

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA POLPAÇÃO KRAFT
ANTRAQUINONA**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto.

Ivan Carlos Georg

Engenheiro Químico

FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 2000

AGRADECIMENTOS

Expresso meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que de alguma forma auxiliaram na realização deste trabalho e em especial:

Ao Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto, pela orientação e discussão do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Luismar Marques Porto, pela discussão sobre os aspectos cinéticos do trabalho.

Ao Prof Dr. Marinho Bastos Qadri, pelo auxílio no método numérico.

À Empresa Igaras Papel e Embalagens S.A., pelo apoio financeiro e a disponibilização de suas instalações para realização da etapa experimental, ao Gerente Geral da Fábrica de Otacílio Costa, Sr Ivan Nazareno Pereira, por possibilitar a realização do presente trabalho e por sua paciência, ao Gerente Técnico pelas incessantes discussões e amizade sempre presente, aos Engenheiros Johnny Jordan e Marcia Souza e aos funcionários do Centro Técnico pelo auxílio constante.

A todos os amigos que não hesitaram em prestar auxílio, Caio e Mazzuco, pelas discussões sobre o algoritmo genético, Edevilson e Luizildo pela amizade incondicional, e especialmente Oswaldo Miqueluzzi, Omar Ali Shah, Luiz Suarez, por todo auxílio, compreensão, amizade e presença constante

A minha esposa Claudia Regina Campos Mendes e meus filhos Gabriel e Luisa, pela paciência e apoio sempre presentes.

“When you realize the difference
between the content and container
you will have knowledge”

Idries Shah

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
NOMENCLATURA	xii
RESUMO	xiii
SUMMARY	xiv
1. INTRODUÇÃO	001
1.1 Considerações gerais.....	001
1.2 O Processo kraft.....	002
1.3 Digestores descontínuos	004
1.3.1 Operação de digestores descontínuos.....	005
1.4 Terminologia padrão na polpação kraft	006
1.4.1 Definições Tappi.....	006
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	007
2.1 Introdução	007
2.2 Reações químicas dos constituintes da madeira	007
2.2.1 Estrutura e composição da madeira	007
2.2.2 Componentes intercelulares e da parede celular	008
2.2.3 Componentes estranhos.....	009
2.3 Reações dos carboidratos	010
2.3.1 Deacetilação	011
2.3.2 Reações de peeling.....	011
2.3.3 Reações de stopping.....	014
2.4 Reações com as xilanas.....	015

2.5 Reações da lignina	016
2.5.1 Modelos experimentais	017
2.6 Cinética e modelagem da polpação Kraft.....	024
2.6.1 Cinética química	025
2.6.2 Efeito da temperatura.....	025
2.6.3 Modelos que incorporam transferência de massa.....	027
2.7 Variáveis de processo	028
2.8 Utilização da antraquinona	029
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	031
3.1 Material.....	031
3.1.1 Madeira	031
3.1.2 Licor de cozimento.....	031
3.2 Polpação.....	031
3.3 Análises	033
3.3.1 Material processado	033
3.3.1.1 Rendimento.....	033
3.3.1.2 Determinação de lignina na madeira e polpa.....	033
3.3.1.2.1 Procedimento.....	034
3.3.1.3 Determinação dos carboidratos.....	034
3.3.1.3.1 Aparato.....	034
3.3.1.3.2 Reagentes.....	034
3.3.1.3.3 Procedimento.....	035
3.3.1.3.4 Calibração	036
3.3.2 Testes físicos.....	037

3.3.3 Resultados experimentais	037
4. MODELO CINÉTICO	039
4.1 Introdução	039
4.2 Descrição do modelo cinético	039
4.3 Equações do modelo cinético modificado	049
5. ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS	050
5.1 Introdução	050
5.2 Algoritmo genético	050
5.3 Descrição de uma geração do algoritmo genético	052
5.4 Representação do modelo cinético	053
5.5 Resultados da estimativa	055
6. MODELO FENOMENOLÓGICO	065
6.1 Introdução	065
6.2 Desenvolvimento do modelo	065
6.3 Método de resolução numérico	068
6.4 Apresentação do simulador e software de estimativa	079
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	082
7.1 Introdução	082
7.2 Conclusões	083
7.3 Sugestões	085
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	086
APÊNDICE I – Digestor Piloto	091
APÊNDICE II – Desfibrador Piloto	092
APÊNDICE III – Fluxograma simplificado do algoritmo genético	093
APÊNDICE IV – Sistema de equações cinéticas e fenomenológicas	094

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição das coníferas (teores médios).....	009
Tabela 2.2 – Correlação entre as principais reações da lignina e carboidratos durante a polpação kraft	023
Tabela 3.1 – Condições experimentais.....	032
Tabela 3.2 – Fatores de calibração dos carboidratos.....	036
Tabela 3.3 – Composição da mistura para calibração do cromatógrafo.....	036
Tabela 3.4 – Dados experimentais utilizados na estimativa dos parâmetros cinéticos	038
Tabela 5.1 – Parâmetros do algoritmo genético	054
Tabela 5.2 – Parâmetros estimados para lignina e celulose	056
Tabela 5.3 – Parâmetros estimados para glucomana e xilana	056
Tabela 5.4 – Parâmetros estimados para lignina e celulose com equações modificadas	059
Tabela 5.5 – Parâmetros estimados para glucomana e xilana com equações modificadas.....	059
Tabela 6.1 – Dados utilizados para simulação da lignina e carboidratos totais.....	071
Tabela 6.2 – Dados utilizados para simulação de carboidratos discriminados.....	074

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma simplificado do processo kraft	003
Figura 1.2 – Cavacos típicos de uma indústria de polpação.....	003
Figura 2.1 – Carbohidratos comumente encontrados na madeira.....	009
Figura 2.2 – Grupos funcionais da lignina.....	010
Figura 2.3 – Mecanismos da reação de peeling geralmente aceitos e reações stopping.....	013
Figura 2.4 – Reação de stopping: formação de ácido metasacarínico e grupo terminal.....	015
Figura 2.5 – Variação do rendimento de um cozimento kraft de 4-0 metilglucoronoxilana com a temperatura e duração do cozimento.....	016
Figura 2.6 – Remoção da lignina e outros materiais para cozimento kraft soda.....	019
Figura 2.7 – Blocos “construtores” do polímero lignina.....	020
Figura 2.8 – Estrutura proeminente da lignina em coníferas.....	021
Figura 2.9 – Clivagem das ligações beta-aril-éter, no modelo composto, por licores tipo soda e kraft	022
Figura 2.10 – Mecanismos geralmente aceitos para a ação da antraquinona na polpação kraft	030
Figura 3.1 – Distribuição dos componentes da madeira durante a polpação	037
Figura 3.2 – Distribuição das variáveis de processo, temperatura patamar, tempo para patamar e tempo de cozimento	037
Figura 4.1 – Mecanismo de reação para lignina.....	040
Figura 4.2 – Mecanismo de reação para carbohidratos.....	040
Figura 4.3 – Sensibilidade do resíduo diante da variação dos fatores pré-exponenciais modificados da cinética da lignina.....	044
Figura 4.4 – Sensibilidade do resíduo diante da variação das energias de ativação da cinética da lignina.....	045
Figura 4.5 – Sensibilidade do resíduo diante da variação dos fatores pré-exponenciais modificados da cinética da celulose	045

Figura 4.6 – Sensibilidade do resíduo diante da variação das energias de ativação para a cinética da celulose	046
Figura 4.7 – Sensibilidade do resíduo diante da variação dos fatores pré-exponenciais modificados da cinética da glucomana	046
Figura 4.8 – Sensibilidade do resíduo diante da variação das energias de ativação para a cinética da glucomana.....	047
Figura 4.9 – Sensibilidade do resíduo diante da variação dos fatores pré-exponenciais modificados da cinética da xilana	047
Figura 4.10 – Sensibilidade do resíduo diante da variação das energias de ativação para a cinética da xilana.....	048
Figura 4.11 – Mecanismo de reação modificado para carboidratos	049
Figura 5.1 – Valores preditos versus dados experimentais para lignina, valores normalizados com a composição de lignina da madeira.....	057
Figura 5.2 – Valores preditos versus dados experimentais para celulose, valores normalizados com a composição de celulose da madeira	057
Figura 5.3 – Valores preditos versus dados experimentais para glucomana, valores normalizados com a composição de glucomana da madeira	058
Figura 5.4 – Valores preditos versus dados experimentais para xilana, valores normalizados com a composição de xilana da madeira	058
Figura 5.5 – Valores preditos versus dados experimentais para lignina, valores normalizados com a composição de lignina da madeira (modelo modificado) ..	060
Figura 5.6 – Valores preditos versus dados experimentais para celulose, valores normalizados com a composição de celulose da madeira (modelo modificado)	060
Figura 5.7 – Valores preditos versus dados experimentais para glucomana, valores normalizados com a composição de glucomana da madeira (modelo modificado)	061
Figura 5.8 – Valores preditos versus dados experimentais para xilana, valores normalizados com a composição de xilana da madeira (modelo modificado)	061
Figura 5.9 – Valores preditos versus dados experimentais normalizados com a composição de lignina, celulose, glucomana e xilana da madeira (modelo modificado)	062
Figura 5.10 – Comparação da predição do modelo original e modificado com os dados experimentais para lignina	063

Figura 5.11 – Comparação entre simulação com modelo original e modificado e dados experimentais para lignina	064
Figura 5.12 – Comparação entre modelo original e modificado com os dados experimentais para carboidratos totais.....	064
Figura 5.13 – Simulação da relação álcali efetivo versus teor de lignina durante o cozimento..	065
Figura 6.1 – Discretização unidimensional para volumes finitos.....	069
Figura 6.2- Simulação do teor de lignina durante a polpação de pinus	071
Figura 6.3 – Simulação do teor de carboidratos totais para pinus.....	072
Figura 6.4 – Efeito da introdução de antraquinona no consumo de carboidratos totais.....	073
Figura 6.5 – Simulação da relação álcali efetivo versus teor de lignina	073
Figura 6.6 – Sobreposição de gráficos e simulação para carboidratos.....	075
Figura 6.7 – Simulação do rendimento de celulose versus rendimento lignina.....	076
Figura 6.8 – Simulação do rendimento de glucomana versus rendimento de de lignina.....	076
Figura 6.9 – Simulação do rendimento de xilana versus rendimento de lignina	077
Figura 6.10 – Simulação comparativa da xilana versus tempo acrescentando antraquinona	078
Figura 6.11 – Simulação comparativa da glucomana versus tempo acrescentando antraquinona.....	078
Figura 6.12 – Software de estimativa de parâmetros para polpação – tela de estimativa.....	080
Figura 6.13 – Software de simulação para polpação – tela de entrada de dados referentes ao processo	081
Figura 6.14 – Software de simulação para polpação, tela de apresentação de resultados	081

NOMENCLATURA

A_S	Área superficial específica do cavaco	(m ² /kg de madeira)
C_{Pj}^i	Concentração dos produtos de degradação do componente i	(kg/m ³)
Cs_j^i	Teor do componente i na fase sólida no cavaco	(kg/kg de madeira)
C_{Bulkj}^i	Concentração do componente i na fase licor	(kg/m ³) e (kmol i/m ³)
$D_{ef,i}$	Coefficiente de difusão efetivo do componente i	(m ² /min)
P	Carboidratos totais	(kg/kg de madeira)
L	Lignina total	(kg/kg de madeira)
\bar{E}_j^i	Energia de ativação do componente i para reação j	(1/K)
k_i	Coefficiente de transferência de massa para o componente i	(m/min)
\bar{K}_j^i	Fator pré exponencial para o componente i na reação j.....	(1/s)
M_i	Massa molecular do componente i	(kg/kmol)
x	Distância entre o centro e a semi espessura do cavaco	(m)
R_i	Taxa de degradação do componente i, para os componentes da madeira	(kg/m ³ min)
	e taxa de consumo de NaOH e NaSH	(kmol i/m ³ min)
$d_{NaOH/L}$	Relação estequiométrica	(massa molecular NaOH/ M_i Média Lignina)
$d_{NaOH/P}$	Relação estequiométrica.....	(massa molecular NaOH/ M_i Média Carboidratos)
e	Porosidade da madeira	(m ³ /m ³)
r	Massa específica da madeira	(kg/m ³)
$\bar{\nabla}$	Operador gradiente	

RESUMO

Em indústrias de celulose, o processo dominante é a polpação Kraft. A polpação ou cozimento da madeira representa a operação central na produção de celulose, onde se processam as reações com os componentes da madeira. Propõe-se neste trabalho um modelo matemático de polpação Kraft-antraquinona de *pinus taeda*. O modelo consiste de um sistema de equações diferenciais parciais que descrevem os efeitos cinéticos e difusivos dos reagentes. O reator é modelado como um reator de mistura perfeita. Foram realizados experimentos, em planta piloto, com várias faixas de temperatura e concentrações de álcali a fim de encontrar os parâmetros cinéticos através de estimativa pertinente. A polpa foi tratada adequadamente para análise dos componentes da madeira discriminados em lignina, celulose, glucomana e xilana, utilizando técnica de cromatografia gasosa. Os resultados experimentais encontrados mostram-se próximos aos dados da literatura para a espécie de madeira utilizada. É proposto o uso de um modelo cinético baseado nos mecanismos de reação dos componentes da madeira. O modelo é simplificado utilizando-se de análise de sensibilidade do modelo frente a variação dos parâmetros e simplificação do modelo cinético. Os resultados mostraram que a simplificação apresenta-se adequada para descrever o processo de polpação Kraft dentro da faixa de estudo. O modelo fenomenológico considera que o cavaco está impregnado no início da polpação. Leva-se em conta apenas a espessura do cavaco, dimensão perpendicular à direção das fibras, pois esta é a dimensão crítica, sendo em torno de cinco vezes menor que as outras dimensões. Os coeficientes de difusão efetivos foram retirados da literatura e os coeficientes de transferência de massa estimados através do número de Biot adequado a cada condição de processo. O perfil de temperatura durante o processo é conhecido. O modelo é capaz de prever o comportamento das curvas experimentais, para carboidratos e lignina, retiradas da literatura, bem como as curvas de consumo de álcali efetivo, para todas as fases de polpação. No entanto, o modelo mostrou um desvio considerável para os dados experimentais do componente xilana. Desenvolveu-se um programa computacional para a estimativa de parâmetros, utilizando um algoritmo genético, bem como para simulação do processo. O programa apresenta-se com metodologia para visualização dos resultados através de ferramenta gráfica.

SUMMARY

Kraft pulping is the dominant process of pulp industry. The pulping of wood in digesters is the central operation of the cellulose production, where the reactions of compounds of wood are processed. In this work a mathematical model for kraft-antraquinone pulping of *loblolly pine* is proposed. The model consists of a system of partial differential equations describing the combined effects of pulping kinetics and diffusion of reactants. The reactor was modeled as a perfectly stirred reactor. Experiments were performed, in a pilot plant equipment, with different temperatures and alkali concentrations, to find the kinetic parameters through suitable estimation. Pulp was analyzed for wood compounds as lignin, cellulose, glucomannan and xylan, with gas chromatography techniques. The experimental results are close to those found in the literature, for the same wood specimen. A kinetic model based on reaction mechanisms of wood components is proposed. The model was simplified, with the aid of sensitivity analysis in relation to parameter variations and pulping process, in the range studied. Results showed the simplification to be adequate for the description of the pulping process, in the range studied. The phenomenological model considers that at the beginning of the process the wood chip is completely impregnated. Only the chip thickness, which means the dimension times smaller than the other dimensions. Effective diffusion coefficients were taken from literature and mass transfer coefficients were estimated using the adequate Biot relation for each process condition. The temperature profile along the process is known. The model was able to predict the behavior of experimental curves for carbohydrates and lignin extracted from literature, as well as the effective alkali consumption curves, for all pulping stages. However, the model showed a considerable deviation from experimental data of the component xylan. A computational software was developed, to estimate parameters, using genetic algorithm, as well as to simulate the process. The software features graphic tools to visualize the results of simulations.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Dahl (1884), desenvolveu o processo de polpação da madeira em escala industrial através da recuperação dos reagentes em caldeiras de recuperação. Desde esta época ocorreram grandes inovações tecnológicas no processo de polpação Kraft. A maioria deste desenvolvimento surgiu de abordagem empírica. Logo após a Segunda Guerra Mundial, entretanto, o desenvolvimento sistemático do processo permitiu que os experimentos não fossem realizados aleatoriamente, possibilitando assim modificações e otimizações do processo de polpação.

A indústria nacional de celulose e papel obteve um crescimento vertiginoso nos últimos 30 anos. A rápida expansão da indústria deve-se em parte ao sucesso do uso de matérias primas fibrosas adequadas, tanto no aspecto da silvicultura quanto às exigências dos processos industriais. As fibras longas de celulose, necessárias para papéis resistentes, como por exemplo no uso de embalagens (sacos de papel, caixas de papelão, etc.), obtidas normalmente a partir de madeiras de diversos pinheiros, estavam inicialmente disponíveis na forma de fibras de araucária, a única espécie de pinheiro nativa no Brasil. As reservas de araucária estavam praticamente esgotadas na década de 1960 e o setor papelero decidiu introduzir o *pinus elliottii* e o *pinus taeda*, originários do sul dos Estados Unidos, que adaptaram-se perfeitamente às condições existentes no planalto do sul do Brasil, sendo que seu desenvolvimento é mais rápido do que na região de origem, devido ao baixo pH do solo e da maior incidência de luz solar.

Em geral é aceito que o Brasil ainda possui um enorme potencial de expansão de sua indústria papelera, devendo assim ampliar sua participação no mercado internacional, uma vez que o seu consumo per capita de papel, em torno de 35 kg/ano, é muito baixo em relação aos países mais desenvolvidos (de 200 a 300 kg/ano), o que torna o mercado interno bastante promissor. Diante das exigências estabelecidas pelo mercado nacional e internacional, a indústria necessita aplicar constantes melhorias no processo. Para alcançar este *status*, será necessário investir em pesquisa genética e silvicultural, desenvolvimento de novos processos industriais e até de novos mercados consumidores.

A fibra de celulose é a matéria-prima para a produção de papel, e a sua obtenção a partir da polpação (cozimento) da madeira, é o coração de uma indústria de papel e celulose. O aumento da produtividade de 0,4% já justifica, por exemplo, o investimento em controle computacional na área de polpação, sendo que este aumento pode atingir até 10% segundo Gudoz e Norris, citado por Park (1988). Assim, o conhecimento mais profundo do processo de polpação, seus mecanismos de reação com os diferentes constituintes da madeira e variáveis de processo, é necessário para tomar decisões em relação a modificações do processo produtivo, bem como de seu controle. A utilização de ferramentas adequadas para a análise, otimização e controle do processo mostra-se vantajosa.

O presente trabalho tem como objetivo principal contribuir para o aprofundamento do conhecimento do processo de polpação Kraft e para o desenvolvimento de ferramentas adequadas à análise e estimativas pertinentes ao processo de polpação Kraft.

1.2 O PROCESSO KRAFT

No processo Kraft, uma mistura de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio é usada como reagente na polpação da madeira. O sulfeto acelera a deslignificação, conseqüentemente, os cavacos de madeira são expostos ao álcali por um tempo menor do que em um processo em que se use apenas hidróxido de sódio.

O processo Kraft de produção de celulose é o de maior emprego no Brasil e no exterior. Deve-se às seguintes razões o sucesso nos últimos cinqüenta anos deste processo:

- Grande flexibilidade em relação às espécies de madeira;
- Qualidade das pastas produzidas;
- Processo eficiente e econômico na recuperação dos reagentes, introdução do dióxido de cloro no branqueamento, e métodos de produzi-lo economicamente.

A figura 1.1 ilustra o processo Kraft que, resumidamente, pode ser descrito em suas etapas principais como: descascamento e picagem da madeira, polpação (cozimento) dos cavacos com solução alcalina, que denomina-se licor de cozimento, consistindo de uma solução aquosa, principalmente de soda e sulfeto de sódio ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), lavagem da polpa, concentração e queima do licor negro, caustificação de Na_2CO_3 e calcinação de CaCO_3 , secagem da pasta celulósica ou sua utilização para

fabricação do papel. Observe-se que o ciclo do licor é fechado, permitindo a recuperação dos reagentes utilizados na polpação, bem como produção de energia na caldeira.

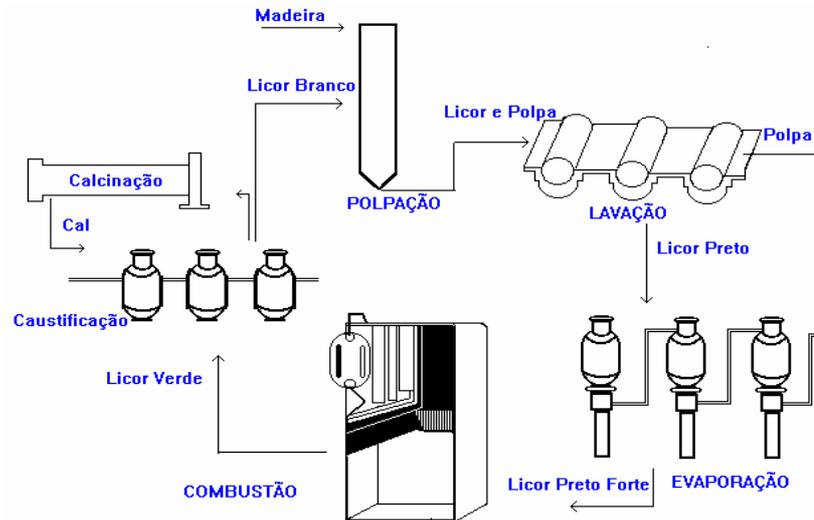


FIGURA 1.1 - Fluxograma simplificado do processo Kraft.

A madeira estocada no pátio é lavada, descascada e picada em forma de cavacos com dimensões preestabelecidas. Cavacos com suas dimensões típicas podem ser observados na figura 1.2. Os cavacos permanecem em pilhas geralmente ao ar livre e são levados ao digestor, onde recebem os reagentes para as reações de deslignificação, onde então são aquecidos direta ou indiretamente.

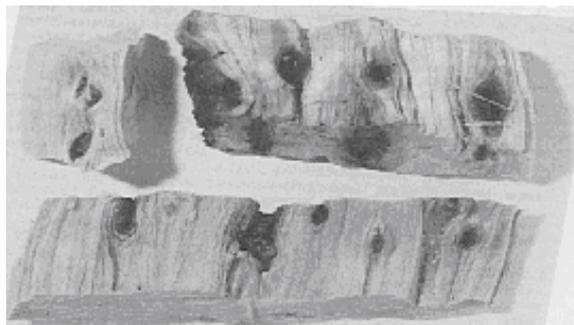


FIGURA 1.2. - Cavacos típicos de uma indústria de polpação. Fonte: Kocurek (1983).

