.N; et alii. The application of ultraviolet microscopy to the distribution of lignin in wood. *Wood Sci. Technol.*, 3(1):73-92, 1969.
23. SAKA, S; THOMAS, R.J. Evaluation of the quantitative assay of lignin distribution by SEM-EDXA techniques. *Wood Sci. Technol.*, 16(1):1-18, 1982.
24. SAKA, S; et alii. Comparative studies on lignin distribution by UV microscopy and bromination combined with EDXA. *Wood Sci. Technol.*, 16(4):269-277, 1982.
25. FERGUS, B.J; GORING, D.A.I. The distribution of lignin in birch wood as determined by UltraViolet microscopy. *Holzforschung*, 24(4):118-124, 1970.
26. SCOTT, J.A.N; GORING, D.A.I. Lignin concentration in the S3 layer of softwoods. *Cellul. Chem. Technol.*, 4(1):83-93, 1970.
27. WOOD, J.R; GORING, D.A.I. The distribution of lignin in stem wood and branch wood of Douglas-Fir. *Pulp Pap. Can.*, 72(3):T95-102, 1971.

28. MUSHA, Y.; GORING, D.A.I. Distribution of syringyl and guaiacyl moieties in hardwoods as indicated by ultraviolet microscopy. *Wood Sci. Technol.*, 9(1):45-58, 1975.
29. PROCTER, A.R; YEAN, W.Q; GORING, D.A.I. The topochemistry of delignification in kraft and sulphite pulping of Spruce wood. *Pulp Pap. Can.*, 68(9):T445-453, 1967.
30. FERGUS, B.J; GORING, D.A.I. The topochemistry of delignification in kraft and neutral sulphide pulping of Birch wood. *Pulp Pap. Can.*, 70(18):T314-322, 1969.
31. WOOD, J.R; AHLGREN, P.A; GORING, D.A.I. Topochemistry in the chloride delignification of spruce wood. *Svensk Papperstidn.*, 75(1):15-19, 1972.
32. WOOD, J.R; GORING, D.A.I. The distribution of lignin in fibers produced by kraft and acid sulphite pulping of Spruce wood. *Pulp Pap. Can.*, 74(9):T309-313, 1973.
33. KERR, A.J; GORING, D.A.I. Kraft pulping of pressure-refined fibers. Reactivity of exposed middle lamella lignin. *Svensk Papperstidn.*, 79(1):20-23, 1976.
34. KUBES, G.J; BOLKER, H.I. Sulfur-free delignification. I. Alkaline pulping with monoethanolamine and ethylenediamine. *Cellul. Chem. Technol.*, 12(5):621-645, 1978.
35. KUBES, G.J; et alii. Alkaline pulping with additives. A review. *Wood Sci. Technol.*, 14(3):207-228, 1980.
36. OBST, J.R. Kinetics of kraft pulping of a middle-lamella enriched fraction of loblolly pine. *Tappi*, 68(2):100-104, Feb 1985.
37. GIERER, J. Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Sci. Technol.*, 14(4):241-266, 1980.
38. GIERER, J. The reactions of lignin during pulping. A description and comparison of conventional pulping process. *Svensk Papperstidn.*, 73(18):571-596, 1970.
39. GIERER, J; NOREN, J. On the course of delignification during kraft pulping. *Holzforschung*, 34(6):197-200, 1980.
40. GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part I, II. *Holzforschung*, 36(1):43-64, 1982.

41. GIERER, J; LJUNGGREN, S. Comparative studies of the participation of different neighbouring groups in the alkaline cleavage of beta-aryl ether. *Svensk Papperstidn.*, 86(9):100-106, 1983.
42. BUGAJER, S. Cinética das reações do processo sulfato de eucalipto. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia , São Paulo, 1984, 90p.
43. LUJGGREN, S. The significance of aryl ether cleavage in kraft delignification of softwood. *Svensk Papperstidn.*, (13):363-369, 1980.