Após o cozimento a polpa é depurada de nós e rejeitos no processo de refino, é lavada em filtros rotativos separando assim os reagentes residuais e a matéria orgânica dissolvida na fase líquida, formando o licor negro. O licor negro é levado para os evaporadores onde é concentrado a um teor de sólidos de 42% a 50%, depois é enviado a um concentrador que eleva o teor de sólidos para 60%,

seguindo então para a caldeira de recuperação onde é queimado. A combustão é controlada para produzir um fundido inorgânico rico em sulfeto e carbonato de sódio, com a menor quantidade possível de sulfato de sódio. O fundido da caldeira é dissolvido em água e caustificado com cal virgem, produzindo uma solução de hidróxido e sulfeto sódio que será utilizada em 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 podem ser enviadas às máquinas de papel, onde se produz o papel de fibras não branqueadas, ou então para um sistema de branqueamento para remoção da lignina residual e dos grupos cromóforos da polpa. A polpa, quando não utilizada imediatamente é estocada em tanques, podendo estar úmida ou sofrer processo de secagem.

1.3 DIGESTORES DESCONTÍNUOS

Os digestores, onde as reações de polpação ocorrem, podem ser contínuos ou descontínuos. Os volumes dos digestores descontínuos variam entre 70 a 350 m³, produzindo de 5 a 25 toneladas de polpa seca por batelada, com uma carga de 11-54 toneladas de madeira seca com rendimento de 46%. Os digestores descontínuos, podem ter aquecimento direto ou indireto, sendo que os digestores de aquecimento indireto são equipados com circulação forçada do licor e trocadores de calor na linha de circulação. O aquecimento direto é realizado pela injeção de vapor vivo pela base cônica do digestor, sendo que este método é utilizado pela rapidez de aquecimento e simplicidade de utilização, com a desvantagem da diluição do licor de cozimento e não uniformidade no aquecimento durante a fase de aquecimento. O efeito de não uniformidade no aquecimento pode ser minimizado por um aquecimento lento e gradual suportado pela circulação natural do calor (mecanismos convectivos). Pode-se ainda utilizar, em digestores de aquecimento direto, uma alta concentração de álcali seguido de aquecimento rápido, produzindo-se também polpas de boa qualidade.

Digestores de aquecimento indireto produzem polpas de grande uniformidade eliminando assim o problema de vapor condensado. Este tipo de reator tem a desvantagem, em relação aos reatores de aquecimento direto, de não permitir uma velocidade de aquecimento maior, demonstrando sob este aspecto, uma flexibilidade menor. A escolha do tipo de reator vai depender destas características principais, bem como do custo de implantação, sendo que no caso dos digestores de aquecimento indireto necessita-se um investimento maior; Contudo, consegue-se uma polpa mais uniforme sem maiores modificações no processo, facilitando as estratégias de controle.

1.3.1 OPERAÇÃO DE DIGESTORES DESCONTÍNUOS

Os digestores são preenchidos pelos cavacos e acomodados com vapor (“*steam packer*”), seguindo-se a carga de licor pelo topo do digestor, após alcançar-se o fator de empacotamento (volume de cavacos por volume total do digestor) desejado, que varia de 0,4 a 0,6.

A relação entre o líquido, incluindo a umidade da madeira, e a massa de cavacos é de 3:1 a 4:1. O licor possui tipicamente 13 a 18 % do álcali efetivo sobre a madeira seca expresso em NaOH e a sulfidez geralmente é de 20 a 25%. Normalmente para atender à especificação do álcali efetivo requerido para o cozimento, é necessário menos licor do que a relação licor-madeira especificada, desta forma é adicionado licor negro fraco que provém da lavagem da polpa. O tempo total para a carga é de 10 a 30 minutos. Geralmente o licor já entra a uma temperatura de 90 a 100° C sendo aquecido a 170° C, levando em torno de 30 a 70 minutos para alcançar tal temperatura, dependendo das necessidades de produção bem como da disponibilidade de energia e produto requerido.

Após a fase de aquecimento, a temperatura é mantida neste patamar, por 30 a 40 minutos, sendo o digestor então descarregado. A taxa de aquecimento depende da taxa de degasagem, que consiste na retirada de gases indesejáveis, com o objetivo de uniformizar a pressão interna do digestor, mantendo a pressão interna igual ou próxima da pressão de vapor correspondente à temperatura do licor. Assim a evolução do cozimento é determinada pela combinação da taxa de aquecimento, temperatura patamar e o tempo de cozimento, assim como da estratégia de degasagem.

Geralmente a degasagem inicia-se a 100 °C. A válvula é mantida aberta, retirando assim o ar que se encontra no interior dos cavacos e do digestor. A 120 °C fecha-se a válvula que é reaberta em 140-150° C e mantém-se aberta até a temperatura de 170 °C, quando é fechada para manter o patamar. A estratégia de degasagem influencia a impregnação dos cavacos que é função da pressão interna do digestor, influenciando nos mecanismos difusivos. Esta influência é mais pronunciada quando os cavacos entram no digestor sem uma prévia impregnação, acarretando um cozimento não uniforme. Ainda a recuperação da terebintina pode ser otimizada através da estratégia de degasagem. Gustafson (1989), George (1991) e Iribarne e Schroeder (1997) mostram a importância da pressão na qualidade da polpa, sugerindo uma pressão maior no interior do digestor, com uma maior taxa de aquecimento, favorecendo assim a impregnação dos reagentes encontrados no licor. Vale salientar que acrescentando uma fase de pré-impregnação, aumenta-se o tempo total do processo, que pode tornar-se economicamente inviável, em face à utilização de pressões maiores na fase de aquecimento. No final

do cozimento, os cavacos deslignificados são descarregados pela base do digestor e levados pneumaticamente para um tanque de descarga (*blow tank*) de onde seguem para refino e lavagem.

1.4 TERMINOLOGIA PADRÃO NA POLPAÇÃO KRAFT

Em muitas indústrias uma terminologia comum foi desenvolvida durante anos que é única para a indústria. A indústria de polpação não é exceção. Há variações regionais e deve-se tomar o devido cuidado com a utilização da terminologia. O que segue é um resumo da terminologia mais utilizada. Podendo-se utilizar para consultas Laurila e Hattari (1986)

DEFINIÇÕES TAPPI (ESTADOS UNIDOS)

As seguintes definições encontram-se em Tappi Standards (1997) .

1. Químicos Totais: Todos sais de sódio, expressos como Na_2O .
2. Álcali Total: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{NaSO}_3$, todos expressos como Na_2O .
3. Álcali Ativo: $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$, expresso como Na_2O .
4. Álcali Efetivo: $\text{NaOH} + 1/2\text{Na}_2\text{S}$, expresso como Na_2O .
5. Sulfidez: Razão percentual entre Na_2S , expresso como Na_2O e álcali ativo.

Obs.: Todos estes termos podem ser expressos também como NaOH , que é a terminologia adotada nos países Escandinavos, Canadá e no Brasil .

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

É reconhecida a importância do conhecimento básico dos fenômenos envolvidos na polpação, no que concerne às reações químicas, e as variáveis de processo, para um estudo mais profundo, exigindo-se um conhecimento preciso dos fundamentos do processo de polpação. Não é possível se ter um bom conhecimento da polpação Kraft sem um conhecimento detalhado da estrutura química dos componentes da madeira. Com certeza, avanços futuros dependerão deste conhecimento, bem como também do conhecimento de como os componentes da madeira estão distribuídos nas paredes celulares.

Desta forma, decidiu-se abordar na revisão bibliográfica as reações dos constituintes da madeira e os principais aspectos da polpação Kraft, ressaltando a importância de seu conhecimento. A seguir apresenta-se uma breve revisão dos principais aspectos da polpação Kraft, apontando a literatura relevante, bem como as distinções entre as diferentes abordagens.

2.2 REAÇÕES QUÍMICAS DOS CONSTITUINTES DA MADEIRA

2.2.1 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DA MADEIRA

As propriedades da madeira que são de interesse particular na polpação são:

1. A estrutura porosa, que permite a penetração da água e dos reagentes químicos;
2. Heterogeneidade química, permitindo reações seletivas de seus constituintes;
3. A forma fibrosa das paredes celulares da celulose, que permite quando separadas, serem reorganizadas de forma randômica, conhecida como papel.

As paredes fibrosas são feitas quase inteiramente de celulose e hemicelulose, que corresponde em média a 70% da madeira em peso seco. A parede fibrosa da célula é composta de duas camadas: uma

fina camada exterior (parede primária) e uma, menor, interna na cavidade da célula (parede secundária). A substância que cimenta a parede externa é chamada de camada intercelular ou lamela média, que é composta principalmente de lignina. Nas seções entrelaçadas da madeira, a parede primária das duas células e da lamela média, que cimenta essas células, aparece uma camada. Esta camada tri-planar é chamada de lamela média composta, como explica George (1991) e Casey (1960). “Quando da remoção total dos constituintes da madeira, ocorre uma separação das fibras na lamela média, deixando a parede primária intacta”, Kazi et al. (1997). Para ocorrer esta separação, os componentes da lamela média devem ser removidos quimicamente. Adicionalmente, o ataque químico sobre os componentes da parede celular, principalmente a camada S_2 , deve ser controlada, resultando assim uma polpa com as necessárias características físicas e químicas.

Do ponto de vista da polpação química, é interessante classificar os componentes químicos da madeira em dois grupos :

1. Aqueles que formam a estrutura da parede celular e intercelular;
2. Componentes estranhos, que não são essenciais na construção da estrutura celular da madeira.

2.2.2 COMPONENTES INTERCELULARES E DA PAREDE CELULAR

Os componentes da parede celular e intercelular são de interesse primário para a polpação. Eles são classificados em :

1. Polissacarídeos, principalmente celulose e hemiceluloses, que são polímeros de carboidratos compostos de açúcares simples e açúcares ácidos. As ligações entre as unidades de açúcares podem ser hidrolizadas por tratamento ácido ou alcalino, neste caso sendo mais resistentes. Tipicamente a celulose corresponde a 40-50% do peso da madeira, as hemiceluloses correspondem 20-30%, (ver Figura 2.1). A Tabela 2.1 mostra os carboidratos mais importantes em coníferas. Detalhes podem ser encontrados em Casey (1960).
2. Lignina, que é um polímero complexo composto de unidades de hidroxifenilpropano e é de característica fenólica, corresponde a 20-35% do peso seco da madeira. (Ver Figura 2.2) . Sendo de

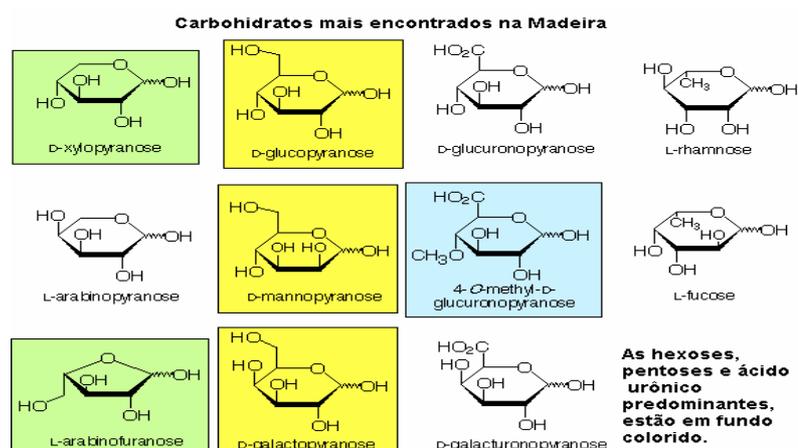


FIGURA 2.1 - Carboidratos mais encontrados na madeira.

natureza plástica natural, está geralmente distribuída como uma matriz nos espaços das microfibrilas nas paredes primária e secundária, na lamela média, e tem como função conectar as células umas às outras, dando assim a característica rígida da madeira, Higuchi (1986).

TABELA 2.1. – Composição das Coníferas (teores médios)

Componentes	% sobre o peso da madeira seca
Lignina	30
Celulose	40
Xylanas	8
Galactoglucomanas	17
Arabinogalactanas	2
Glucana	1
Galactana	1

2.2.3 COMPONENTES ESTRANHOS

A madeira contém pequenas quantidades de outras substâncias, além da celulose, hemicelulose e lignina. Segundo Sjöstrom (1981), sais inorgânicos, tanino, e açúcares simples podem ser extraídos da madeira com água, assim como a maior parte da arabinogalactana. Os extrativos orgânicos solúveis são em média, para folhosas, 2 a 3% e 10% para coníferas. Gardener e Barton (1958) mostram que os extrativos orgânicos solúveis nas espécies do Norte do Pacífico variam de 5 a 25% sobre o peso da madeira. A terebintina e o óleo de pinho são exemplos de extrativos usados comercialmente. Sobre a distribuição dos componentes nas paredes celulares, ver Casey (1960).

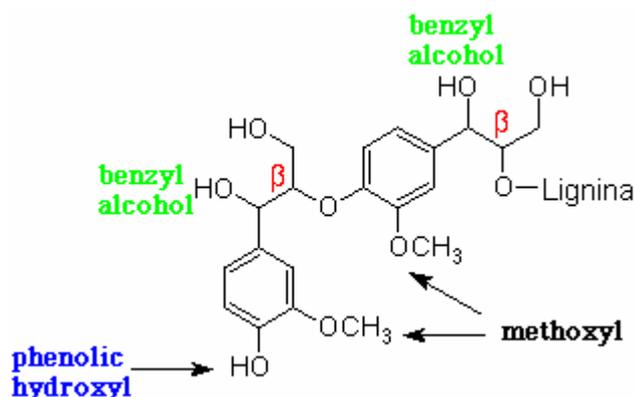


FIGURA 2.2 - Grupos funcionais da lignina

2.3 REAÇÕES DOS CARBOHIDRATOS

O objetivo último da polpação química é a liberação das fibras celulósicas da madeira através da deslignificação (remoção da lignina) sem a degradação ou remoção dos polissacarídeos mais importantes. Infelizmente a polpação alcalina não é totalmente seletiva para a lignina. Sendo assim, os carboidratos e a celulose são degradados pelo licor de cozimento.

Kocurek et al. (1983) explica que a remoção dos carboidratos e da celulose podem exceder à da lignina. Glennie et al. (1962), mostram que a concentração de xilana no licor de cozimento alcança um máximo quando a temperatura máxima de cozimento é alcançada, e depois cai rapidamente por causa da decomposição do polissacarídeo pelo álcali aquecido. Sjöstrom (1981) mostra que a perda de celulose é de aproximadamente 5% da madeira original.

Segundo Wise et al.(1962) e Buchert et al. (1995), após a polpação as hemiceluloses remanescentes não são necessariamente idênticas aquelas originalmente presentes na madeira, porque o álcali pode mudar suas estruturas através de reações heterogêneas. Buchert et al.(1995), sugerem um estudo mais aprofundado destas modificações, no que concerne às xilanas. Ainda é possível, que algumas das hemiceluloses dissolvidas no licor, modificadas por reações homogêneas na solução, redepõem sobre as fibras, o que ocorre dentro da estrutura porosa da fibra.

As reações da celulose e das hemiceluloses foram extensivamente estudadas por muitos investigadores, principalmente através do uso de amostras de polissacarídeos isolados. As principais reações que ocorrem na presença de álcali são:

1. Saponificação dos grupos acetil em hemiceluloses acetiladas, da galactoglucomana em coníferas e da 4-0-metilglucoronoxilana em folhosas;
2. Perda seqüencial das unidades de açúcares do polissacarídeo reduzido, chamada de reação de “peeling”, desfolhamento, seguida de uma reação chamada de “stopping”, reação que previne perdas;
3. Clivagem randômica da maior parte da cadeia de polissacarídeos;
4. Remoção do grupo metoxil e depois glucoronosil das arabinoxilanas (4-0-metil-glucorono) e 4-0-metilglucoronoxilana.

As taxas com que cada uma destas reações ocorrem são dependentes do pH, da temperatura e do meio alcalino. Muitos estudos mostram que a taxa de degradação dos carboidratos não é afetada por íons HS^- , citados em Kocurek et al. (1983).

2.3.1 DEACETILAÇÃO

Das reações citadas acima, a deacetilação é a mais rápida. De fato, as hemiceluloses isoladas por extração com solução de álcali concentrado a temperatura ambiente não contém grupos acetil, e espécies de madeira tipo “spruce” são deacetiladas em 15 min a 62 °C e pH 13. A baixos valores de pH, menores que 11,4, segundo Kocurek et al. (1983), a 4-0-metilglucoronoxilana contendo 0-acetil substituinte, foi completamente deacetilada em 40 minutos a 170 °C. Imamura (1993), conclui que a polpa acetilada sofre menor degradação, causada pelo entumescimento, onde o acesso aos grupos hidroxil da lignina e holoceluloses são bloqueados, prevenindo assim a formação de radicais fenólicos, que são bloqueados por esterificação.

2.3.2 REAÇÕES DE PEELING

As reações de peeling manifestam-se principalmente com perda de rendimento, e ocorrem primeiramente durante a fase de aquecimento. Sjostrom (1981) mostrou que as perdas de carboidratos no cozimento, são grandes principalmente no começo do cozimento, fase de aquecimento, para cozimento de coníferas. Quando apenas 5% da lignina foi removida, aproximadamente 15% de carboidratos já foram consumidos.

Nas reações de peeling as unidades de açúcar na parte terminal da cadeia de polissacarídeo, são removidos de forma gradativa até que as reações tipo stop comecem estabilizando o polissacarídeo contra novas reações de peeling. O carboidrato perdido nas reações de peeling são convertidos em vários ácidos hidroxílicos, que reduzem a concentração de álcali efetivo do licor de cozimento. Os carboidratos que sofrem as reações de stop mantêm-se relativamente estáveis até que temperaturas maiores são alcançadas. Neste momento, clivagem randômica da parede glicosídica gera novos grupos reduzidos que poderão ser atacados por nova reação de peeling (Reação de peeling secundário). Wise et al.(1962), mostram que o peeling secundário não é importante para celulose, tendo menos de 1% de perda para o *Pinus elliottii*, em polpação Kraft. Muitos aspectos das reações de peeling podem ser apreciados em Kocurek et al. (1983). Os mecanismos mais aceitos encontram-se na Figura (2.3).

Como indicado anteriormente, as reações de peeling começam na parte terminal do grupo reduzido do polissacarídeo. A unidade de açúcar no grupo reduzido na parte terminal do polímero está na forma de hemiacetal ou um isômero de piranose (I, Figura 2.3). O restante da cadeia de polissacarídeo, designado por um R, é fixado pelo átomo de oxigênio na posição 4, sendo o polímero celulose uma xilana ou glucomana.

O isômero de hemiacetal (I, figura 2.3) está em equilíbrio com o isômero aldeído acíclico (II). Por causa do grupo carbonil em C-1 na aldose (II), o hidrogênio junto a C-2 é ácido suficiente para ser removido rapidamente em um meio alcalino. O resultado, o íon carbônium (enediolato) estabilizado por ressonância pode reverter para a aldose (II) inicial, formando o epímero C-2 (IV) (açúcares epiméricos diferem na configuração de apenas um dos átomos de carbono), ou ser convertido para a ketose (VII) correspondente. A maioria dos produtos é a quetose (VII), e os íons (III) e (VI) devem estar em equilíbrio por prototopia sem transição através do enediol (V). Similarmente, por causa do grupo carbonil em C-2 na quetose (VII), o hidrogênio ligado a C-3 pode ser facilmente retirado através do meio alcalino.

A espécie resultante, o carbônium (VIII) estabilizado por ressonância é instável, e é neste ponto que ocorre o peeling (eliminação). O ânion RO⁻ (cadeia de polissacarídeo remanescente) é eliminado para a forma (IX) do grupo terminal original. O composto (IX) rapidamente forma a alfa-dicetona (X), que forma uma variedade de produtos ácidos, com a maioria dos produtos, ácido gluco isosacarínico ((XI), R' = CH₂OH, Figura 2.3), sendo formado por um rearranjo tipo ácido benzílico, como demonstrado por MacLeod et al. (1982) e Whistler et al. (1958). Polissacarídeos contendo unidades de manose (IV), que são epiméricos em C-2 com a glucose, também formam ácido glucoisossacarínico (XI), como

produto mais freqüente na degradação alcalina. As xilanas são degradadas pelo mesmo mecanismo, produzindo em sua maioria ácido xilo-isosacarínico ((XI), R'=H). O ânion RO⁻, incluindo o resto da cadeia de polissacarídeo, contém outro grupo terminal reduzido, idêntico ao (I), que pode ser rearranjado e ser removido da mesma forma.

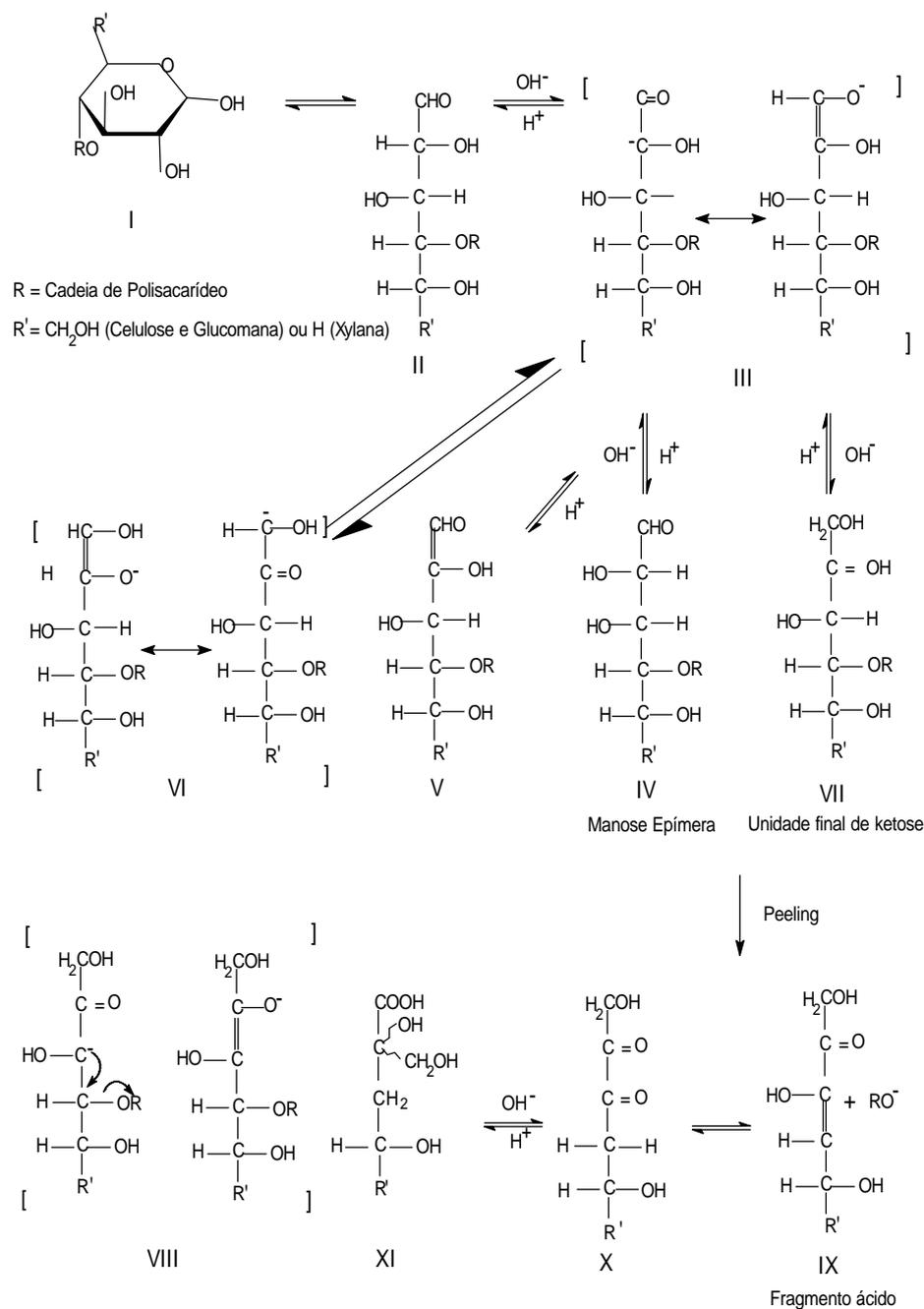


FIGURA 2.3 - Mecanismos da reação de peeling geralmente aceitos, e duas reações de stopping.
Fonte: Kocurek et al. (1983).

2.3.3 REAÇÕES DE STOPPING

Se as reações de peeling não param, eventualmente os polissacarídeos poderiam ser convertidos em ácidos solúveis. Particularmente para a celulose este efeito é de menor ocorrência. Franzon et al. (1957) e Hass et al. (1967), citados por Kocurek et al. (1983), calcularam para a degradação alcalina da celulose à uma variedade de temperaturas, que uma média de 65-70 unidades de glucose sofrem peeling no grupo terminal reduzido do polímero antes que as reações de peeling cessem. MacLeod et al. (1982), Nevel et al. (1985), Sjostrom (1981), Whistler (1958), discutem o término das reações de peeling como sendo um rearranjo do grupo terminal tornando-se assim estável ao peeling (stopping), ou ainda como sugere Gentile (1985), o grupo terminal ficaria fisicamente inacessível ao reagente alcalino, considerando que a celulose que tem características cristalinas, é mais susceptível a este tipo de inacessibilidade. A mesma afirmação não é válida para as hemiceluloses, por causa de sua natureza amorfa. Sendo assim, no que concerne às hemiceluloses, a hipótese de stopping físico não é válida.

No stopping “químico”, o peeling fica inoperante depois de um número limitado de eliminações por causa do hidrogênio ativo em C-2 no polissacarídeo original (I) Figura 2.4, fazendo com que o grupo hidroxílico C-3 fique lábil. O íon carbônium (II) formado pela remoção do próton de C-2 no álcali pode, mesmo que o arranjo para formar a quetose, que forma o ponto onde inicia o peeling, eliminar um íon hidroxílico, como mostrado na Figura 6. O rearranjo tipo ácido benzílico da dicetona (XII) precede a unidade terminal do ácido metasacarínico (XIII). Assim a cadeia de polissacarídeos tem um grupo carbonila terminal, e as reações de peeling não podem continuar. A temperaturas abaixo de 150 °C as reações de peeling são responsáveis pela perda em peso da celulose em solução alcalina, mas a 170 °C começa a hidrólise alcalina das ligações glicosídicas. Isto incrementa as perdas principalmente porque expõe novos grupos terminais reduzidos onde o peeling pode recomeçar, mas se a clivagem ocorre perto da parte terminal da cadeia, o pequeno oligossacarídeo formado pode migrar para a solução.

A degradação da celulose é em sua maioria uma reação heterogênea. As hemiceluloses, são rapidamente solubilizadas, e sua degradação é mais rápida que a da celulose como descrito por Kocurek et al. (1983).

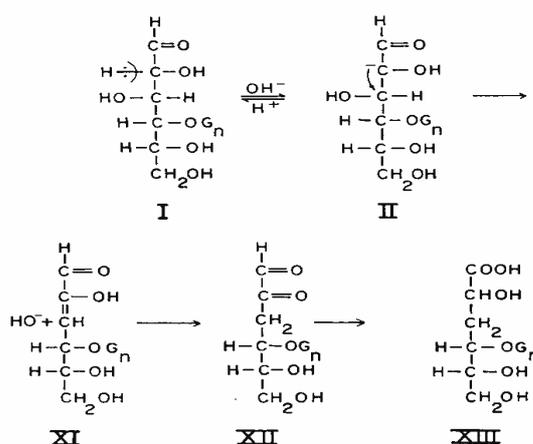


FIGURA 2.4. - Reação de stopping: formação de um ácido metassacarínico e grupo terminal. Fonte: Kocurek et al. (1983) .

2.4 REAÇÕES COM AS XILANAS

As xilanas são menos facilmente degradadas do que os polímeros de manose, mesmo assim elas sofrem modificações durante os processos de polpação Kraft. Os resíduos de ácido 4-0-metilglucurônico são parcialmente ou completamente removidos, dependendo o quão severas são as condições, e o grau de polimerização da xilana é menor. A relativa estabilidade das xilanas, como poder-se-ia esperar, é causada pela presença do ácido 4-0-metilglucurônico, presente no polímero original. Segundo Aurell (1963), um substituinte estável em C-2 do resíduo terminal da aldose poderá prevenir as reações de peeling, bloqueando a formação de íons, mas mesmo abaixo de 100 °C os grupos terminais de ácido urônico ligados à parte terminal da unidade de xilose são facilmente clivados pelo álcali e assim não podem parar a degradação. A relativa estabilidade das xilanas, tanto em coníferas como em folhosas, ao álcali é resultado da presença de uma seqüência de unidades de ácido galactourônico-xilose e ramanose perto da parte terminal da molécula.

Thompson et al. (1965) sugerem que a presença do grupo carbonila deixa o metoxila instável ao álcali em torno de 120 °C, mas perdas preferenciais de grupos metoxila não foram observados em reações heterogêneas com os licores alcalinos. Hamilton e colaboradores citado por Kocurek et al. (1983), em seu estudo pioneiro, isolaram 4-0-metilglucuronoxilanas de um cozimento Kraft e examinaram os produtos através da acidificação do licor. A influência da temperatura pode ser observada na Figura 2.5.

Buchert et al.(1995), mostram que com o incremento de 18 para 22% de álcali ativo, o total de grupos hidroxila nas xilanas acessíveis é diminuído para uma mesma concentração de lignina. O incremento na alcalinidade do licor de cozimento diminui a quantidade de grupos laterais de arabinose em 10% e diminui os grupos laterais dos ácidos 4-0-metilglucurônico e hexenurônico em 50-65%. Sendo assim a alcalinidade e o perfil de álcali na polpação kraft são fortemente afetados pelos grupos carboxílicos da polpa.

Pode-se observar que os resultados encontrados são conflitantes no tocante ao isolamento das xilanas em soluções alcalinas isto ocorre provavelmente por causa das diferenças experimentais como pH, concentração e taxa de aquecimento assim como dificuldades em estimar pequenas quantidades de ácido urônico em xilanas tratadas por álcali.

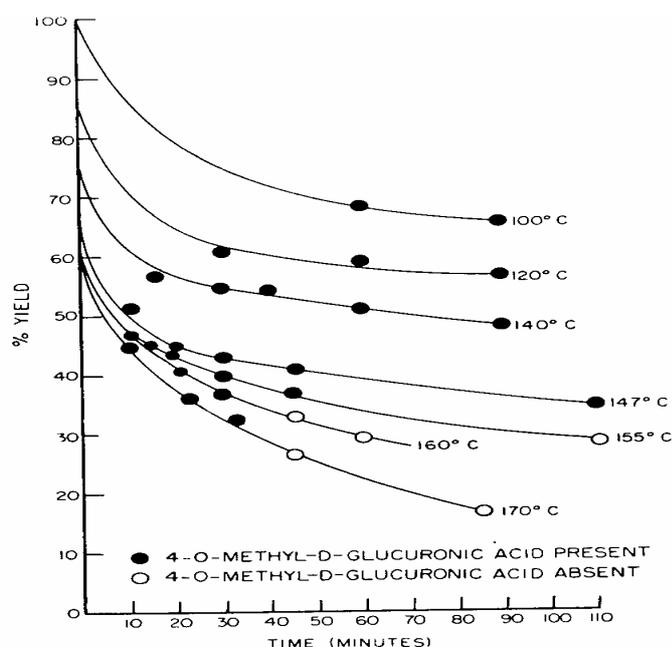


FIGURA 2.5 - Variação do rendimento de um cozimento Kraft de 4-0 metilglucuronoxilana com a temperatura e a duração do cozimento. Fonte: Kocurek et al. (1983).

2.5 REAÇÕES DA LIGNINA

Sabe-se que a madeira pode ser deslignificada com uma simples solução alcalina de hidróxido de sódio. Eaton (1870), citado por Park (1988) originalmente descobriu que a adição de sulfeto faz com que o licor reaja com mais rapidez com a lignina, dando um rendimento maior para uma mesma retirada de lignina. Desta forma as reações da lignina são relacionadas com as concentrações dos íons hidroxila e

hidrossulfito. Herschmille (1997), mostra que o hidrossulfito aumenta a seletividade para o ataque da lignina, destacando como aspecto mais importante para sua utilização, neste caso, o aumento de rendimento, e a utilização de temperaturas menores.

A Figura 2.6 mostra as taxas relativas da dissolução da lignina durante cozimentos Kraft e soda. A concentração inicial de alcali efetivo foi de 42 a 42,6 g/l como Na_2O , correspondendo a 1,4 N de NaOH em cada caso, e o licor Kraft continha 18,5 g/l de sulfeto de sódio como Na_2S , correspondendo a 30% de sulfidez. O montante de lignina removida em um dado tempo é maior com o licor Kraft do que com o licor soda em todos os estágios do cozimento, mas o efeito da sulfidez torna-se mais pronunciado na faixa de temperatura entre 140 °C e 170 °C, a temperatura máxima. Kocurek et al. (1983), demonstra que 140 °C representa a temperatura crítica. Este comportamento foi observado recentemente por Vanchinathan et al. (1997) .

O incremento das reações com a lignina na presença de íons sulfeto, poderia ser causado pelas propriedades de redução do sulfeto, já que o potencial redox do licor Kraft é em torno de duas vezes aquele correspondente ao liquor do cozimento soda. No entanto, se o potencial redox do licor soda for ajustado para o mesmo valor do licor Kraft pela adição de agentes redutores outros que sulfeto, a deslignificação não será acelerada. Segundo Kocurek et al. (1983), o efeito do sulfeto não se dá por suas propriedades redutoras, mas sim por uma reação química da lignina ou dos seus produtos de degradação com os íons sulfeto. Em ambos os casos, soda e Kraft, a lignina é degradada pela liberação dos grupos fenólicos das estruturas alfa beta-aril éter. (Ver Figura 2.9).

2.5.1 MODELOS EXPERIMENTAIS

Assumindo que a lignina da madeira tem uma composição do tipo mostrada na Figura 2.7, muitos grupos de pesquisadores tem usado “modelos experimentais” na síntese de compostos designados “dilignóis” A até G como mostrado na Figura 2.7, os quais são assumidos como sendo os blocos formadores do polímero lignina. Destes experimentos, que não serão descritos aqui, (Ver Glasser (1993)), foi estabelecido que as ligações carbono-carbono dos tipos C, D, F e G na Figura 2.7 são estáveis em álcali quente. Em contraposição, as ligações dos éteres aromáticos, A, B, C, são hidrolizadas na presença de álcali aquecido, provendo outras estruturas. Beta-arila éteres, e beta-guaiacila éteres, são clivados rapidamente se o grupo para-hidroxilfenólico é eterificado e se há um grupo alcoólico na posição alfa ou gama na cadeia lateral do propano. Portanto, os vínculos beta-0-4 (A Figura 2.7) que ligam as unidades fenilpropano 1-2, 2-3, 7-8, e 13-14 na Figura 2.8, preenchem estes

requisitos e são rompidas pelo álcali. A clivagem resulta na fragmentação da molécula da lignina e formação de grupos de hidróxido fenólico em 1, 2, 8 e 14. A ligação das unidades de fenilpropano 4-5 irão hidrolizar lentamente, por causa do grupo para-hidroxila em 5. Os modelos experimentais mostram que a cadeia lateral da unidade 5 é preferencialmente convertida em uma estrutura reagente muito lenta de vinil éter (álcool 2-fenoxi-3fenil alílico). Derivados isolados da lignina da madeira, quando tratados com álcali em condições de polpação, respondem essencialmente de acordo com esses resultados. Estudos sugerem, como citado em Kocurek et al. (1983), que a clivagem dos beta-aril éteres é um dos mais importantes passos na deslignificação, desde que a dissolução da enorme cadeia tridimensional da lignina é impossível até que a mesma tenha sido quebrada em fragmentos menores.

A produção de novos grupos fenólicos pela clivagem alcalina dos éteres fenólicos aumenta a solubilidade dos fragmentos, mas a formação de novos grupos fenólicos sem degradação concorrente não permite que a lignina se dissolva. Reações em que os grupos fenólicos são formados mas sem a separação das unidades de fenil propano, são de importância secundária. A Figura 2.8 mostra um modelo estatístico das prováveis ligações entre as unidades estruturais da lignina. Desta forma a clivagem destas unidades e do beta-guaiacil éter leva à formação de grupos fenólicos, e não poderiam apenas assistir a dissolução da lignina em álcali aquecido, mas poderiam também contribuir para o aumento dos grupos hidroxil fenólicos encontrados em ligninas isoladas de licores da polpação Kraft. Se a lignina pode ser degradada da maneira indicada pelos resultados dos modelos compostos, como se explica que a deslignificação em licores tipo soda a 140 °C, virtualmente cessa depois que 1/3 da lignina foi dissolvida? Geralmente assume-se que os produtos de degradação se condensam com eles mesmos ou com a lignina residual nas fibras, formando produtos que são resistentes ao ataque do álcali a 140 °C e vagarosamente atacada à altas temperaturas.

Gierer e colaboradores (1964) propuseram outro mecanismo, como é possível observar na Figura 2.9, baseados em evidências experimentais, usando modelos compostos como I (Figura 2.9) e ainda estudando outras reações realizadas com episulfetos VII tratado com álcali. Estruturas de metil quinona como em II (Figura 2.9), são consideradas em cada caso. No tratamento com álcali sem a presença de íons hidrossulfito estes são parcialmente hidrolizados produzindo íons guaiacol V e parcialmente convertidos em estruturas como III, que fica parcialmente hidrolizado, o que contribui para o baixo rendimento de guaiacol obtido apenas com álcali. Em contrapartida, na presença de íons hidrossulfito, SH⁻, como nos licores de polpação Kraft, a maior parte da clivagem ocorre em poucos minutos a 170 °C.

Os modelos experimentais indicam que o passo inicial é a adição de um íon SH^- na metil quinona II, formando o produto intermediário VI, que contém o íon S^- ligado ao átomo de carbono beta. Este forte íon nucleofílico então reage na região intramolecular para formar o epissulfito VII, deixando o grupo guaiacil éter ligado ao carbono beta. Este mecanismo é chamado de “efeito da vizinhança de grupo”. Gierer (1980) resumiu ambas as reações, de lignina e carboidratos, que ocorrem durante a polpação Kraft (Ver Tabela 2.2). Umezawa et al.(1997), mostra a grande diversidade da química das lignanas em diferentes espécies de madeiras, encontrando uma grande variedade de mecanismos estereoquímicos na biosíntese das lignanas.

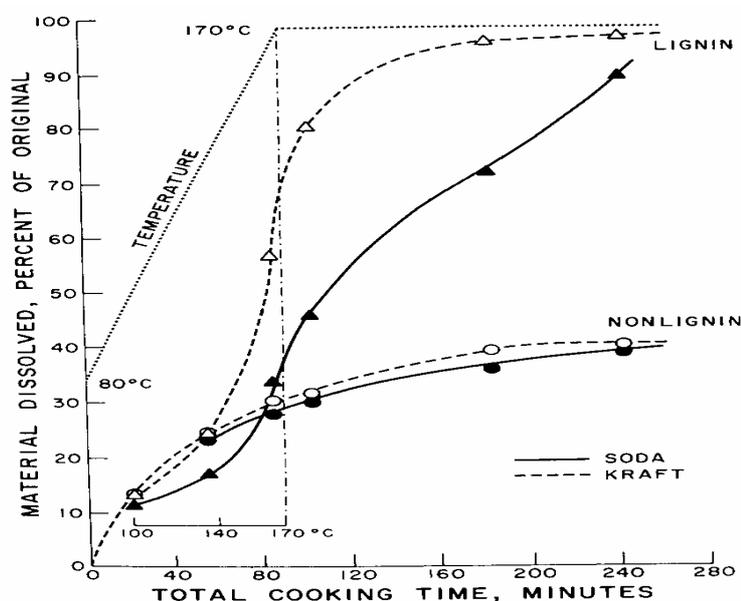


FIGURA 2.6. - Remoção da lignina e outros materiais por cozimento Kraft e soda. Fonte: Kocurek et al. (1983).

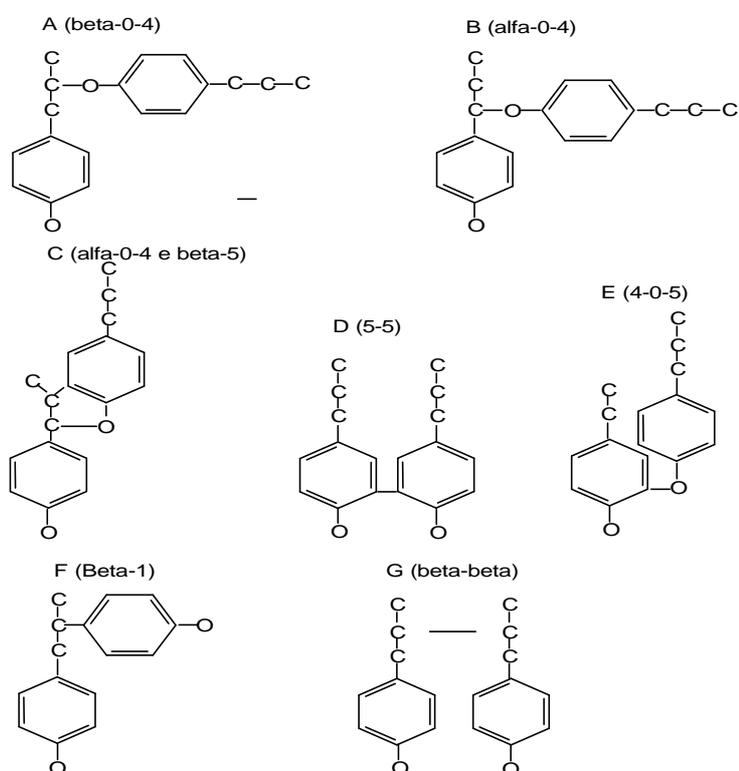


FIGURA 2.7 - Blocos “construtores” do polímero lignina. Fonte: Kocurek et al. (1983).

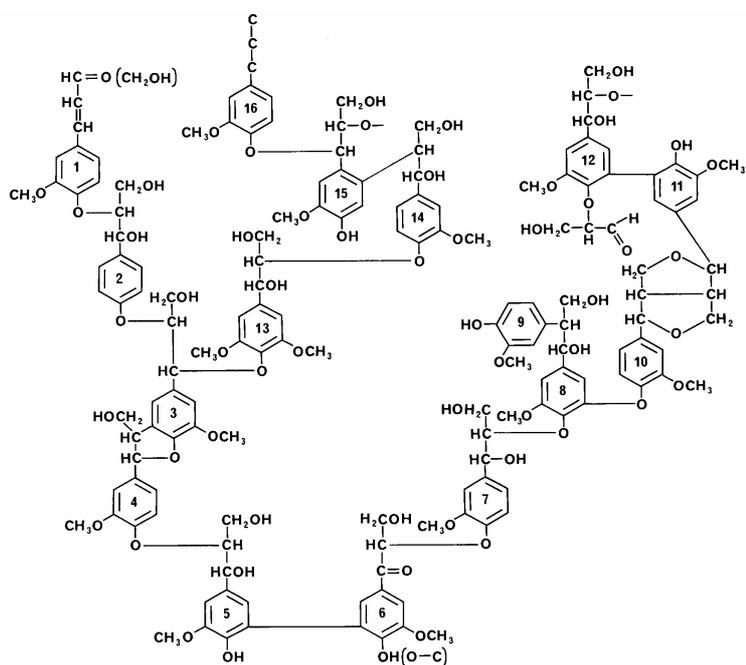


FIGURA 2.8 - Estrutura proeminente da lignina em coníferas. Fonte: Higuchi (1986).