44. TEDER, A; TORMUND, D. The equilibrium between hydrogen sulfide and sulfide ions in kraft pulping. *Svensk Papperstidn.*, (16):607-609, 1973.
45. GONTIER, Y; MARCHAND, D; RENAUD, M. On the dissociation constant of HS ions. *Svensk Papperstidn.*, 86(12):R113-114, 1983.
46. LAROCQUE, G.L; MAASS, O. The mechanism of the alkaline delignification of wood. *Can. J. Res.*, 19(1):1-16, 1941.
47. VROOM, K.E. The H factor : A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. *Pulp Pap. Can.*, 58(Convention Issues):228-231, 1957.
48. TASMAN, J.E. Kraft delignification models. *Tappi*, 64(3):175-176, Mar 1981.
49. HATTON, J.V. The potential of process control in kraft pulping of hardwoods relative to softwoods *Tappi*, 59(8):48-50, Aug 1976.
50. HATTON, J.V. Kraft pulping equations: comparison of linear with nonlinear forms. *Tappi*, 59(12):132-134, Dec 1976.
51. MORTIMER, R.D; FLEMING, B.I. The interrelationship of residual and initial alkali concentrations for kraft and soda pulping at constant H-factor. *Tappi*, 67(4):120-130, Apr 1984.
52. HATTON, J.V. Development of yield prediction equations in kraft pulping. *Tappi*, 56(7):97-100, Jul 1973.
53. GARCEAU, J.J; GOEL, K.N; AYROUD, A.M Optimization of high-yield kraft pulping variables: effect of H-factor. *Tappi*, 57(8):121-122, Aug 1974.

54. LIN, C.P.; MAO, W.Y.; JANE, C.Y. Development of a kappa number prediction equations in kraft pulping for all types of hardwood. *Tappi*, 61(2):72-75, Feb 1978.
55. BUCCI, D; VASCHETTO, J; MORIN, G. Control del grado de deslignificacion en la fabricacion de pino al sulfato ATIPCA, 8(4):2-7, Ago/Set 1979.
56. RUBIO, F.C; AMIGO, A.G; CASTILHO, J.M.J. Inv. Tec. Papel, 79( ):25-35, 1984.
57. HATTON, J.V. Application of empirical equations to kraft porcess control. *Tappi*, 56(8):108-111, Aug 1973.
58. JUTILA, E.A.A. Application of kraft cooking models to computer control. In: 1979 ENGINEERING CONFERENCE PROCEEDINGS, New Orleans. Proceedings Atlanta, Tappi, 1979. p.387-392.
59. LODZINSKI, F.P; KARLSSON, T. The ASEA-MoDo Kappa Batch System: theory, application, considerations and models. *Tappi*, 59(9):88-91, Sept 1976.
60. BRUCKER, D.S; KOSTELIC, K; VOIGTMAN, E.W. The Asea-MoDo Kappa-Batch System: engineering, applications, considerations and practical system results. *Tappi*, 59(9):93-96, 1976.
61. EDWARDS, L; NORBERG, S.E. Alkaline delignification kinetics. *Tappi*, 56(11):108-111, Nov 1973.
62. OLM, L; TISTAD, G. Kinetics of the initial stage of kraft pulping. *Svensk Papperstidn.*, 82(15):458-464, 1979.
63. KERR, A.J. The kinetics of kraft pulping - progress in the development of a mathematical model. *Appita*, 24(3):180-188, Nov 1970.
64. KERR, A.J; UPRICHARD, J.M. The kinetics of kratf pulping - refinement of a mathematical model. *Appita*, 30(1):48-54, July 1976.
65. WILSON, C.A; KERR, A.J. The kinetics of kraft pulping - industrial evaluation of a proposed batch digester control method. *Appita*, 30(1):55-58, July 1976.