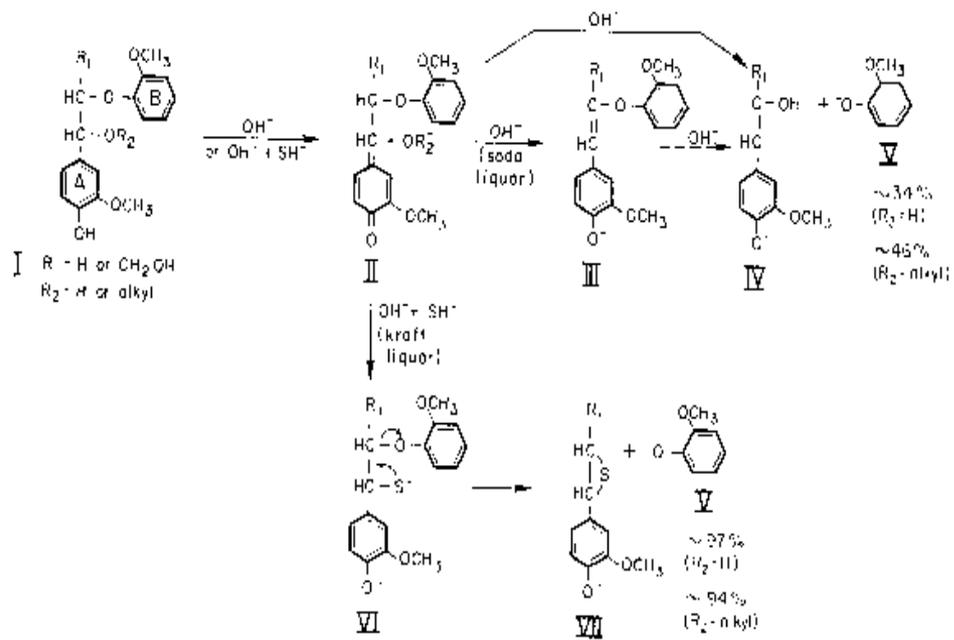


FIGURA 2.9 - Clivagem das ligações beta-aryl éter, no modelo composto, por licores tipo soda e Kraft.
 Fonte: Kocurek et al. (1983).

TABELA 2.2 - Correlação entre as principais reações da lignina e carboidratos durante a polpação Kraft.
 Fonte: Kocurek et al. (1983).

Fase da Polpação	Reações da Lignina	Reações dos Carboidratos	Tipo de Reação
Inicial	Clivagem das ligações alfa- aril éter nas unidades fenólicas	Reações de peeling e stopping	Beta-eliminação (“Vinyllogous”)
	Clivagem das ligações beta- aril éter nas unidades fenólicas	—	Deslocamento nucleofílico intramolecular via thiiranos
Bulk	Clivagem das ligações beta- aril éter nas unidades nucleofílicas seguido por	Hidrólise alcalina das ligações glicosídicas, seguido de	Deslocamento nucleofílico intramolecular via oxiranas
	Clivagem das ligações alfa- aril éter nas unidades fenólicas	Reações de peeling e stopping	Beta-eliminação (“Vinyllogous”)
	Clivagem das ligações beta- aril éter nas unidades fenólicas	—	Deslocamento nucleofílico intramolecular via thiiranos
	Reações de condensação		Adição conjugada
	Clivagem das ligações C-C	Clivagem C-C	Reação aldólica
Residual	Clivagem das ligações C-C	Clivagem C-C	Reação aldólica
	Reações de Condensação		Adição conjugada

2.6 CINÉTICA E MODELAGEM DA POLPAÇÃO KRAFT

O desenvolvimento de expressões matemáticas para polpação Kraft é dificultado pelo fato das características de heterogeneidade do sistema. Uma das conseqüências deste fato é que o processo pode ser considerado como ocorrendo em etapas como segue :

1. Transporte dos íons da fase bulk do licor para a superfície exterior do cavaco;
2. Difusão dos íons para o interior do cavaco;
3. Reação química dos íons com os componentes da madeira;
4. Difusão dos produtos da reação para o exterior do cavaco;
5. Transporte dos produtos da reação para a fase bulk no licor;

Pode-se ainda incluir etapas de difusão nos poros e adsorção, mas algumas evidências sugerem que o cavaco, quando imerso no licor, pode como aproximação ser considerado como um gel homogêneo como proposto por Burazin et al. (1986), provavelmente resultado do entumescimento das fibras causado pela ação do álcali. A taxa global de reação será determinada pela fase mais lenta das cinco fases; esta fase é chamada de fase controladora. Sob condições normais as fases 1 e 5, segundo Burazin et al. (1986) e Gustafson et al. (1989), não são importantes, mas as fases difusivas 2 e 4 tem influência pronunciada nos resultados, com a exceção de quando a espessura do cavaco for menor que 3 mm Park (1988), Giudici e Park (1996), Gustafson et al. (1989), Burazin e McDounough (1988) Li et al. (1997).

Duas observações podem ser feitas a respeito da espessura crítica do cavaco. A primeira é que esta espessura corresponde a uma espessura aparente muito maior do que a encontrada nos cavacos industriais, por causa das fissuras na superfície dos cavacos, o que resulta em grande irregularidade de sua seção transversal. A segunda refere-se a dependência da taxa de difusão do álcali para o interior do cavaco e sua reação com os componentes da madeira. A altas temperaturas, onde a deslignificação é rápida, a espessura crítica do cavaco é menor. Este assunto será melhor abordado mais a frente quando forem analisadas as variáveis de processo.

2.6.1 CINÉTICA QUÍMICA

A presença de duas fases, sólida e líquida, durante a polpação, indica que o sistema é heterogêneo. Mesmo assim, sob certas condições, o sistema pode ser considerado homogêneo. A temperaturas abaixo de 180 °C, a taxa de polpação da madeira é independente da espessura crítica de 3 mm, ou das outras dimensões do cavaco, (Burazin et al. (1986) e Park (1988)). Ou seja, nestas condições, em que as partículas estão na faixa de 3 mm, a difusão não é a etapa controladora. Isto sugere que a etapa controladora não ocorre na superfície, desde que o incremento da área superficial é acompanhado pela diminuição do tamanho do cavaco, o que ocasiona o aumento da taxa de reação.

Procter citado em Kocurek (1983), relacionou a taxa de remoção da lignina com a das hemiceluloses. Kerr e Goring citado por Kocurek (1983), postularam que a remoção da celulose cria poros nas estruturas da parede celular, permitindo progressivamente que as macromoléculas da lignina, difundam mais rapidamente para fora das fibras. Burazin et al. (1986 e 1988) formularam modelos cinéticos que levam em conta os aspectos de reversibilidade das reações com a lignina e carboidratos (reações de condensação).

2.6.2 EFEITO DA TEMPERATURA

Vroom (1957) desenvolveu um conceito, que ainda hoje é utilizado pelas indústrias, onde os tempos de cozimento e temperaturas são expressos em um único valor numérico, o Fator H. Este valor representa a área sobre a curva onde a taxa relativa de reação é plotado contra o tempo. A premissa básica é que a conversão da reação, X, de qualquer componente varia com o tempo de acordo com a cinética:

$$\frac{dX}{dt} = k.f(\text{composição}) \quad (2.1)$$

onde k é uma constante que depende da temperatura. Para um dado cozimento, Vroom, assumiu que existe uma única relação entre a extensão da reação e a composição, assim a equação (2.1) foi integrada dando :

$$f(X) = \int k dt \quad (2.2)$$

Assim da lei de Arrhenius tem-se:

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (2.3)$$

onde Ea é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta.

Vroom assumiu que a energia de ativação tinha o valor de 32 kcal/mol ou 134 kJ/mol. A uma temperatura de 100 °C, aplicando-se o logaritmo natural de (2.3), obtém-se:

$$\ln\left(\frac{k}{k_{100}}\right) = \left(-\frac{Ea}{RT} + \frac{Ea}{373R}\right) \quad (2.4)$$

Substituindo os valores de energia de ativação e $R=1,987$ cal/g mol K, a equação (2.4) fica:

$$\ln k_r = -\left(\frac{16113}{T}\right) + 43,2 \quad (2.5)$$

A constante relativa para qualquer temperatura é dada por:

$$k_r = \exp\left(43,2 - \frac{16113}{T}\right) \quad (2.6)$$

E, finalmente, o fator H:

$$H = \int k_r dt \quad (2.7)$$

Combinando assim a dependência do cozimento em relação ao tempo e a temperatura em apenas uma variável. Ressalta-se que o valor da energia de ativação usado por Vroom refere-se a cozimento soda e não Kraft. Para obter um valor da lignina residual presente no produto final da polpação o fator H era utilizado, corrigindo o tempo de cozimento apesar das variações da temperatura. Considerando condições constantes e mantendo-se o fator H constante, poder-se-ia comparar diferenças resultantes de diferentes tipos de madeira. O problema é que para cada condição diferente de processo deve-se levantar novos valores, exigindo incessantes experimentos. Ainda que esta metodologia não incorpore os efeitos da variação da concentração de álcali, tão pouco aspectos referentes às espécies de madeira, tamanho de cavacos, etc, ela é usada ainda hoje nos esquemas de controle, e experimentos laboratoriais. Kerr, Edwards e Norberg citados em Kocurek (1983) e Park (1988), refinaram o modelo acrescentando a concentração de álcali como variável dependente, além ainda dos modelos empíricos

de Hatton, Tassman, Lin et al. citados em Park (1988), utilizados para fins de controle. Os desenvolvimentos subsequentes restringem-se ao refinamento destes modelos como pode-se ver em Jagannadh et al. (1993).

2.6.3 MODELOS QUE INCORPORAM TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Modelos que levam em conta os mecanismos difusivos, geralmente incorporam equações cinéticas, transferência de massa e transferência de energia. Os modelos existentes diferem sob vários aspectos, incluindo o número e a natureza dos componentes, fases de deslignificação, tipos de reatores, os componentes considerados sob ação da difusão, número de dimensões consideradas, etc. .

Nepenin e Shulman citados em Kocurek (1983), modelaram a difusão em três dimensões, realizaram então um programa experimental com cozimentos isotérmicos a altas temperaturas, para encontrar as constantes do modelo, e analisaram suas implicações, incluindo a deterioração da seletividade com o aumento da temperatura e o aparecimento de “picos” nas curvas da lignina e carboidratos versus tempo. Todos foram explicados em termos dos gradientes no interior do cavaco.

Johnsson citado em Kocurek (1983), desenvolveu um modelo dinâmico do cozimento num digestor contínuo, assumindo entre outros, que a difusão ocorre apenas na direção da espessura do cavaco considerado-o como homogêneo, o calor de reação igualado a zero, a taxa de dissolução da lignina segue uma cinética de primeira ordem para lignina e o íon OH. Este trabalho pioneiro influenciou os subsequentes, delineando a necessidade de estudos mais precisos a respeito da cinética envolvida, e da dependência dos mecanismos difusivos com o consumo dos compostos da madeira.

Pankonin (1979), citado em Burazin et al. (1986), utilizando os dados publicados por Daleski (1965), modelou a difusão em três dimensões, considerando difusões iguais para todas as espécies envolvidas. Os resultados foram qualitativamente similares aos de Johnsson, com exceção da seletividade e dos gradientes nas três dimensões, ficando como incógnitas ainda, a dependência da difusividade com o pH, a importância da transferência de calor e os efeitos do calor de reação. Tyler citado em Kocurek (1983) e Park (1988), desenvolveu um modelo muito similar ao de Johnsson, não incorporando nenhuma descrição da remoção dos carboidratos.

Gustafson et al. (1989), desenvolveram um modelo que difere do proposto pro Johnsson, incluindo uma descrição mais detalhada da cinética da deslignificação, dividindo-a em três fases, inicial, bulk e residual, incluindo ainda a dependência da difusão com o pH e com a variação dos componentes

envolvidos. A difusão foi assumida unidimensional, na direção da espessura do cavaco, e nenhuma descrição da dependência com a remoção dos carboidratos. As taxas de remoção dos carboidratos foram assumidas como sendo proporcionais a taxa de remoção de lignina.

Burazin et al. (1988) desenvolveu um modelo incluindo os mais recentes avanços nos modelos cinéticos para cozimentos soda, Kraft, soda-antraquinona, Kraft-antraquinona com difusão tridimensional que levam em conta a dependência da temperatura, dos componentes e do pH, compreendendo ainda mecanismos de transferência de calor, considerando também cinéticas independentes para lignina, celulose, galactoglucomana e arabinosilana e incluindo reações de condensação da lignina. Realizou uma excelente estimativa de parâmetros através de dados próprios, alcançando um nível de confiança de 95%. Segundo levantamento realizado o modelo desenvolvido por Burazin et al. (1988) supera os anteriores na descrição dos mecanismos de reação e ferramentas utilizadas, bem como em relação aos resultados alcançados. Burazin utilizou um modelo mecanístico e este fato aproxima os dados obtidos com a “realidade” do processo de polpação Kraft.

2.7. VARIÁVEIS DE PROCESSO

O processo de polpação, ou seja o teor de lignina e carboidratos final, dependem de três grupos de variáveis que são mais importantes:

1. Um grupo de variáveis associadas à madeira, como massa específica, porosidade, dimensões dos cavacos, diferenças entre espécies de madeira, estocagem dos cavacos.
2. Um grupo de variáveis associadas às condições iniciais do cozimento, como a relação licor-madeira e concentração dos reagentes do licor de cozimento, se cavacos são impregnados inicialmente ou não, utilização de antraquinona ou não.
3. E um grupo de variáveis associadas à evolução do cozimento, como velocidade de aquecimento, temperatura, tempo de cozimento, estratégia de degasagem.

A influência destas variáveis sempre foi discutida apenas qualitativamente, ou em alguns casos foram levantados dados experimentais isolados. Entretanto, a descrição precisa destas variáveis em um modelo permitirá um maior conhecimento do processo de polpação. Alguns trabalhos recentes realizaram estudos em relação a uma ou outra variável descrita acima .

Gustafson (1988), descreve um modelo para difusão molecular modelando o fenômeno em uma dimensão, e assumindo a espessura do cavaco como a dimensão crítica para difusão, não levando em conta as características heterogêneas do meio. Gustafson et al.(1989), realizaram experimentos para

aquisição de dados para o mecanismo de penetração fazendo a caracterização dos cavacos impregnados com várias relações licor-cavaco. Kazi et al. (1997), realizaram estudo similar ao de Gustafson et al. (1989), diferindo apenas no modelo bidimensional, considerando também o entumescimento do cavaco na presença de álcali. Agarwal et al. (1997) descrevem a utilização da viscosidade para a derivação dos modelos, incrementando os anteriores com o acréscimo da descrição dos carboidratos, levando em conta os aspectos de porosidade e massa específica dos cavacos. Morris et al. (1997), realizaram estudo referente às influências da idade e altitude de plantio do *Pinus elliottii* e *Pinus patula*, na polpação e nas características físicas do papel.

Cabe ressaltar, que quanto maiores forem as informações sobre as variáveis do processo envolvido na polpação Kraft, melhores serão os resultados obtidos. Na verdade o fim último de uma descrição detalhada do processo e de suas variáveis, em um modelo, é o conhecimento de como estas variáveis influenciam ou não o processo.

2.8 UTILIZAÇÃO DA ANTRAQUINONA

Bach e Fiehn (1972) citados em Kocurek (1983), descobriram que o sal do sulfonato de antraquinona (antraquinona-2-sulfonato) estabiliza o modelo composto celulose (hidrocelulose) na presença de álcali aquecido, diminuindo a ação das reações de peeling. Holton (1977), encontrou que a antraquinona não apenas incrementava o rendimento, protegendo a celulose da degradação, como também seletiva as reações com a lignina.

O efeito catalítico da antraquinona depende da uniformidade deste composto dentro do digestor. Isto obriga a utilização de antraquinonas solúveis, evitando que ela se deposite no interior do digestor. Neste âmbito, a utilização da antraquinona demonstrou ser auxiliar no ataque à lignina em polpações Kraft, podendo-se utilizar menores concentrações de álcali, Gomide (1980), melhorando também as características físicas do produto final da polpação, o papel.

As concentrações indicadas de antraquinona variam de 0,2 a 0,5% sobre o peso da madeira, segundo Dutta (1989), a concentração de 0.3% eleva a taxa de deslignificação e diminui o ataque aos carboidratos, possibilitando além disto a diminuição da sulfidez. Gomide (1980), chega a resultados referentes às propriedades do papel, com a análise da resistência à tração, resistência ao rasgo e à arrebenção. Neste último encontrou resultados apontando para um acréscimo de 60% em relação ao processo Kraft convencional. Apesar dos estudos realizados, não se conhece em profundidade a ação

da antraquinona sobre o processo como um todo, pois há a necessidade de um estudo integrado entre fábrica de celulose e máquina de papel, com o conhecimento específico de cada etapa de reação e sua influência nas características físicas do produto final, o papel. Para que este objetivo seja alcançado é necessário que se conheça a composição de cada componente da madeira e da polpa.

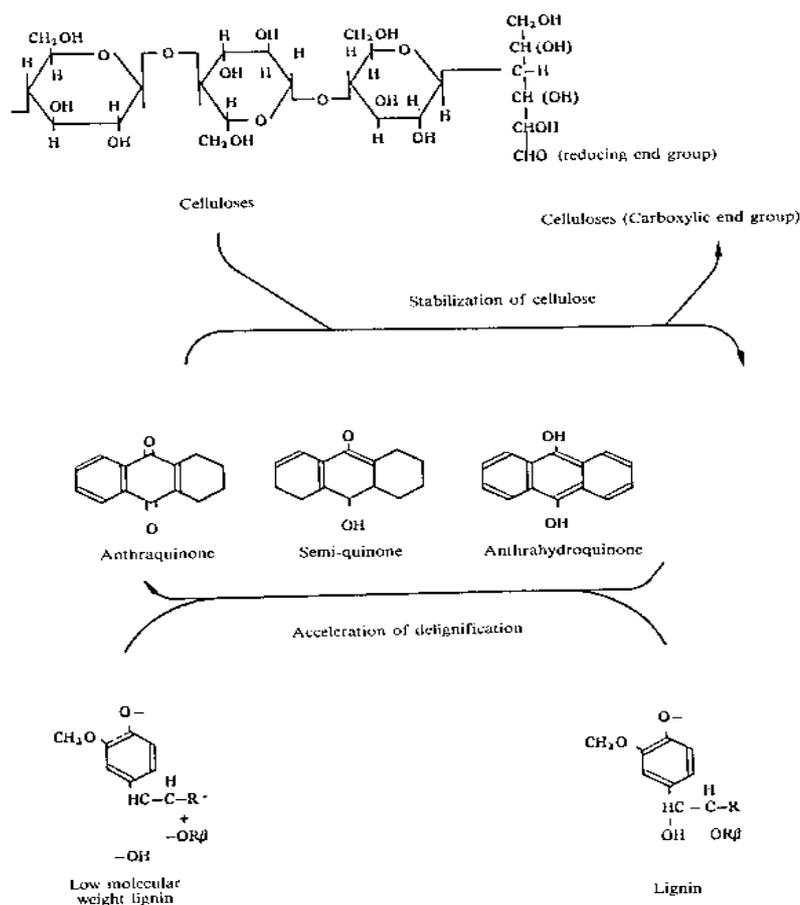


FIGURA 2.10 - Mecanismos geralmente aceitos para a ação da antraquinona na polpação Kraft.
Fonte: Kocurek (1983).

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. MADEIRA

Empregou-se para os experimentos madeira da espécie *pinus taeda*, de 20 anos de idade, proveniente da Fazenda Campo Belo, sito no Município de Otacílio Costa, Estado de Santa Catarina. As toras foram descascadas e posteriormente reduzidas a cavacos, usando picador industrial. Os cavacos foram classificados em peneiras segundo o Método Tappi T210 cm-93 (1997) e a faixa utilizada para os experimentos foi de $29\text{mm} > x > 5\text{mm}$, com espessura média dos cavacos de 4 a 5 mm. Os cavacos foram então acondicionados em sacos plásticos e guardados em câmara frigorífica a 4 °C.

3.1.2 LICOR DE COZIMENTO

Foi empregado nos cozimentos licor preparado a partir de NaOH e Na₂S com uma concentração de álcali ativo de 130,8 g expresso em NaOH e uma sulfidez de 20,18%.

3.2. POLPAÇÃO

A polpação foi conduzida em um digestor piloto, com capacidade de 20 litros modelo AU/EA-20, com aquecimento indireto, resistência elétrica, acoplado a um termômetro digital, (Apêndice I). A operação de polpação seguiu os seguintes passos:

- a) Preparação da Madeira: determinação da umidade; pesagem da quantidade requerida para polpação;
- b) Carregamento do digestor: observada a seguinte sequência : cavacos, licor, antraquinona e água;
- c) Aquecimento do digestor: início da cronometragem logo após o fechamento do digestor;
- d) Degasagem: a degasagem foi realizada no início do cozimento até a temperatura de 50 °C, fechada e iniciada novamente em 102 °C, e após isto até que a pressão de vapor fosse igual à pressão de

vapor de água para a referida temperatura. Este procedimento ocorreu apenas para os experimentos com degasagem. Para os experimentos sem degasagem, apenas retirou-se o ar remanescente do interior dos cavacos, digestor e a 150 °C pôr 3 minutos. Então manteve-se sem degasagem até o final do processo;

- e) Degasagem e recolhimento do licor: o material foi coletado numa peneira com 200 mesh e lavado para retirar o excesso de licor; os gases foram condensados, e assim o licor foi recolhido para análise de álcali residual;
- f) Desintegração do material: após a lavagem o material foi desfibrado num refinador piloto de discos, RD-3400 (Apêndice II), com a distância entre os discos de 0,5 a 1 mm, por 5 a 10 minutos;
- g) O material retirado do refinador foi novamente lavado e retirada a umidade, acondicionado em sacos plásticos e refrigerado a 4 °C; após este procedimento o material foi preparado para as análises seguindo os passo do método Tappi T264 om-88 (1997).

Foram realizados cinco séries de experimentos, como é possível observar na Tabela 3.1, para estes experimentos permaneceram constantes a relação licor/madeira: 4:1, massa de cavacos secos: 2500 g e a concentração de antraquinona de 0,033 % sobre o peso da madeira seca :

TABELA 3.1 - Condições experimentais.

Variáveis	Experimentos com Patamar	Experimentos sem Patamar
Alcali ativo (%)	18,5	18,5 - 14
Sulfidez (%)	20,18	20,18
Faixa de Temperatura (°C)	100 - 170	100 - 170
Velocidade Aquecimento (°C/min)	2 - 3,45	2,1 - 3,85
Estratégia de Degasagem	Seguindo Tabela de Vapor	Apenas degasagem Inicial

3.3. ANÁLISES

3.3.1. MATERIAL PROCESSADO

3.3.1.1. RENDIMENTO

O material desintegrado, lavado e seco, foi pesado, e sua umidade determinada, computando-se o rendimento segundo a equação:

$$R = \frac{P_s}{M_s} \times 100 \quad (3.1)$$

onde:

R = Rendimento do cozimento, em percentagem;

Ps = Massa seca do material desintegrado em gramas;

Ms = Massa seca da madeira empregada no cozimento em gramas ;

3.3.1.2 DETERMINAÇÃO DE LIGNINA NA MADEIRA E POLPA

Quando a madeira ou a polpa são tratados com ácido forte, os carboidratos são hidrolizados e solubilizados; o resíduo insolúvel é por definição lignina e pode ser medida por gravimetria, Effland (1977), Cao et al. (1997) e Tappi T222 om88 (1997). Deve-se lembrar que uma pequena parte da lignina é solúvel em ácido e este método não contempla sua determinação. Como para coníferas a quantidade de lignina solúvel em ácido varia pouco, entre 0.2 e 0.5%, este método foi utilizado para análises da lignina na madeira e polpa com a modificação sugerida por Effland (1977), utilizando uma quantidade de amostra menor que a utilizada pelo método Tappi T222 os74 (1974). Além da determinação da lignina foi determinado o número Kappa das amostras de polpa, que foi determinado no Laboratório de Análises do Centro Técnico da Empresa Igaras Papel e Celulose, seguindo a determinação do método Tappi T236 cm-85 (1997). Este método se aplica a uma faixa de número Kappa de 20 a 190, com uma diminuição da precisão a partir de um Kappa igual a 120. A percentagem da lignina encontrada pelo método Klason descrito acima é aproximadamente $Kappa \times 0,15$.

3.3.1.2.1 PROCEDIMENTO

Obtida uma amostra de polpa de aproximadamente 5g, com granulometria de 40-mesh. As amostras foram submetidas a secagem em estufa a 100 °C por 24 horas e então, após alcançar o equilíbrio no dessecador, foi retirada uma amostra de 0,35 g, pesada em balança de precisão e colocada em um becker de 150 ml. Adicionado então 3 ml de ácido sulfúrico a 72% à amostra, agitando ocasionalmente durante 1h em banho maria de 30 °C. Após uma hora adicionam-se 84 ml de água destilada a amostra e fecha-se o becker com um vidro relógio e aquece-se em autoclave por 1 h a 121 °C e 1,2 atm. Após o resfriamento até a temperatura ambiente acrescenta-se então 10 ml de mio-inositol, padrão interno, na solução do becker e filtra-se a solução em vácuo com filtro sinterizado de 30 ml. O resíduo sólido é a lignina, que então é pesado até que seu peso seja constante, após permanecer 24 h em estufa a 100 °C. O filtrado é apropriadamente acondicionado para análise posterior dos carboidratos. A concentração de lignina é o valor encontrado na pesagem menos o valor de extrativos. Todas as amostras foram analisadas em duplicata e computada a média dos valores.

3.3.1.3 DETERMINAÇÃO DOS CARBOHIDRATOS

O método para a análise de carboidratos comumente utilizado é o Tappi T249 cm-85 (1997). Contudo este método exige várias etapas de evaporação para a preparação dos acetatos de alditol. O método descrito por Cao et al. (1997), utiliza outra metodologia que facilita a obtenção dos acetatos, para subsequente análise. Esta metodologia foi utilizada na determinação dos carboidratos.

3.3.1.3.1. APARATO

Os acetatos foram separados em uma coluna capilar de sílica (30 m x 0,318 mm), instalada em um cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo 17A. A coluna tem uma fase estacionária de 50% de cianopropila fenila-metil polisiloxane. A espessura do filme é de 0,15 micron. A temperatura inicial foi mantida em 60 °C por 30 segundos e então aumentada gradativamente a uma taxa de 15 °C por minuto até 220 °C, onde foi mantida por 13 minutos. A temperatura de injetor e detector foi 225 °C e 250 °C, respectivamente.

3.3.1.3.2 REAGENTES

Utilizou-se D(+) glucose, D(+) manose, D(+) galactose, D(+) xilose, L-arabinose e mio-inositol. Foi preparada uma solução com 2,5 g de mio-inositol em 250 ml de água destilada.

3.3.1.3.3 PROCEDIMENTO

Após o tratamento inicial para a separação da lignina descrito acima, o volume do filtrado foi ajustado para 140 ml com água destilada e então adicionado 11 ml de hidróxido de amônia (28-30% de amônia). Foi pipetada então uma alíquota de 2 ml em um erlenmeyer e acrescentado a este 35 mg de borohidreto de sódio. O erlenmeyer foi colocado em um banho maria a 40 °C por 90 minutos, agitando-se ocasionalmente. Adiciona-se então 1 ml de ácido acético, gota a gota, e 2 ml de 1-metilimidazole, imediatamente seguido por 20 ml de anidrido acético, agitando-se por 20 minutos. Depois de 20 minutos acrescentar 30 g de gelo picado e 70 g de água agitando por mais 20 minutos. A mistura foi transferida para um funil extrator e extraído sucessivamente com 10, 5 e 5 ml de diclorometano. O extrato foi colocado num becker de 250 ml e evaporado por 1 h. Então acrescentou-se 3 ml de diclorometano aos alditóis secos e acondicionados em um recipiente de 4 ml, levados a refrigeração a -20 °C. Antes da injeção no cromatógrafo diluiu-se 0,3 ml da solução de alditóis em 1 ml de diclorometano. Foi injetado 1 microlitro para determinar a área do pico cromatográfico para cada um dos cinco carboidratos. O teor de cada componente como polissacarídeo foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$Teor(\%) = \frac{A \times W_s \times C \times 100}{A_s \times W \times k} \quad (3.2)$$

onde:

A = área do componente no cromatograma;

A_s = área do padrão interno no cromatograma;

W_s = peso do padrão interno, em mg;

W = peso seco da amostra, em mg;

C = fator de conversão de monossacarídeo para polissacarídeo (0,88 para pentoses e 0,9 para hexoses);

k = fator de calibração para cada componente;

Para o cálculo do fator de calibração, k, utilizou-se a seguinte equação:

$$k = \frac{A_c \times W_s}{A_s \times W_c} \quad (3.3)$$

onde:

Ac = área do componente no cromatograma;

Ws = peso do padrão interno, em mg;

As = área do padrão interno no cromatograma;

Wc = peso do componente, em mg.

Os fatores de calibração para os cinco carboidratos encontram-se na Tabela 3.2. Os coeficientes de correlação indicam grande linearidade dentro da faixa testada. (Tabela 3.3).

TABELA 3.2 Fatores de Calibração dos Carboidratos.

Monossacarídeo	Fator K	Coefficiente Correlação
Arabinose	0,037	0,9761
Xilose	0,0302	0,9566
Manose	0,0402	0,948
Galactose	0,0572	0,8039
Glucose	0,0791	0,9382

3.3.1.3.4 CALIBRAÇÃO

As misturas utilizadas para calibração do cromatógrafo encontram-se na Tabela 3.3. As misturas sofreram o mesmo tratamento das amostras de polpa e madeira.

TABELA 3.3 – Composição da mistura para calibração do cromatógrafo.

Carboidrato (mg)	1	2	3	4	5	6
Glucose	270	255	240	225	215	180
Xylose	17,5	22	26	32	36	55
Manose	9	12,5	23	27,5	32	46
Arabinose	1,7	3,2	6,4	9	1,5	20
Galactose	1	1,5	2,8	3,5	4,5	5,5
Total	229	294,2	298,2	297	299	306,5

3.3.2 TESTES FÍSICOS

Os testes físicos das folhas obtidas das polpas experimentais foram realizados no Laboratório de Testes Físicos da empresa Igaras Papel e Celulose. Os métodos utilizados estão baseados no Tappi Standards (1997).

3.3.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais da polpação são apresentados na Tabela 3.4, aproximando-se dos resultados apresentados por Labosky (1972) e Burazin et al. (1988). A distribuição das variáveis de processo e componentes da madeira encontra-se nas Figuras 3.1 e 3.2.

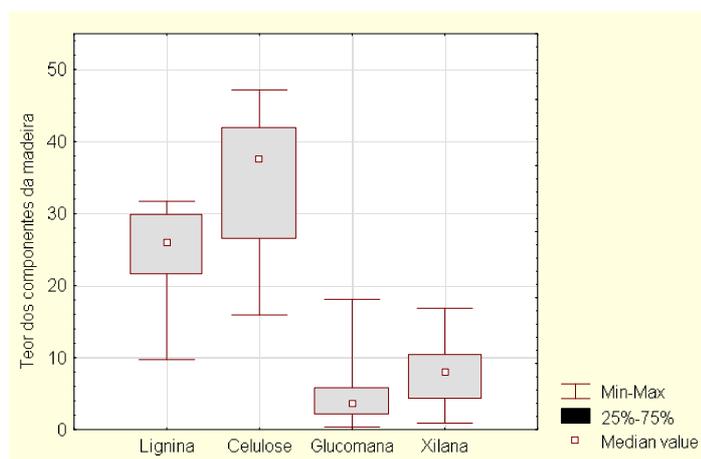


FIGURA 3.1 Distribuição dos componentes da madeira na polpação.

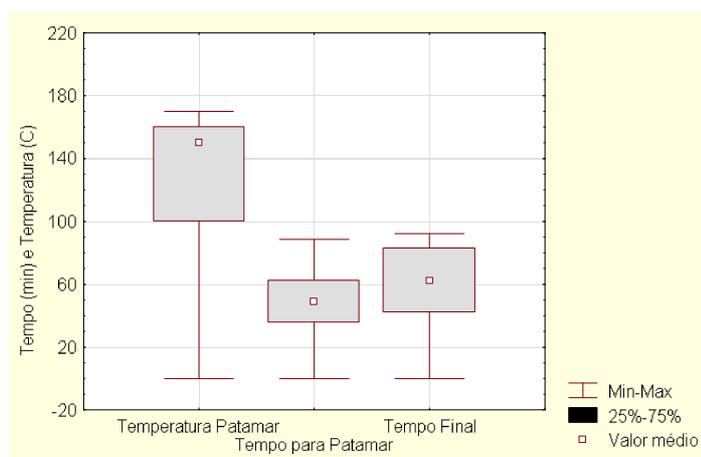


FIGURA 3.2 Distribuição das variáveis de processo temperatura patamar, tempo para patamar e tempo de cozimento.

TABELA 3.4 Dados experimentais utilizados na estimativa dos parâmetros cinéticos.

Tempo (min)	Tp (°C)	Tempo para Tp (min)	NaOH (moles/l)	NaSH (moles/l)	AQ (mmoles/l)	Lignina (%)	Celulose (%)	Glucomana (%)	Xilana (%)
-	-	-	-	-	-	29,71	39,04	13,89	10,75
-	-	-	-	-	-	28,28	43,13	18,12	11,7
-	-	-	-	-	-	31,71	37,55	13,06	10,10
-	-	-	-	-	-	31,14	31,85	10,84	8,31
75	100	35	0,9229	0,1197	0,3963	30	39,66	6,71	10,63
75	100	35	0,9229	0,1197	0,3963	30	35,44	4,27	5,81
75	100	35	0,9229	0,1197	0,3963	30,12	37,69	5,71	9,37
75	100	35	0,9229	0,1197	0,3963	30,12	33,22	2,02	3,27
35	100	35	0,9229	0,1197	0,3963	29,71	40,10	7,61	11,29
89	130	49	0,9229	0,1197	0,3963	26	30,25	4,31	14,93
89	130	49	0,9229	0,1197	0,3963	26	34,65	5,37	11,92
89	130	49	0,9229	0,1197	0,3963	26	26,29	2,31	4,16
89	130	49	0,9229	0,1197	0,3963	26	26,40	2,44	4,60
34	130	34	0,9229	0,1197	0,3963	31,14	44,60	8,26	14,57
34	130	34	0,9229	0,1197	0,3963	29,71	47,16	5,67	14,86
82	150	62	0,9229	0,1197	0,3963	21,43	15,91	6,12	10,02
82	150	62	0,9229	0,1197	0,3963	21,43	17,05	7,47	10,60
92	150	72	0,9229	0,1197	0,3963	21,43	16,54	1,20	3,15
92	150	72	0,9229	0,1197	0,3963	20,57	16,6	3,43	8,41
42	150	42	0,9229	0,1197	0,3963	26,85	20,75	2,03	4,24
42	150	42	0,9229	0,1197	0,3963	30,57	31,52	4,70	5,88
60	150	56	0,9229	0,1197	0,3963	26,57	41,74	3,53	7,72
60	150	56	0,9229	0,1197	0,3963	25,71	44,44	4,98	7,35
85	170	80	0,9229	0,1197	0,3963	9,71	42,08	1,68	8,03
86	170	81	0,9229	0,1197	0,3963	12,00	45,52	2,01	5,68
88	170	88	0,9229	0,1197	0,3963	14,85	39,63	3,68	5,52
83	170	83	0,9229	0,1197	0,3963	17,71	35,34	2,94	4,05
60	170	60	0,9229	0,1197	0,3963	15,43	17,22	0,85	2,14
66	170	66	0,9229	0,1197	0,3963	17,43	26,17	2,01	5,27
58	150	58	0,6984	0,0830	0,3963	30,01	39,91	5,27	11,32
58	150	58	0,6984	0,0830	0,3963	30,21	38,88	3,57	10,37
62	170	62	0,6984	0,0830	0,3963	19,71	35,64	2,01	5,41
62	170	62	0,6984	0,0830	0,3963	22,86	36,72	2,36	5,63
48	150	48	0,6984	0,0830	0,3963	26,57	43,40	5,93	9,15
48	150	48	0,6984	0,0830	0,3963	27,14	43,40	5,93	9,15
62	170	62	0,6984	0,0830	0,3963	22,28	43,69	3,06	9,71
62	170	62	0,6984	0,0830	0,3963	23,14	42,77	3,36	11,34

Capítulo 4

4. MODELO CINÉTICO

4.1. INTRODUÇÃO

Existe na literatura uma série de modelos cinéticos, desenvolvidos com o fim de descrever adequadamente o processo de polpação. Muitos dos modelos são semi-empíricos e não levam em conta o mecanismo de deslignificação em função do consumo de álcali e carboidratos presentes na madeira. Geralmente os modelos encontrados levam em conta três períodos de polpação, como descrito no Tabela 2.2.

O presente trabalho apresenta um modelo cinético baseado no estudo desenvolvido por Burazin e McDonough, (1988). Estes autores consideraram em seu modelo o consumo de álcali, lignina e carboidratos descrito por um modelo mecanístico detalhado, com reações em série e paralelo para lignina, celulose, glucomana e xilana, bem como para o consumo de NaOH e NaSH, levando em conta o efeito da antraquinona no processo de polpação. A utilização de tal modelo justifica-se pelo fato da possibilidade de se prever, através da descrição detalhada da cinética, a influência da concentração dos carboidratos na qualidade do produto final, o papel.

4.2. DESCRIÇÃO DO MODELO CINÉTICO

O modelo apresentado por Burazin e McDonough (1988), foi tomado como ponto de partida para o desenvolvimento do modelo. Assumiu-se que a lignina total (L) está presente em duas formas, lignina nativa C_n^1 e lignina residual C_R^1 . A etapa de deslignificação bulk converte a lignina nativa em lignina dissolvida C_D^1 . Reações de condensação (cross-linking) convertem C_D^1 em lignina residual e a deslignificação residual converte C_R^1 em lignina dissolvida inerte C_{Di} .

A deslignificação bulk foi modelada como três reações paralelas dependentes das concentrações de NaOH, NaSH, e antraquinona (AQ). A reação de condensação Kc independe das concentrações do licor de cozimento e a deslignificação residual depende apenas da concentração de NaOH. A descrição das reações desta forma aproxima-se muito dos mecanismos de reação encontrados na literatura,

Tabela 2.2.. O Modelo cinético é apresentado na Figura 4.1, onde o superíndice com valor um, corresponde a Lignina.

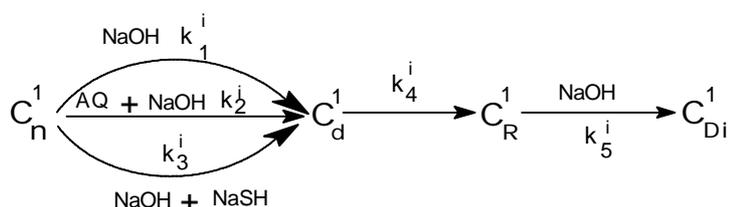


FIGURA 4.1 Mecanismo de reação para lignina.

Quanto aos carboidratos (polissacarídeos), (Figura 4.2), o modelo considera que os carboidratos totais (P) consistem de duas frações, carboidratos nativos C_N^i e oxidados C_X^i onde o superíndice representa celulose, glucomana e/ou xilana. Reações do tipo stopping convertem C_N^i em C_X^i e reações de clivagem convertem C_X^i em C_N^i . Reações de peeling convertem C_N^i em carboidratos dissolvidos C_D^i despolimerizando as unidades de açúcar, reduzindo o final da cadeia. As reações stopping oxidam o grupo terminal para um grupo terminal meta sacarídico que não sofre reações de peeling e a clivagem quebra a cadeia de carboidratos criando novos grupos reduzidos que podem sofrer reações tipo peeling.

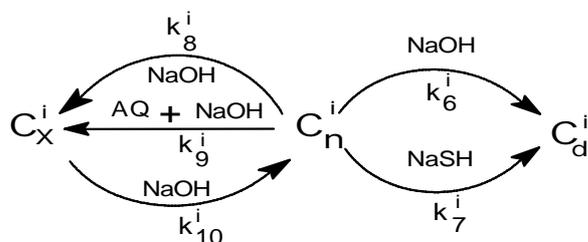


FIGURA 4.2 Mecanismo de reação para os carboidratos.

A reação de peeling Kpl é modelada como duas reações em paralelo dependentes das concentrações de NaOH e NaSH, stopping igualmente, apenas dependendo de NaOH e AQ, e a reação de clivagem dependente apenas de NaOH.

Para o consumo de álcali foram testados vários modelos, considerando o consumo de álcali como função da taxa de consumo de lignina e carboidratos, contudo o modelo que melhor adaptou-se foi o que considera o consumo dos componentes do licor como função da taxa de consumo de lignina natural, e função dos carboidratos dissolvidos, derivada dos mecanismos de reação. Esta

consideração implica em dizer que o maior consumo dos componentes do licor depende apenas das taxas de dissolução da lignina natural e das reações de peeling. Burazin e et al., (1988) consideraram o consumo dos componentes do licor como função linear da dissolução da lignina, carboidratos, extrativos e grupos acetila. Como o maior consumo de álcali se dá para a dissolução de lignina, no início do cozimento, e posteriormente, para os carboidratos através das reações de peeling, a consideração utilizada por este trabalho é plausível e similar à utilizada por Burazin, (1988). Optou-se por este método por não se dispor de dados experimentais fidedignos para o consumo de NaOH e NaSH, bem como de AQ, para realizar regressão dos dados e estimativa de parâmetros. Os modelos de consumo de álcali aplicados por Park, (1988) para *pinus taeda* e Vanchinathan e Krishnagopalan (1997), consideram funções lineares para o consumo de lignina e carboidratos.

$$L = C_N^1 + C_R^1 \quad (4.1)$$

$$\frac{dC_N^1}{dt} = -k_B C_N^1 \quad (4.2)$$

$$\frac{dC_R^1}{dt} = k_C C_D^1 - k_R C_R^1 \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_D^1}{dt} = k_B C_N^1 - k_C C_D^1 \quad (4.4)$$

onde:

$$k_B = C_{NaOH} k_1^i + C_{NaOH}^{1/2} C_{NaSH}^{1/2} k_3^i + C_{NaOH}^{1/2} C_{AQ}^{1/2} k_2^i \quad (4.5)$$

$$k_C = k_4^i \quad (4.6)$$

$$k_R = C_{NaOH} k_5^i \quad (4.7)$$

onde:

$$k_j^i = T^{1/2} k_{0j}^i \exp\left(-\frac{E_j^i}{RT}\right) \quad (4.8)$$

Fazendo as seguintes modificações na equação 4.8 : $k_{0j}^i = \exp(\bar{k}_j^i)$ e $E_j^i = \exp\left(-\frac{\bar{E}_j^i}{R}\right)$ obtém-se:

$$k_j^i = T^{1/2} \exp(\bar{k}_j^i - \bar{E}_j^i T^*) \quad (4.9)$$

$T =$ Temperatura em K

$$T^* = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{433} \right) \quad (4.10)$$

As equações para as reações de deslignificação e para os carboidratos estão apresentadas na forma de logaritmos preexponenciais dos parâmetros, constante da taxa e energia de ativação, utilizando a transformação do termo $k_0^i = \exp(\bar{k}_j^i)$ e $E_j^i = \exp(-\frac{\bar{E}_j^i}{R})$, em conjunto com a equação (4.10). Esta transformação recomendada por Watts (1994), é utilizada para a minimização das interações entre os parâmetros \bar{K}_j^i e \bar{E}_j^i , durante a estimativa dos parâmetros. Os parâmetros \bar{K}_j^i e \bar{E}_j^i , são os fatores pré exponenciais do componente i na reação j, de acordo com os mecanismos apresentados e as energias de ativação ($\frac{E_j^i}{R}$). Sendo que i assume valores tais como lignina, celulose, glucomana e/ou xilana e j assume valores de 1 a 10. O balanço de massa e equações cinéticas para as frações de polissacarídeos (carboidratos), celulose, glucomana e xilana, de acordo com a equação do mecanismo (Figura 4.2), são apresentados abaixo.

$$P = C_N^i + C_X^i \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_N^i}{dt} = k_{CL} C_X^i - (k_{PL} + k_{ST}) C_N^i \quad (4.12)$$

$$\frac{dC_X^i}{dt} = k_{ST} C_N^i - k_{CL} C_X^i \quad (4.13)$$

$$k_{PL,i} = C_{NaOH} k_6^i + C_{NaSH}^{1/2} k_7^i \quad (4.14)$$

$$k_{ST,i} = C_{NaOH} k_8^i + C_{NaOH}^{1/2} k_9^i \quad (4.15)$$

$$k_{CL,i} = C_{NaOH} k_{10}^i \quad (4.16)$$

onde i = celulose, glucomana e xilana.

A variação da temperatura é dada por:

$$T(t) = \begin{cases} T_0 + at & t \leq (T_P - T_0)/a \\ T_P & t \geq (T_P - T_0)/a \end{cases} \quad (4.17)$$

onde T_P é a temperatura patamar e (a) a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), T_0 , é a temperatura inicial tomada como 23°C .