66. KERR, A.J. The kinetics of kraft pulping - batch digester control. *Tappi*, 59(5):89-91, May 1976.
67. WILDER, H.D; DALESKI, E.J. Kraft pulping kinetics. *Tappi*, 47(5):270-275, May 1964.

68. KLEINERT, T.N.; MARRACCINI, L.M.II. Alkaline pulping studies chemical consumption. *Tappi*, 48(3):170-174, Mar 1965.
69. CARROL, C.W. Development of a rate expression for kraft pulping reactions. *Tappi*, 43(6):573-579, Jun 1960.
70. WILDER, H.D; DALESKI JR, E.J. Delignification rate studies. *Tappi*, 48(5):293-297, May 1965.
71. KLEINERT, T.N. Mechanism of the alkaline delignification of wood. *Can. J. Res.*, 19(1):1-16, Jan 1966.
72. WILSON, G; PROCTER, A.R. Reaction of wood components with hydrogen sulphide. Part V: The kinetics of kraft and soda delignification of western hemlock. *Pulp Pap. Can.*, 71(22):67-71, Nov 1970.
73. LEMON, S; TEDER, A. Kinetics of the delignification in kraft pulping I. bulk delignification of pine. *Svensk Papperstidn.*, 76(11):407-414, 1973.
74. EDWARDS, L; NORBERG, S.E; TEDER, A. Kinetics of the delignification in kraft pulping. II. Bulk delignification of birch. *Svensk Papperstidn.*, 77(3):95-98, 1974.
75. TEDER, A; OLM, L. Extended delignification by combination of modified kraft pulping and oxygen bleaching. *Paperi Pu*, 63(4a):315-326, 1981.
76. KUBO, M et alii. Kinetic studies of kraft pulping. (3) effect of initial phase on selectivity of delignification. *Japan Tappi*, 37(11):999-1004, Nov 1983.
77. NELSON, P.J; TURLAN, G.M. Soda pulping of eucalyptus regnans wood Part I. Kinetics of delignification Div. rep. 1026, Prog. rep. F129(FD), July 1984.
78. MASURA, V. Alkaline degradation of spruce and beech wood. *Wood Sci. Technol.*, 16( ):155-164, 1982.
79. SCHOOON, N.H. Interpretation of rate equations from kinetic studies of wood pulping and bleaching. *Svensk Papperstidn.*, 86(2):R185-R193, 1982.
80. YAN, J.F. Molecular theory of delignification. *Macromolecules*, 14( ):1438-1445, 1981.
81. YAN, F.J; JOHNSON, D.C. Delignification and degelation: analogy in chemical kinetics. *J. Appl. Polym. Sci.*, 26( ):1623-1635, 1981.
82. YAN, F.J. Kinetics of delignification: a molecular approach. *SCIENCE*, 215(12):1390-1392, 1982.

83. SJOBLOM, K; MJOBERG, J; HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. *Paperi Puu*, 64(4):227-240, 1983.
84. KORTELAINEN, V.A; BACKLUND, E.A. Experiences with Extended Delignification of Hardwood and Softwood in a Continuous Digester. *Tappi*, 68(11):70-74, Nov 1985.
85. MANFREDI, V; BARRICELLO, L.E.G. Variação do rendimento em celulose sulfato ao longo do tronco de eucalipto. In: CONGRESSO ANUAL de CELULOSE e PAPEL, 18., São Paulo, 1985. Anais São Paulo, ABCP, 1985. p.5-30.
86. VASCONCELOS-DIAS, R.L; CLAUDIO-DA-SILVA, E. A influencia da densidade basica ... de eucaliptus grandis em suas caracteristicas... In: CONGRESSO ANUAL de CELULOSE e PAPEL, 18., São Paulo, 1985. Anais São Paulo, ABCP, 1985. p.31-67.
87. HARTLER, N; STADE, Y. Chip specifications for various pulping processes. In: Hatton, J.V., ed. *Chip quality monograph*. Atlanta, Tappi, 1979. p.273-301.