E as equações para o consumo de NaOH, NaSH e AQ são :

$$\frac{dC_{NaOH}}{dt} = -[\mathbf{d}_{NaOH/L}(k_B C_N^1 + k_R C_R^1) - \mathbf{d}_{NaOH/P} \sum_{i=2}^4 (k_{cl}^i C_X^i + k_{st}^i C_N^i + k_6^i C_{NaOH} C_N^i)] \quad (4.18)$$

$$\frac{dC_{NaSH}}{dt} = -[\mathbf{d}_{NaSH/L} k_2^i C_{NaOH}^{1/2} C_{NaSH}^{1/2} C_N^1 - \mathbf{d}_{NaSH/P} \sum_{i=2}^4 k_7^i C_{NaSH}^{1/2} C_N^i] \quad (4.19)$$

$$\frac{dC_{AQ}}{dt} = -[\mathbf{d}_{AQ/L} k_3^i C_{AQ}^{1/2} C_N^1 - \mathbf{d}_{AQ/P} \sum_{i=1}^3 k_9^i C_{AQ}^{1/2} C_N^i] \quad (4.20)$$

onde: $\mathbf{d}_{NaOH/L}$, $\mathbf{d}_{NaSH/L}$, $\mathbf{d}_{AQ/L}$, $\mathbf{d}_{NaOH/P}$, $\mathbf{d}_{NaSH/P}$ e $\mathbf{d}_{AQ/P}$ são as relações estequiométricas entre todas as formas de lignina e carboidratos e que neste trabalho considerou-se valor unitário para todos os coeficientes estequiométricos.

As equações (4.18) a (4.20) consideram que o consumo de NaOH, NaSH e AQ é função do consumo de lignina natural e carboidratos dissolvidos. Para solução das equações acima utilizou-se um algoritmo Runge-Kutta de quarta ordem com passo variável. Realizou-se estudo de sensibilidade do modelo frente à variação dos parâmetros, com a finalidade de se conhecer o comportamento de cada parâmetro e sua faixa útil de estimativa. Utilizaram-se os dados obtidos por Burazin e MacDounough (1988). O modelo original de Burazin considera 40 parâmetros, 20 energias de ativação e 20 constantes da taxa, que advêm de considerar reações em paralelo, com relação aos componentes do licor de cozimento, NaOH, NaSH e AQ. Os parâmetros k_1 , k_2 e k_3 e E_1 , E_2 e E_3 referem-se às reações de deslignificação bulk (Figuras 4.3 e 4.4). Sua faixa de variação mais proeminente está bem definida, com exceção de E_3 , que quase não varia na faixa de estudo o mesmo ocorrendo com k_3 . Estes parâmetros referem-se à reação paralela com a antraquinona. Poder-se-ia fazer a afirmação, diante deste fato, que estes parâmetros têm pouca influência na

referida reação. Os parâmetros k4 e E4 referem-se à reação de condensação. E5 e k5 referem-se à designificação residual.

Os parâmetros para a celulose, k6, k7, E6, E7, referem-se às reações de peeling (Figuras 4.5 e 4.6), k8, k9, E8, E9, referem-se às reações de stopping e k10 e E10, às reações de clivagem. Os parâmetros k9 e E9 não variam na faixa o mesmo ocorre com o parâmetro E7 e k7 para a faixa de menor resíduo. k9 e E9 são parâmetros para reação em paralelo com a antraquinona, e E7 e k7 são das reações em paralelo com o sulfeto. Estes parâmetros são pouco sensíveis na faixa de estudo, tendo portanto pouca influência na descrição das reações.

k6, k7, E6, E7 referem-se a reações de peeling com a glucomana; k8, k9, E8, E9 às reações de stopping e k10 e E10 às reações de clivagem, (Figuras 4.7 e 4.8). Reações paralelas com sulfeto e antraquinona, são pouco sensíveis, como o observado na análise dos parâmetros da celulose. Os parâmetros k6, k7, E6, E7 referem-se às reações de peeling com a Xilana, k8, k9, E8, E9 a reações de stopping e k10 e E10 às reações de clivagem, (Figuras 4.9 e 4.10). Reações paralelas com sulfeto e antraquinona, são pouco sensíveis, como o observado na análise dos parâmetros da celulose e glucomana.

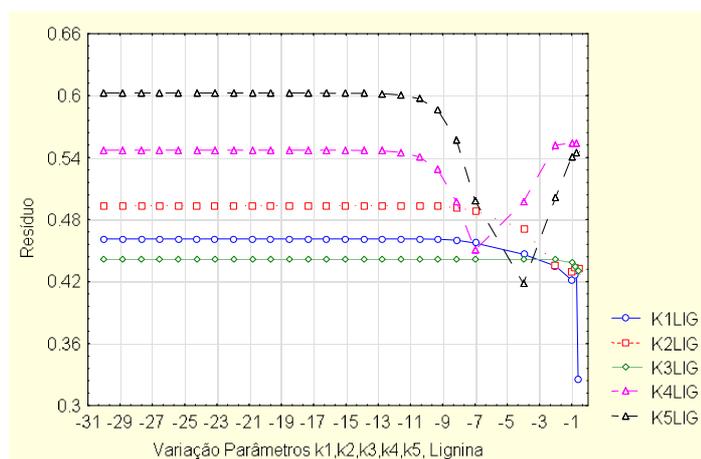


FIGURA 4.3 Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros k1, k2, k3 e k4, k5, fatores pré-exponenciais modificados da cinética da Lignina

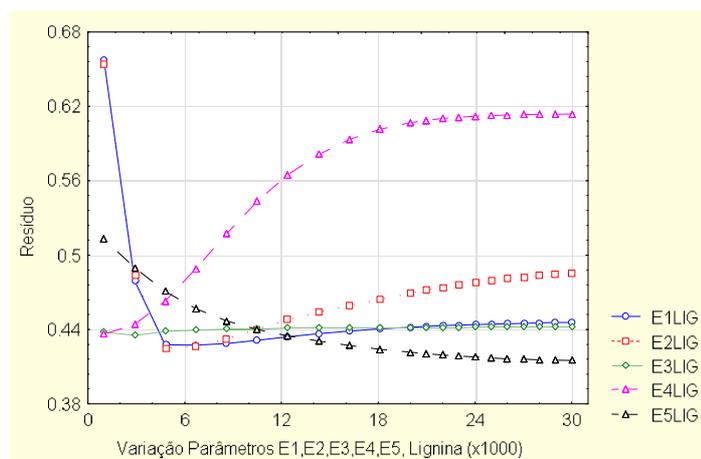


FIGURA 4.4 Sensibilidade do resíduo diante a variação dos parâmetros E1, E2, E3, E4, E5, energias de ativação da cinética da lignina.

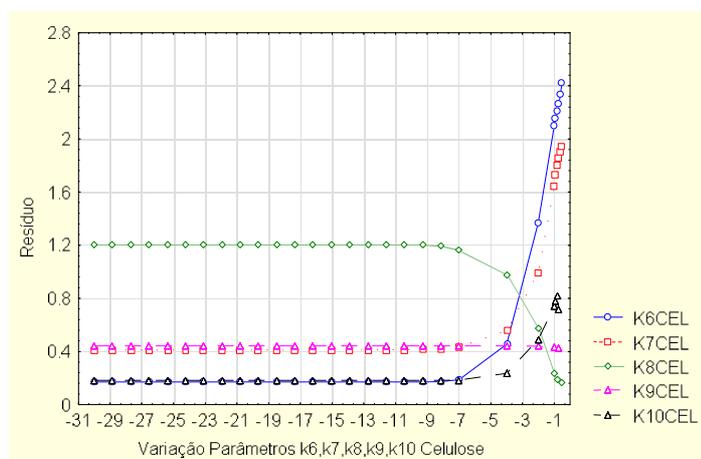


FIGURA 4.5 Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros k6, k7, k8, k9, k10 fatores pré-exponenciais modificados da cinética da celulose.

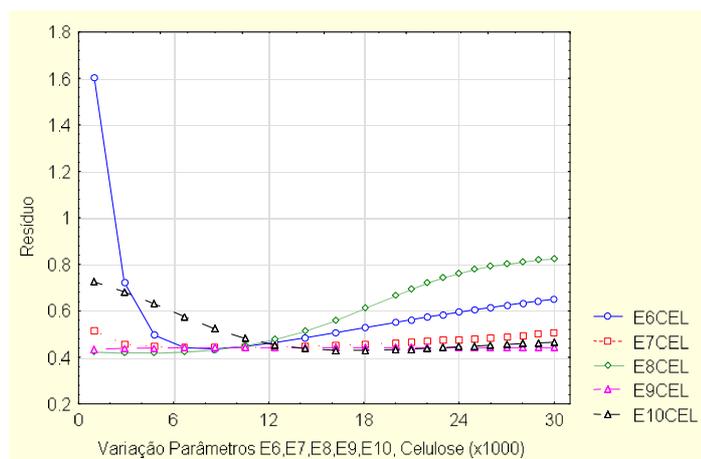


FIGURA 4.6 Sensibilidade do resíduo diante a variação dos parâmetros E6, E7, E8, E9, E10 energias de ativação da cinética da celulose.

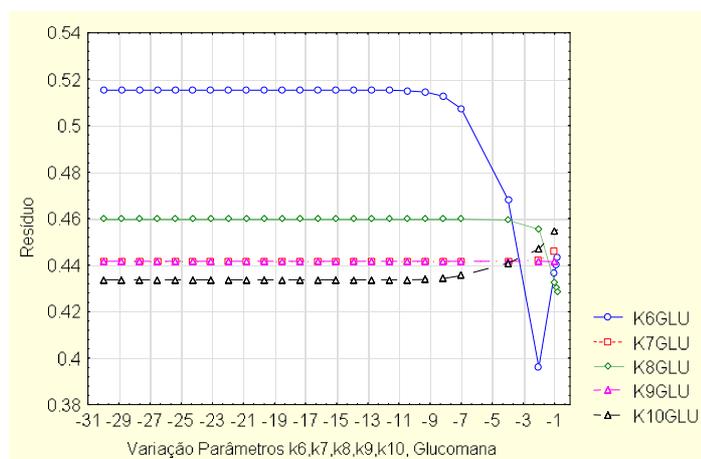


FIGURA 4.7 Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros k6, k7, k8, k9, k10, fatores pré-exponenciais modificados da cinética da glucomana.

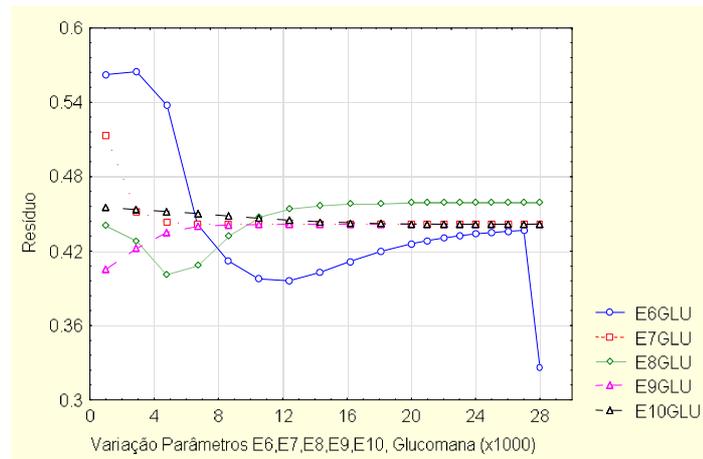


FIGURA 4.8 Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros E6, E7, E8, E9, E10, energias de Ativação da cinética da glucomana

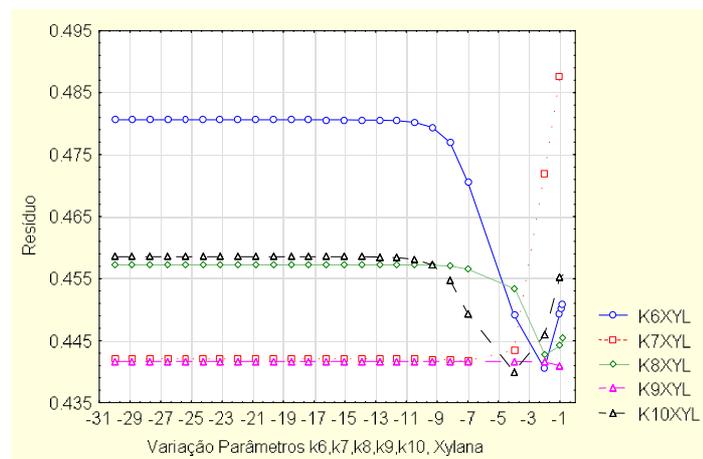


FIGURA 4.9 Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros k6, k7, k8, k9, k10, fatores pré-exponenciais modificados da cinética da Xilana.

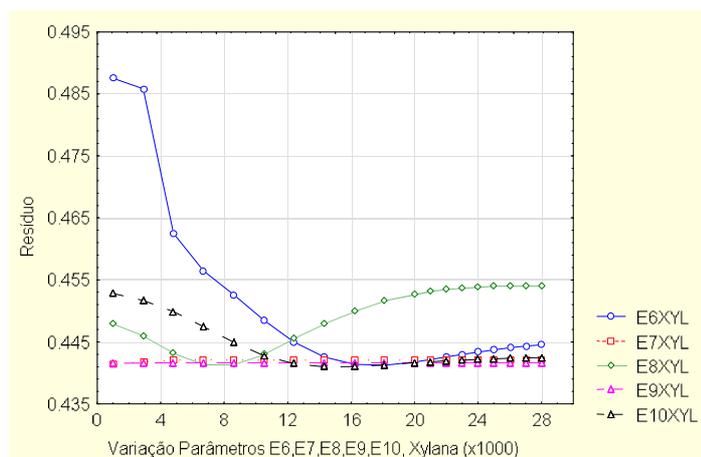


FIGURA 4.10 Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros E6, E7, E8, E9, E10, energias de ativação da cinética da Xilana.

Com os dados obtidos acima é possível utilizar um modelo das reações com a lignina, celulose glucomana e xilana, propondo que as reações em paralelo sejam substituídas por reações simples com os carboidratos, tendo assim 12 parâmetros a menos, com um total de 28 parâmetros a estimar. Assim, sem comprometer a eficácia do modelo, as reações ficam simplificadas em relação ao modelo proposto por Burazin e et al. (1988). Um procedimento similar foi utilizado por Giudici e Park (1996), embora estes pesquisadores não tenham utilizado o modelo completo de Burazin e colaboradores. Os resultados encontrados com estas modificações é apresentado no Capítulo 5. Cabe ressaltar que o modelo leva em conta as reações individuais de cada constituinte da madeira. Sendo assim com 28 parâmetros, quatro componentes e três variáveis de processo, tem-se para cada componente sete parâmetros a estimar em um universo de três reações para lignina e duas reações para cada carboidrato, num total de seis reações perfazendo assim nove reações no conjunto, com três parâmetros em média para cada reação, o que mostra que a quantidade de parâmetros está relacionada com as três variáveis de processo, relativas às concentrações de NaOH, NaSH e AQ. Note-se também que o modelo contempla os mecanismos de reação conhecidos. Sendo assim, descreve fielmente o comportamento dos componentes na polpação Kraft, desejável para um modelo que se pretende seja preditivo, mostrando-se assim uma ferramenta essencial para análise dos diferentes comportamentos durante o processo e para escolha da melhor estratégia de cozimento a ser seguida, bem como a melhor concentração inicial dos reagentes.

4.3 EQUAÇÕES DO MODELO MODIFICADO

Tendo em vista os resultados da análise de sensibilidade e considerando que as taxas de reação para os carboidratos (polissacarídeos) seguem um mecanismo de reações simples, diferentemente do modelo original que utiliza para descrever o mecanismo de reação, reações em paralelo, sugerem-se as seguintes modificações nos mecanismos de reações para carboidratos. As reações de peeling e stopping são reações simples dependentes das concentrações de NaOH, NaSH e AQ, Figura (4.11).

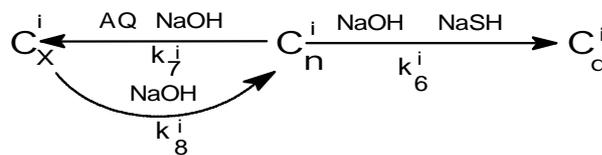


FIGURA 4.11 Mecanismo de reação modificado para carboidratos.

Assim, a equação do balanço de massa e cinéticas não se modificam, apenas as equações (4.14) a (4.16) tomam a seguinte forma:

$$k_{PL,i} = C_{NaOH} C_{NaSH}^{1/2} k_6^i \quad (4.21)$$

$$k_{ST,i} = C_{NaOH} C_{AQ}^{1/2} k_7^i \quad (4.22)$$

$$k_{CL,i} = C_{NaOH} k_8^i \quad (4.23)$$

As modificações apresentadas pelas equações 4.21 a 4.23 representam o mecanismo sugerido para as reações dos carboidratos (Figura 4.11). Estas modificações diminuem a quantidade de parâmetros a estimar. Com o modelo original tem-se 40 parâmetros para estimar, para o caso do mecanismo sugerido os parâmetros são reduzidos a um número de 28. As implicações relacionadas a esta modificação de mecanismo são discutidas no capítulo 5. Simplificação semelhante apresentaram Giudici e Park (1996) para o modelo dos carboidratos totais, em experimentos para eucalipto, sem a presença de antraquinona.

5. ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS

5.1 INTRODUÇÃO

A pesquisa da cinética geralmente exige a estimativa da energia de ativação, constantes da taxa, e velocidade de reação. Geralmente em problemas similares haveria a necessidade de avaliar a matriz jacobiana, no caso da utilização de um método tradicional como o de Marquardt, Froment e Bischoff (1990), o que exigiria um extenso tratamento das equações, para a avaliação da matriz Jacobiana, bem como a utilização de métodos adequados para prevenir a busca de mínimos locais. Ou seja, o problema em questão exige um método robusto o bastante para estimar os parâmetros adequadamente, tendo em vista a complexidade das equações envolvidas. Park e Froment (1998) exemplificam as dificuldades encontradas na utilização de métodos tradicionais e propõem um método híbrido Marquardt-Genético.

Para a estimativa dos parâmetros cinéticos utilizou-se de um algoritmo genético apresentado por Goldberg (1989) que consiste da representação binária dos parâmetros envolvidos na estimativa, dispensando assim a avaliação da matriz jacobiana. Para este fim, desenvolveu-se um software de fácil utilização com ferramentas gráficas para a avaliação dos resultados.

5.2 ALGORITMO GENÉTICO

Algoritmos genéticos são algoritmos de busca baseados em mecanismos de seleção natural e adaptação. Estes algoritmos operam com um conjunto de possíveis soluções, denominado “população”, para determinação do ótimo. Os elementos da população são combinados através de uma troca de informações de modo a encontrar melhores soluções que as da população original. A troca de informações para determinação da nova população depende do valor da função objetivo, de tal forma que melhores soluções possuem maior possibilidade de serem combinadas. Desse processo obtém-se, em geral, soluções melhores que as originais e toda a população desloca-se em direção ao ótimo. Em cada geração, um novo vetor de *strings* (criaturas artificiais) é criado usando *bits* e informações das gerações anteriores, sempre melhores que a geração anterior. Ou seja um método de “melhoramento genético” onde os melhores indivíduos (*strings*) se mantêm, na busca de um

determinado objetivo. O tema central, apontado por Goldberg (1989), é a robustez do método, ou seja o balanço entre eficiência e eficácia, para alcançar o objetivo. As diferenças centrais, segundo Goldberg (1989), entre os métodos de busca tradicionais e o Genético são:

- algoritmo genético codifica um vetor de parâmetros, não os parâmetros;
- Genético busca através de uma população de pontos, não por um único ponto;
- Genético utiliza informações da função objetivo, não usa derivadas ou outro conhecimento auxiliar;
- Genético utiliza regras de transição probabilísticas, não utiliza regras determinísticas.

O algoritmo genético requer que o vetor de parâmetros a serem estimados seja codificado em uma *string* finita, em nosso caso a codificação foi implementada em *strings* de *bits* (0 ou 1). O procedimento inicia com a definição do tamanho do bit n_j^{bit} para j parâmetros, onde 2^{n_j} representa o número total de valores que serão procurados pelo algoritmo dentro da faixa de cada parâmetro. O primeiro vetor de parâmetros é calculado através de um gerador de números randômicos. Avaliada a função objetivo S , os melhores parâmetros são selecionados, gerando outro vetor de parâmetros que pode ser combinado para posterior iteração.

O algoritmo necessita ainda da definição de três operadores: Reprodução, *Crossover* e Mutação. A reprodução é um processo no qual as *strings* individuais são copiadas de acordo com os valores da função objetivo. Copiar *strings* de acordo com seus valores ajustados significa que *strings* com um valor maior tem uma maior probabilidade de contribuir na próxima geração. Este operador é uma versão artificial da conhecida seleção natural, como definido por Darwin. Em populações naturais o ajuste é determinado pela habilidade da criatura para sobreviver de seus predadores, e outros obstáculos inerentes a vida. No algoritmo genético é a função objetivo que decide se um indivíduo irá sobreviver ou não. Depois da reprodução, *crossover* ocorre de duas formas, primeiro membros das novas *strings* são unidas randomicamente, segundo, cada par de *strings* sofre *crossover* da seguinte forma: uma posição k ao longo da *string* é selecionada randomicamente entre 1 e o tamanho da *string* menos um $[1, l-1]$. Duas novas *strings* são criadas permutando todos os caracteres entre as posições $k+1$ e l inclusive. Os mecanismos de reprodução e *crossover* são muito simples, envolvendo geração randômica de números, transformados em *strings*, e algumas modificações realizadas nas *strings*. Depois da criação de um novo vetor de parâmetros através do operador *crossover*, o operador mutação é aplicado em cada vetor de parâmetros. Aos *bits* codificados em um

vetor de parâmetros é dada uma chance de mutação com uma probabilidade de mutação. Se mutações ocorrem, um valor randômico é escolhido entre 0 e 1 para a posição selecionada. Uma outra estratégia implementada chama-se elitismo, que define a quantidade de indivíduos de uma geração que passarão para a próxima sem modificação alguma, com um valor que garanta sempre a diversidade da população.

5.3 DESCRIÇÃO DE UMA GERAÇÃO DO ALGORITMO GENÉTICO

Nesta seção serão descritos os procedimentos efetuados em uma geração do *Simple Genetic Algorithm* (SGA) que utiliza codificação binária, utilizada para a estimativa de parâmetros cinéticos, Goldberg (1989). O algoritmo genético pode ser dividido nas seguintes etapas:

- 1) Inicialização da População: Cada *string* da população é inicializada com uma sequência aleatória de bits. As *strings* são limitadas entre $[0_1 0_2 0_3 \dots 0_n]$ e $[1_1 1_2 1_3 \dots 1_n]$, onde n é o número de *bits* utilizados na representação da variável a ser otimizada;
- 2) Decodificação das *strings* para avaliação do *fitness*: O *fitness* é uma medida relativa de desempenho entre os elementos da população, sendo determinado diretamente a partir do valor da função objetivo ou de algum critério baseado nela. As *strings* são decodificadas e a função objetivo é calculada para cada uma delas. Em seguida, atribui-se um valor de *fitness* a cada *string* que deve ser, de alguma forma, relacionado ao valor da função objetivo.;
- 3) Realização de operações de troca e cópia de *bits* de acordo com os operadores genéticos: Selecionam-se aleatoriamente duas *strings* da população (operador seleção) com probabilidade associada ao *fitness*, e faz-se uma cópia das duas *strings* selecionadas para manipulação de seus detetores, neste caso bits. Entre estas duas cópias trocam-se todos os *bits* a partir de uma posição aleatoriamente escolhida na cadeia de *strings* (operador *crossover*). As *strings* selecionadas são chamadas de pais e as geradas desta troca de filhas. As *strings* geradas são guardadas separadas da população. Continuando o processo, novos pais são selecionados; estes por sua vez são copiados, sofrem *crossover* e geram filhos até preencher uma nova população, o que equivale a uma geração no algoritmo genético. A seguir, a nova população substitui a antiga. Para evitar a convergência prematura da população, ou seja, que toda população apresente o mesmo valor para um ou mais detetores, é necessário modificar ocasionalmente o valor dos *bits* (operador de mutação). Isto equivale simplesmente a trocar zeros por uns e vice-versa. Com a nova

população, o algoritmo retorna ao passo 2 e a partir deste momento o processo se torna iterativo. Os indivíduos mais adaptados possuem maior probabilidade de se combinarem e portanto, os filhos herdarão características predominantes destas soluções na maior parte dos casos. A cada geração, novos indivíduos contendo em média genes melhores que a anterior são produzidos. Desta forma a população prosperará pela substituição dos indivíduos ruins por outros mais adaptados após sucessivas gerações. Quando a população deixar de produzir descendência notoriamente diferente da que a originou é dito que o algoritmo genético convergiu. Claumann (1999) descreve com profundidade o algoritmo genético.

5.4 REPRESENTAÇÃO DO MODELO CINÉTICO

As equações cinéticas apresentadas no Capítulo 4 são representadas na forma vetorial para utilização destas no algoritmo genético como segue:

$$\frac{d\hat{X}(t)}{dt} = f(\hat{X}(t), t, \mathbf{b}) \quad \hat{X}(t_0) = \hat{X}_0 \quad (5.1)$$

e as variáveis medidas \hat{Y} são relacionadas com as variáveis de estado \hat{X} da seguinte forma:

$$\hat{Y}(t) = h(t, \hat{X}(t)) \quad (5.2)$$

Para a função objetivo foi utilizado critério de mínimos quadrados :

$$S(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^n \left[\hat{Y}(t_i, \mathbf{b}) - \hat{Y}(t_i) \right]^2 \quad (5.3)$$

Para as equações do modelo o vetor das variáveis de estado são:

$$\hat{X} = [C_N^1, C_R^1, C_D^1, C_N^i, C_X^i]^T \quad (5.4)$$

onde i assume valores de celulose, glucomana e/ou xilana.

Vetor das condições iniciais:

$$\hat{X} = [L_0, 0, 0, C_{N,0}^i, 0]^T \quad (5.5)$$

O vetor de variáveis medidas:

$$\hat{Y} = [L, P_i]^T \quad (5.6)$$

O vetor dos parâmetros:

$$\hat{\mathbf{b}} = \left[\begin{matrix} \bar{k}_j^i \\ E_j^i \end{matrix} \right]^T \quad (5.7)$$

onde i representa os componentes e j varia de 1 a 10 de acordo com os mecanismos.

Para a solução das ODE's foi utilizado método de Runge– Kutta de quarta Ordem com ajuste de passo, o respectivo algoritmo foi codificado em linguagem orientada a objeto. Os parâmetros do algoritmo genético, foram estabelecidos através de vários testes e das recomendações de Goldberg (1989), encontrados na tabela abaixo.

TABELA 5.1 . Parâmetros Algoritmo Genético.

Parâmetros	Valor
Tamanho do Bit (n_j^{bit})	10
Probabilidade de Crossover	0,95
Probabilidade Mutação	0,001
Elitismo	10 a 33% do número de indivíduos
Tamanho máximo da string	255
Número de indivíduos	10 a 60
Número de Parâmetros	40 a 28

Inicialmente, realizou-se estimativa dos parâmetros utilizando-se os dados experimentais de Burazin e MacDounough (1988), com as faixas dos parâmetros determinadas pela análise de sensibilidade

descrita no Capítulo 4. Posteriormente realizou-se estudo para diminuição dos parâmetros substituindo as reações descritas como paralelas para reações simples.

5.5 RESULTADOS DA ESTIMATIVA

A estimativa foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa pretendeu-se corroborar a eficácia do algoritmo genético com os dados experimentais obtidos por Burazin e MacDounough (1988); na segunda etapa, estimou-se os parâmetros para os dados experimentais realizados na Empresa Igaras Papel e Celulose S.A. Os dados obtidos na primeira etapa são próximos aos encontrados por Burazin, sendo que o parâmetro energia de ativação para a reação de condensação foi estimado em 2.355 e Burazin e colaboradores decidiram fixar este para um valor esperado de reações controladas por difusão, 2500. O mesmo foi feito com o valor da energia de ativação para reações de peeling para Xilana, obtendo-se valores similares aos encontrados por Burazin e colaboradores, sendo que a faixa para estes parâmetros foi estabelecida pela análise de sensibilidade. De qualquer forma, estes parâmetros para qualquer faixa que fosse utilizada, sempre recaiam num valor próximo ao estabelecido por Burazin e colaboradores. A proximidade dos resultados encontrados com o algoritmo genético utilizando-se os dados experimentais de Burazin e colaboradores, demonstram a eficácia do método aplicado. Vale ressaltar que foram estimados quarenta parâmetros neste teste. A segunda etapa foi iniciada com a estimativa dos parâmetros sem a simplificação das equações cinéticas, tendo assim quarenta parâmetros para a estimativa, e posteriormente, com as equações simplificadas utilizando os dados experimentais apresentados no Capítulo 3. Os parâmetros encontrados para lignina, (Tabela 5.2) são todos próximos aos encontrados por Burazin, inclusive o parâmetro para as reações de condensação E4.

O mesmo ocorre com os parâmetros estimados para celulose com exceção de k_{10} . Burazin encontrou um valor de -3.319 , valor menor do que o encontrado neste trabalho, correspondente às reações de deslignificação residual. Contudo o mesmo não ocorre com a energia de ativação correspondente. Os Parâmetros estimados para glucomana e xilana encontram-se na Tabela 5.3. Observa-se que os parâmetros para glucomana encontram-se próximos aos encontrados por Burazin, o mesmo ocorrendo para os parâmetros estimados para xilana. A energia de ativação foi mantida com valor constante de 2500, por Burazin e colaboradores, e foi estimado através do algoritmo genético como 2561, mantendo seu baixo valor como previsto para reações controladas por difusão. Todos os parâmetros estimados são significativos com 95% de confiança. As Figuras de 5.1 a 5.4 mostram os

valores estimados versus valores experimentais, observa-se que para lignina e xilana obteve-se boa aproximação o mesmo não ocorreu com celulose e glucomana.

TABELA 5.2 Parâmetros estimados para Lignina e Celulose.

Parâmetros Lignina			Parâmetros Celulose		
Nome	Estimativa	Desvio Padrão	Nome	Estimativa	Desvio Padrão
k1	-4,1367	0,8836	K6CEL	-8,7611	0,4950
E1	16852,394	499,027	E6CEL	6869,777	593,608
k2	-2,7451	0,5883	K7CEL	-5,5662	0,4156
E2	11433,151	711,838	E7CEL	8983,384	405,752
k3	-3,9938	0,2808	K8CEL	-3,98719	0,6637
E3	14367,327	182,2695	E8CEL	7304,766	1047,95
k4	-5,5099	0,2401	K9CEL	-3,4008	0,3522
E4	3654,77	709,330	E9CEL	17141,31	617,065
k5	-4,7660	0,5838	K10CEL	-9,1824	1,0604
E5	8704,788	310,351	E10CEL	22960,25	649,379

TABELA 5.3 Parâmetros estimados para glucomana e xilana.

Parâmetros Glucomana			Parâmetros Xilana		
Nome	Estimativa	Desvio Padrão	Nome	Estimativa	Desvio Padrão
K6GLU	-7,5987	0,0798	K6XYL	-7,0120	0,4138
E6GLU	7792,981	999,478	E6XYL	17034,65	575,383
K7GLU	-5,5048	0,4852	K7XYL	-5,0629	0,4839
E7GLU	13125,341	1119,219	E7XYL	2561,749	30,2951
K8GLU	-3,9881	0,1652	K8XYL	-3,89211	0,2601
E8GLU	3214,838	37,941	E8XYL	6761,16	690,904
K9GLU	-2,9481	0,6399	K9XYL	-2,0257	0,2364
E9GLU	9018,682	2669,316	E9XYL	16780,17	734,007
K10GLU	-2,7030	1,2224	K10XYL	-3,0340	0,4453
E10GLU	11670,467	67,7452	E10XYL	12331,92	717,186

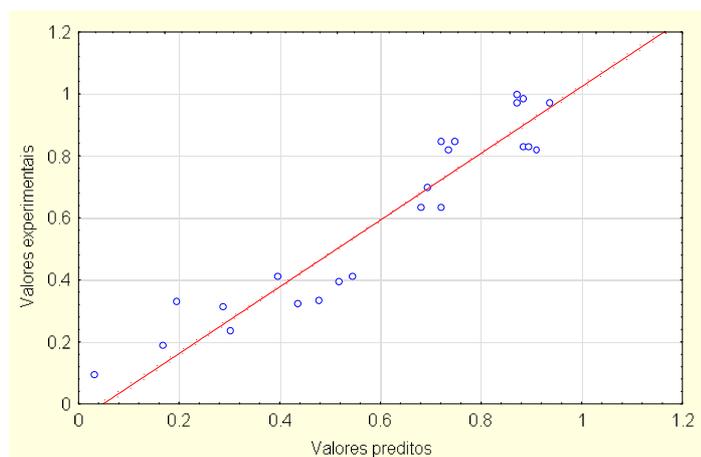


FIGURA 5.1 Valores preditos versus dados experimentais para lignina, valores normalizados com a composição de lignina na madeira.

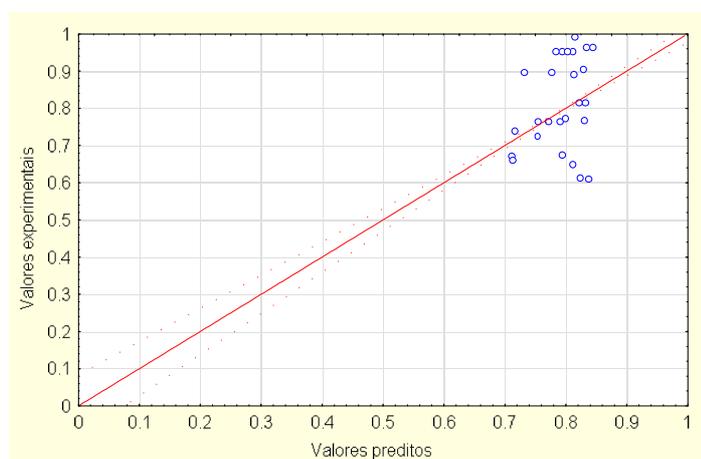


FIGURA 5.2 Valores preditos versus dados experimentais para celulose, valores normalizados com a composição de celulose na madeira.

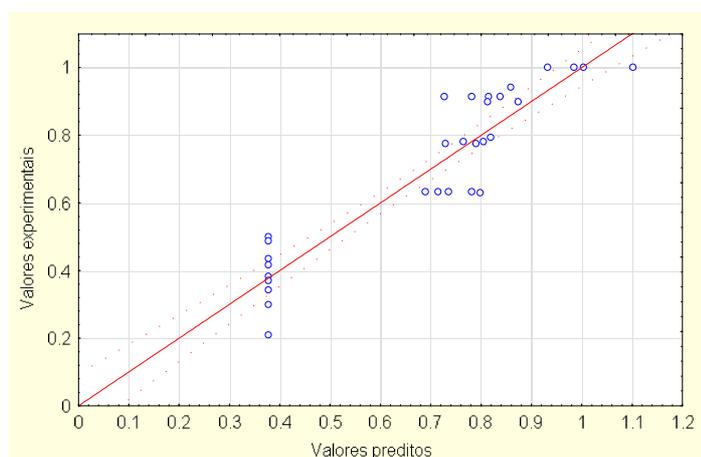


FIGURA 5.3 Valores preditos versus dados experimentais para glucomana. valores normalizados com a composição de Glucomana na madeira.

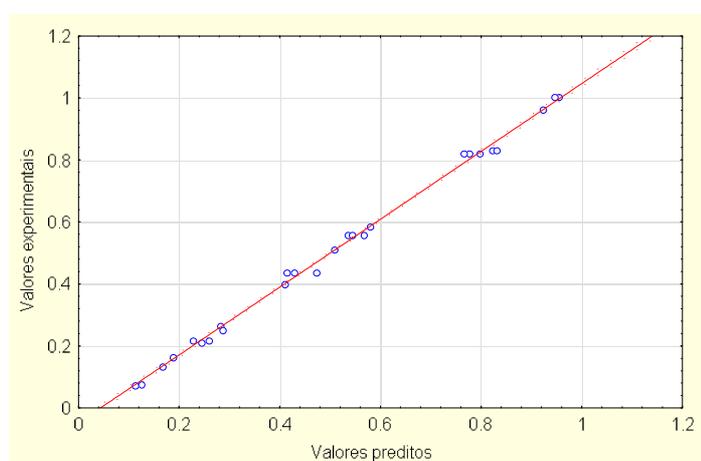


FIGURA 5.4 Valores preditos versus dados experimentais para xilana. valores normalizados com a composição de xilana na madeira.

TABELA 5.4 Parâmetros estimados para lignina e celulose com equações modificadas.

Parâmetros Lignina			Parâmetros Celulose		
Nome	Estimativa	Desvio Padrão	Nome	Estimativa	Desvio Padrão
k1	-4,6774	0,8836	K6CEL	-8,4780	0,4950
E1	17272,73	498,020	E6CEL	5439,88	593,608
k2	-2,7849	0,5883	K7CEL	-	-
E2	11551,32	711,838	E7CEL	-	-
k3	-3,9052	0,2808	K8CEL	-6,6755	0,6637
E3	14711,63	182,2695	E8CEL	8046,92	1047,95
k4	-5,5195	0,2401	K9CEL	-	-
E4	2284,46	709,330	E9CEL	-	-
k5	-4,2180	0,5848	K10CEL	-2,6022	1,0604
E5	8630	310.301	E10CEL	21671,55	649,379

Os resultados encontrados mostram que a faixa experimental apresentada para celulose é bastante estreita, em relação as faixas de glucomana e xilana. Isto deve-se ao fato de que as hemiceluloses degradam-se mais rapidamente que a celulose o que explicaria o valor encontrado para velocidade de reação para clivagem, k10.

TABELA 5.5 Parâmetros estimados para glucomana e xilana com equações modificadas.

Parâmetros Glucomana			Parâmetros Xilana		
Nome	Estimativa	Desvio Padrão	Nome	Estimativa	Desvio Padrão
K6GLU	-7,6144	0,0798	K6XYL	-7,3744	0,4138
E6GLU	10855,33	999,478	E6XYL	15747,80	575,383
K7GLU	-	-	K7XYL	-	-
E7GLU	-	-	E7XYL	-	-
K8GLU	-1,3886	0,1652	K8XYL	-3,9638	0,2601
E8GLU	5719,26	37,941	E8XYL	7658,85	690,904
K9GLU	-	-	K9XYL	-	-
E9GLU	-	-	E9XYL	-	-
K10GLU	-10,6207	1,2224	K10XYL	-4,8944	0,4453
E10GLU	19755,62	67,7452	E10XYL	17849,46	717,186

Com as modificações observa-se que os parâmetros E1, E3, e E5, energias de ativação para lignina modificaram-se significativamente, causado pelo acoplamento das equações. Para os valores encontrados para celulose houve uma diminuição no valor das constantes preexponenciais, o que demonstra que estas reações aceleraram, ou seja os efeitos das constantes retiradas se somaram nestes

parâmetros, com exceção do parâmetro para reação de stopping que aumentou, mostrando uma diminuição na velocidade desta reação. O mesmo comportamento refere-se à glucomana e xilana, Tabela 5.5. As estimativas mostraram-se muito boas para a faixa experimental como é possível observar nas figuras 35 a 39.

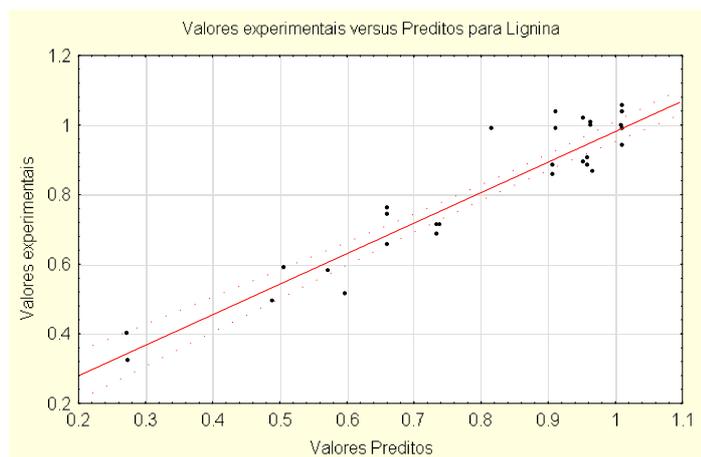


FIGURA 5.5 Valores preditos versus dados experimentais normalizados com a concentração inicial da madeira para lignina.



FIGURA 5.6 Valores preditos versus dados experimentais normalizados com a concentração inicial da madeira para celulose.

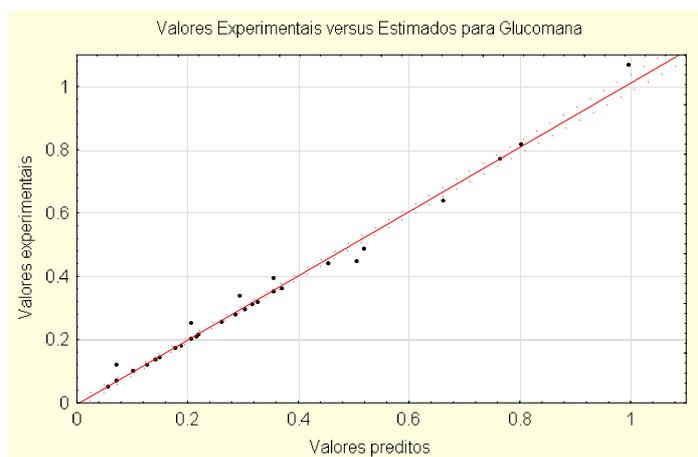


FIGURA 5.7 Valores preditos versus dados experimentais normalizados com a concentração inicial da madeira para glucomana.

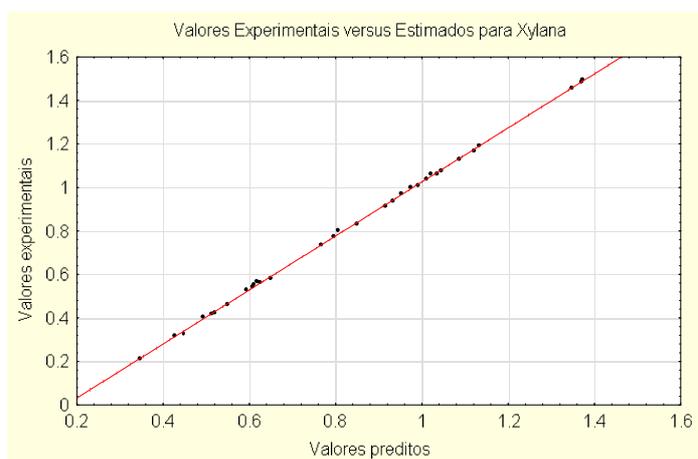


FIGURA 5.8 Valores Preditos versus dados experimentais normalizados com a concentração inicial da madeira para Xilana.

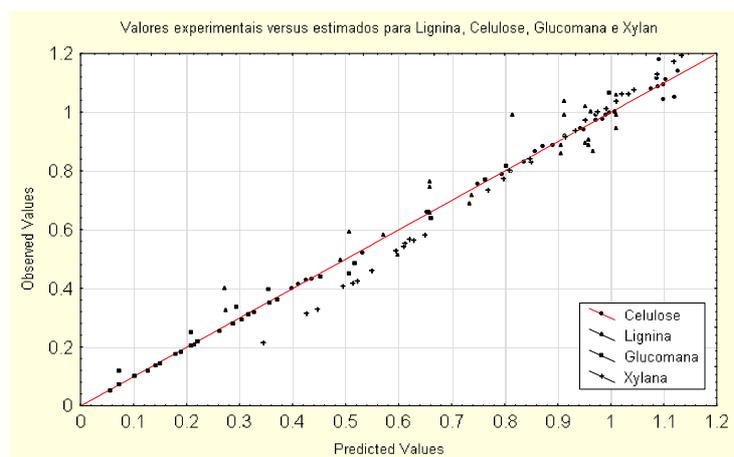


FIGURA 5.9 Valores preditos versus dados experimentais normalizados com a concentração inicial da madeira para lignina, celulose, glucomana e xilana.

Os resultados encontrados nas figuras 5.5 a 5.9 mostram a boa aproximação dos dados experimentais com os dados estimados, o que demonstra que as modificações são funcionais dentro da faixa experimental utilizada para a estimativa dos parâmetros e que o método utilizado mostra-se eficaz. Alguns parâmetros são melhor estimados que outros, para a lignina o modelo mostrou o maior desvio para os dados experimentais, contudo todos os parâmetros foram estimados num nível de confiança de 95%. Para uma melhor aproximação é necessário um tratamento experimental diferenciado no que concerne à faixa de consumo dos compostos da madeira, ou seja, conduzir os cozimentos experimentais a concentrações finais de lignina e carboidratos menores. A faixa experimental utilizada foi estipulada em função das necessidades da empresa envolvida no projeto e corresponde à realidade da produção, sendo assim um estudo específico. Contudo o modelo pode ser utilizado para estudos mais aprimorados, bastando refazer a estimativa de parâmetros e experimentos adequados aos fins que se almejem. Como o modelo está baseado nas reações dos componentes da madeira, é aplicável praticamente para qualquer tipo de madeira, demonstrando assim sua flexibilidade. A fim de validar os modelos utilizou-se dados experimentais para lignina obtidos por Vanchinathan e Krishnagopalan (1997), figura 5.10 .