88. AKHTARUZZAMAN, A.F.M; LUNABBA, P; VIRKOLA, N-E. Influence of chip dimension and chip quality on the kinetics of kraft pulping. *Paperi Puu*, 61(3):133-144, 1979.
89. AKHTARUZZAMAN, A.F.M; VIRKOLA, N-E. Influence of chips dimension in kraft pulping. Part I. Mechanism of movement of chemicals into chips. *Paperi Puu*, 61(9):578-580, 1979.
90. AKHTARUZZAMAN, A.F.M; VIRKOLA, N-E. Influence of chip dimension in kraft pulping. Part II. Present state and scope of the study. *Paperi Puu*, 61(10):629-634, 1979.
91. AKHTARUZZAMAN, A.M.F. Influence of chip dimensions in kraft pulping. Predictive mathematical models. *Paperi Puu*, 62(10):607-614, 1980.
92. GONTHIER, Y; RENAUD, M. Etude des processus limitant. La cinétique de transformation d'une plaquette de bois... ATIP, 36(6/7):287-296, Jun-Sep 1982.
93. CHRISTENSEN, T; SMITH, C.C; ALBRIGHT, L.F; WILLIAMS, T.J. Dynamic modelling of the Kamyr digester: normal operation including hardwood-softwood swings. *Tappi*, 66(11):65-68, Nov 1983.
94. CHRISTENSEN, T; SMITH, C.C; ALBRIGHT, L.F; WILLIAMS, T.J. Modelling of batch kraft pulping and of Kamyr digesters. *Pulp Pap. Can.*, 85(8):55-60, 1984.

95. TYLER, D.B; EDWARDS, L.L. Predicting rejects from kraft cooking of overthick chips. *Svensk Papperstidn.*, 1982( ):R180-R184.
96. GUSTAFSON, R.R et alii. Theoretical model of the kraft pulping process. *I & E C Proc. Des. Dev.*, 22(1):87-96, 1983.
97. ARIS, R. Hierarchies of models in reactive systems. In: Stewart, W.E; Ray, W.H; Conley, C.C., eds. *Dynamic and Modelling of Reactive Systems*. New York, Academic Press, 1980. p.1-36.
98. SLATERY, J.C. Momentum, energy and mass transfer in continua. New York, McGraw-Hill, 1972. 679pp.
99. ZANOTTI, F; CARBONELL, R.G. Development of transport equations for multiphase systems. *Chem. Eng. Sci.*, 39(2):263-311, 1984.
100. HOWES, F.A; WHITAKER, S. The spatial averaging theorem revisited. *Chem. Eng. Sci.*, 40(8):1387-1392, 1985.
101. FROMENT, G.F; BISCHOFF, K.B. *Chemical reactor analysis and design*. New York, J. Wiley & Sons, 1980.
102. TIKKA, P.O; VIRKOLA, N-E. New sensor offers "window" into kraft pulping process. *South. Pulp Pap.*, 49(1):13-16, Jan 1985.
103. FINLAYSON, B.A. Non-linear analysis in chemical engineering. New York, McGraw-Hill, 1980.
104. VILLADSEN, J; MICHELSEN, M.L. Solution of differential equation model by polynomial approximation. New York, Prentice-Hall, 1978.
105. CAILLAUD, J.B; PADMANABHAN, L. An improved Semi-Implicit Runge-Kutta method for stiff systems. *Chem. Eng. J.*, (2):227-233, 1970.
106. MICHELSEN, M.L. An efficient general purpose method for the integration of stiff ordinary differential equations. *AICHE J.*, 22(3):594-597, 1976.
107. BIEGLER, M; DAMIANO, J.J; Blau, G.E. Nonlinear parameter estimation: a case study comparison. *AICHE J.*, 32(1)29, 1986.
108. D'ALMEIDA, M.L.O., coord. Celulose e Papel: tecnologia da fabricação de pasta celulósica. São Paulo, SENAI/IPT, 1981 v.1 (Publicação IPT, 1193).