Os dados da figura 5.10 foram realizados para a fase inicial apenas, mostrando que o modelo apresenta aproximação razoável aos dados experimentais. A fim de observar o comportamento do modelo nas três fases em conjunto seja, inicial, bulk e residual, utilizou-se dados apresentados por Park (1988). Os modelos apresentam boa aproximação (figura 5.10), para as fases inicial, residual e parte da fase bulk, considerando que para uma fábrica de polpação Kraft, que produz polpas de baixo número Kappa, as

aproximações são boas, tendo em vista que o modelo assim presta-se para estimativa das três fases em conjunto, o que normalmente não se encontra na literatura. Geralmente o que se encontra é a modelagem dos três períodos, com equações específicas para cada fase. Este fato mostra a flexibilidade de um modelo baseado nos mecanismos de reação e assim, aplicável a todo o processo de polpação.

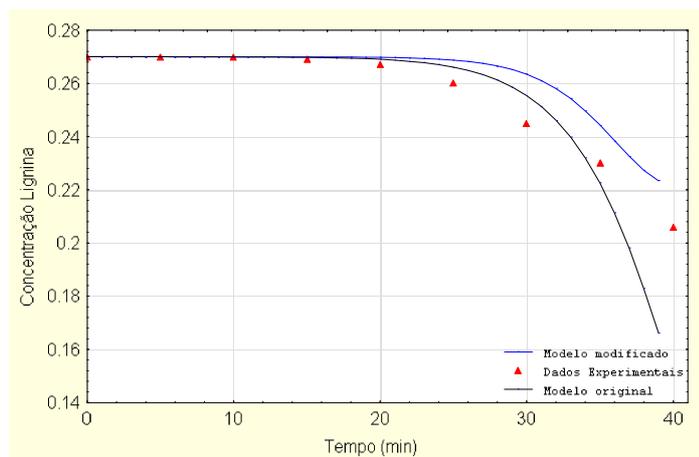


FIGURA 5.10 Comparação da predição do modelo original e modificado com dados experimentais para lignina. Fonte: Vanchinathan e Krishnagopalan (1997).

A simulação realizada com o modelo modificado, figura 5.11, mostra uma aproximação melhor para as três fases comparado com a predição do modelo original. A figura 5.12 ilustra a predição para carboidratos totais da mesma referência, com boa aproximação e a figura 5.13 a simulação da relação álcali efetivo versus teor de lignina durante o cozimento. Cabe ressaltar aqui que o modelo utiliza para consumo de álcali uma relação derivada das equações cinéticas, diferentemente dos modelos encontrados na literatura, que utilizam regressão de dados experimentais, relacionando geralmente o consumo de álcali com as taxas de consumo de lignina e carboidratos com as respectivas constantes obtidas com a regressão, como descrito por Giudici e Park (1996), Agarwal e Gustafson (1997). A boa aproximação, dentro da faixa industrial de número Kappa alto, ou seja, concentrações de lignina na faixa de 20 a 12 %, com os dados experimentais retirados de Park (1988), consolida a metodologia.

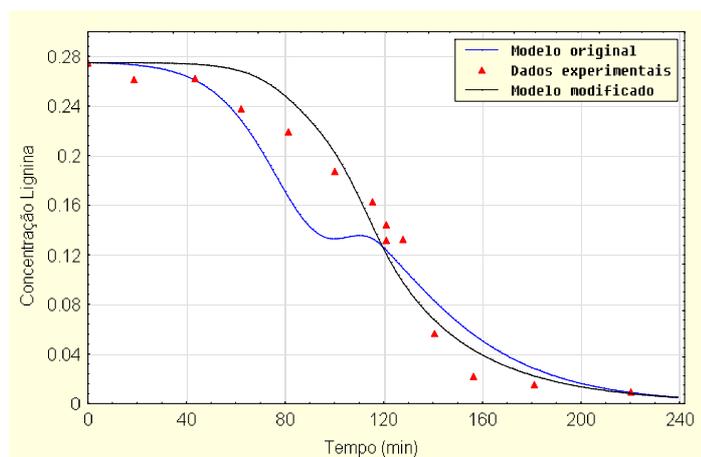


FIGURA 5.11 Comparação entre simulação com modelo original e modificado e dados experimentais para lignina. Fonte: Park (1988).

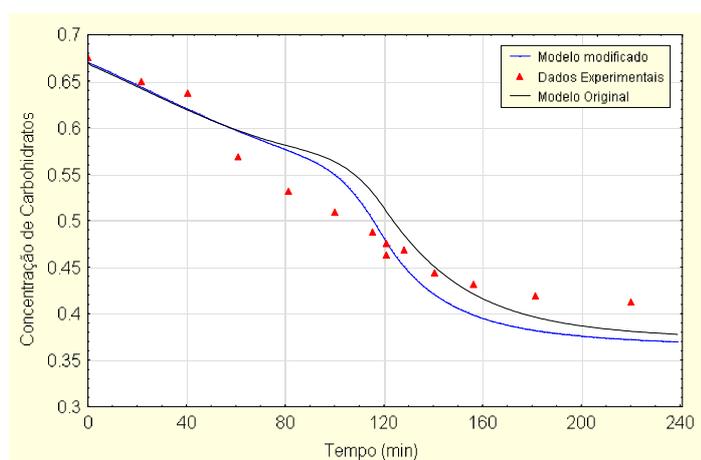


FIGURA 5.12 Comparação entre modelo original e modificado com os dados experimentais para carboidratos totais. Fonte: Park (1988).

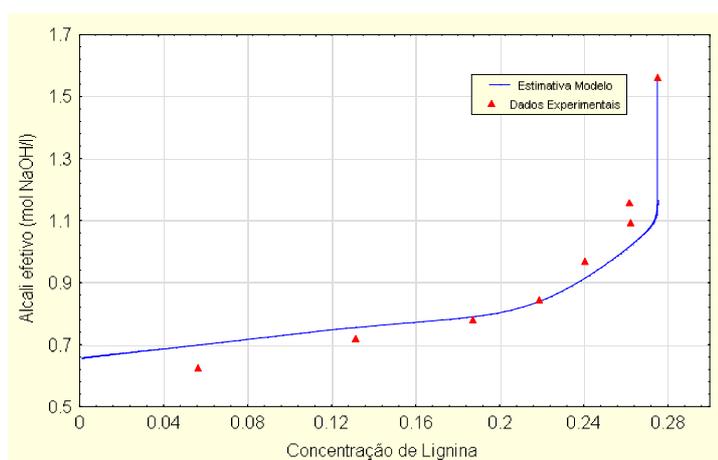


FIGURA 5.13 Simulação da relação álcali efetivo versus teor de lignina durante o cozimento. Fonte: Park (1988).

6. MODELO FENOMENOLÓGICO

6.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do modelo referente aos mecanismos físicos que ocorrem durante a polpação seguiu a metodologia apresentada por Himmelblau e Bischoff (1968), Froment e Bischoff (1990).

6.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

O digestor é modelado como um reator de mistura perfeita, com duas fases, uma fase sólida (cavacos de madeira) e uma fase líquida (licor de cozimento). Considera-se o cavaco como um sólido poroso e o licor é transportado para seu interior através de mecanismos difusivos. No início do cozimento, as reações tem início, atuando efeitos combinados de ataque dos reagentes no cavaco, acesso dos reagentes no cavaco, e dissolução dos produtos de degradação da madeira no licor. Sendo assim o balanço de massa para o reator (fase bulk) toma a seguinte forma:

$$\frac{d(C_{bulk\ j}^i)}{dt} = \frac{(k_i A_S)}{V_l} (C_{p\ j}^i]_{x=xcavaco} - C_{bulk\ j}^i) \quad (6.1)$$

e para os produtos de degradação no poro no caso unidimensional, considerando a distância transversal (semi-espessura do cavaco), como a dimensão crítica :

$$\frac{d(C_{p\ j}^i)}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(D_{ef,i} \frac{dC_{p\ j}^i}{dx} \right) \pm \frac{\mathbf{r}}{e} R_i \quad (6.2)$$

onde $D_{ef,i}$ é a difusividade efetiva do componente i, $C_{p\ j}^i$ (kg/m³ licor no poro) é o produto da degradação dos componentes da madeira no poro, e o consumo dos componentes do licor. Note-se que o último termo da equação (6.2) representa a taxa de reação no interior do sólido. k_i é o coeficiente de transferência de massa do componente i, A_S a área superficial do cavaco e V_l é o volume de licor no interior do digestor.

A equação (6.2) esta sujeita as seguintes condições de contorno:

No centro do cavaco, $x=0$ tem-se :

$$\frac{d(C_{p_j}^i)}{dx} = 0 \quad (6.3)$$

Na interface em $x= x$ do cavaco tem-se :

$$D_{ef,i} \frac{d(C_{p_j}^i)}{dx} = k_i (C_{bulk_j}^i - C_{p_j}^i) \quad (6.4)$$

E uma condição inicial em que adotam-se as concentrações iniciais para cada componente, e considera-se também as concentrações na superfície do cavaco como iguais a concentração na fase licor em $x= x$ do cavaco. O sistema de equações fenomenológicas e cinéticas com as respectivas condições de contorno e iniciais encontram-se no apêndice IV. O modelo representado acima foi resolvido utilizando método de volumes finitos utilizando as seguintes simplificações:

- Os cavacos estão totalmente impregnados quando são iniciadas as reações;
- Os cavacos são isotérmicos e os calores de reação são desprezíveis, ou seja, o tempo característico para condução de calor no interior do cavaco é muito menor que os outros tempos característicos da polpação. De fato o número de difusividade térmica, é maior que o da difusividade mássica, $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e $4,3 \cdot 10^{-8}$ respectivamente;
- Considera-se apenas a espessura dos cavacos, dimensão crítica e perpendicular à direção das fibras;
- A transferência de massa na superfície do cavaco é muito mais rápida do que a difusão no interior dos cavacos. Significa dizer que o número Biot pode ser adotado o maior possível, que seu valor exato não influencia os resultados. Gustafson (1982) citado por Burazin et. al (1988), mostrou que variando o número Biot igual a 10 a 10000 não houve modificação significativa na taxa de deslignificação. Ele estimou Biot de 100 para digestores comerciais e um valor maior para digestores de laboratório;

- A madeira é composta de lignina, celulose, glucomana e xilana;
- O reator é considerado de mistura perfeita;

Assim as equações (6.2) a (6.4), são resolvidas para um caso unidimensional, com as condições de contorno e iniciais citadas acima. Os coeficientes de difusão efetivos para lignina e carboidratos foram mantidos constantes e iguais a 4.7×10^{-10} m/s, Li and Macleod (1997). Para o álcali utilizou-se a seguinte relação retirada de Kazi et. al (1997), para temperaturas menores que 140°C :

$$D_{OH} = D_0 T^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6.5)$$

Com $D_0 = 6.853 \times 10^{-7}$ m²/min k^{1/2} e $E = 3.2$ kJ/mol. Para temperaturas maiores utilizou-se a seguinte relação descrita por Agarwal (1997), modificando a equação (6.5) para:

$$D_{OH} = 9.5 \times 10^{-7} T^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times (-0.02 \times \text{Lignina} + [\text{NaOH}]^{1/2} + 0.65) \quad (6.6)$$

A energia de ativação é encontrada experimentalmente e é muito dependente das condições experimentais como ressalta Kazi (1997), com isto decidiu-se utilizar a energia de ativação encontrada por este autor pela fidedignidade de seus dados experimentais, adaptando assim a equação de Agarwal (1997), resultando na equação (6.6).

6.3 MÉTODO DE RESOLUÇÃO NUMÉRICA

O conjunto de equações diferenciais parciais foi resolvido utilizando-se o método de volumes finitos com formulação totalmente implícita, utilizando como função interpolação diferenças centrais, ver Maliska (1995). As equações (6.1) a (6.4) nas suas formas unidimensionais são integradas no tempo e espaço como descrito por Maliska (1995), resultando no seguinte sistema linear:

$$A_P C_P = A_E + A_W + B \quad (6.7)$$

onde :

$$A_P = \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{D_{ef_i}]_e}{e\Delta x} + \frac{D_{ef_i}]_w}{e\Delta x} \quad (6.8)$$

$$A_E = -\frac{D_{efi}]_e}{e\Delta x} \quad (6.9)$$

$$A_W = -\frac{D_{efi}]_w}{e\Delta x} \quad (6.10)$$

$$B = \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{\mathbf{r}}{e} R_i \Delta x \quad (6.11)$$

Para solução do sistema de equações lineares foi utilizado o método TDMA. O termo fonte foi considerado $S_p=0$. Tomando uma malha como descrito na Figura 6.1, para o caso geral, dentro do domínio, as equações acima são válidas.

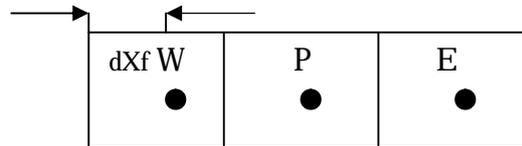


FIGURA 6.1 Discretização unidimensional com volumes inteiros.

Para as fronteiras considerando a Figura 6.1 deve-se fazer as seguintes modificações nas equações descritas acima, considerando a equação para solução do sistema linear, para condição de simetria no centro do cavaco tem-se:

$$A_P = \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{D_{efi}]_e}{e\Delta x} \quad (6.12)$$

$$A_W = 0 \quad (6.13)$$

Para a condição de fluxo em x =espessura, tem-se as seguintes modificações:

$$A_P = \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{k_i}{eD_{efi}\Delta x f}]_e + \frac{D_{efi}]_w}{e\Delta x} \quad (6.14)$$

$$A_E = 0 \quad (6.15)$$

$$B = \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{\mathbf{r}}{e} R_i \Delta x + \frac{k_i C_{ibulk}}{eD_{efi}\Delta x f} \quad (6.16)$$

As equações diferenciais ordinárias foram resolvidas através de algoritmo Runge-Kutta de quarta ordem de passo estendido. O critério de convergência utilizado para o algoritmo de volumes finitos foi o descrito por Maliska (1995), conhecido como critério de Scarborough:

$$\frac{|\sum A_{nb}|}{|Ap|} \leq 1 \quad \text{para todas as equações} \quad (6.17)$$

O termo de reação no interior do cavaco (sólido) segue as mesmas equações descritas anteriormente para o modelo cinético (Ver Capítulo 4). Para validação do modelo utilizaram-se dados obtidos por Aurel e Hartler (1963) citado por Kocurek (1983). Aurel e Hartler (1963) realizaram experimentos em digestor industrial para *pinus*. Os dados destes autores foram utilizados para validar o modelo para lignina e carboidratos totais. Para validar o modelo discriminando celulose, glucomana e xilana utilizou-se técnica de sobreposição gráfica para os resultados apresentados por Labosky (1972). Labosky (1972) realizou experimentos com a espécie *loblolly pine*, espécie muito semelhante à utilizada para os experimentos realizados na Empresa Igaras. Este autor retirou uma fatia de uma tora, dividiu-a, e retirou outra fatia no sentido radial, e então subdividiu esta fatia em cinco partes, das quais duas fatias representam madeira mais idosa e três madeira nova, ou seja, com isto o autor consegue verificar a variação das concentrações dos componentes da madeira em relação à idade da mesma. O objetivo principal do experimento foi estudar a variação dos componentes da madeira e do cozimento em relação à variação da idade da madeira. A variação de concentração de carboidratos e lignina em uma tora de madeira influencia os resultados finais. Em uma situação industrial, sempre procura-se obter toras retiradas de árvores com a mesma idade, contudo há variações nas concentrações dos constituintes da madeira, porosidade, densidade, etc., o que obviamente resultará em resultados diversos, no que concerne a simulação. Desta forma utilizaram-se estes dados experimentais para validação dos carboidratos individualmente, na tentativa de demonstrar a grande variação encontrada durante a polpação. As simulações realizadas para lignina e carboidratos totais utilizaram os dados da Tabela 6.1 e Tabela 6.2 para simulações realizadas para carboidratos discriminados em celulose, glucomana e xilana.

TABELA 6.1. Dados utilizados para simulação de lignina e carboidratos totais. Fonte: Kocurek (1983).

Tipo de madeira	Pinus
Teor carboidratos	0,677 (kg/kg de madeira)
Teor de lignina	0,27(kg/kg de madeira)
Massa específica	600 (kg/m ³)
Semi-espessura	0,0015 (m)
Porosidade	0,5 (m ³ /m ³)
Conc. Inicial de álcali efetivo	1,562 (mol NaOH/l)
Conc. Inicial Sulfetos	0,3975 (mol NaOH/l)
Número de Biot	100
Temperatura inicial do licor	333 K
Temperatura Patamar	443 K
Tempo para patamar	120 minutos
Tempo total de polpação	240 minutos

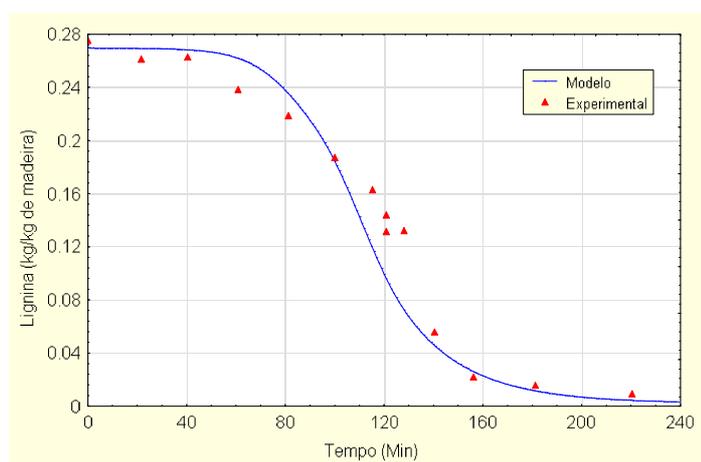


FIGURA 6.2. Simulação do teor de lignina durante polpação de pinus, com dados da Tabela 6.1. Fonte: Kocurek (1983).

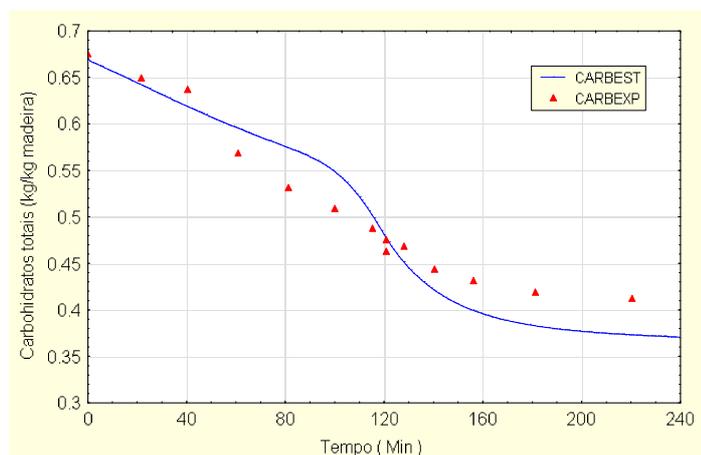


FIGURA 6.3. Simulação do teor de carboidratos totais para pinus, com dados da Tabela 6.1 Fonte : Kocurek (1983)..

As Figuras 6.2 e 6.3 apresentam as simulações obtidas com os dados da Tabela 6.1. A simulação para lignina resultou em boa aproximação para as três fases de polpação. O resultado encontrado para os carboidratos totais mostra um desvio acentuado para a fase final do cozimento, com boa aproximação para a fase bulk e inicial. As simulações acima não levam em conta a utilização de antraquinona. Com a finalidade de demonstrar o efeito da antraquinona, realizou-se simulação utilizando 0,033% sobre o peso da madeira para os mesmos dados apresentados na Tabela 6.1. Os resultados encontram-se na Figura 6.4, mostrando a função “protetora” em relação aos carboidratos, o que recai em maior rendimento, para as mesmas condições de polpação. Infelizmente a validação do modelo em relação a antraquinona fica impossibilitada por falta de dados experimentais. Contudo, é possível observar sua influência sobre o consumo de carboidratos. A validação para o consumo de álcali efetivo é apresentada na Figura 6.5, com boa aproximação em todas as fases de polpação.

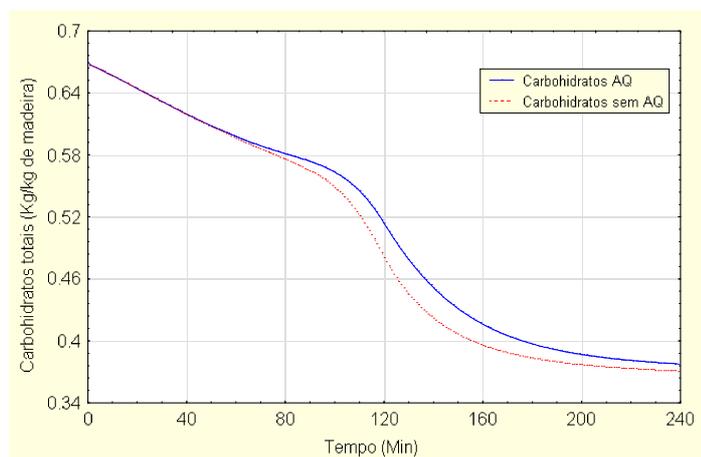


FIGURA 6.4 Efeito da introdução de antraquinona no consumo de carboidratos totais.

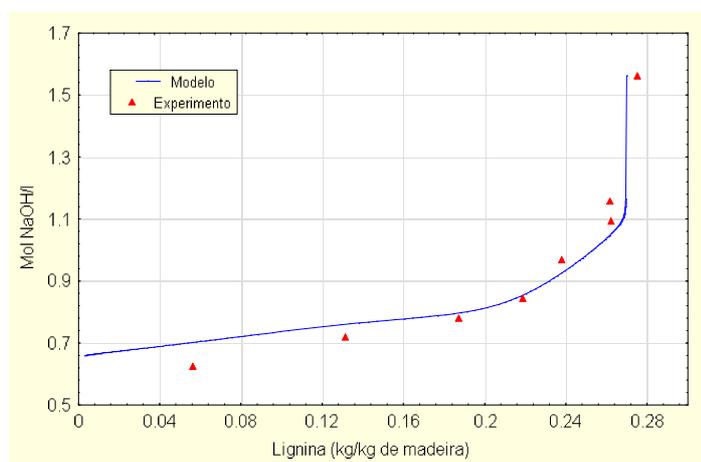


FIGURA 6.5 Simulação da relação álcali efetivo versus teor de lignina para dados da Tabela 6.1
Fonte: Kocurek (1983).

TABELA 6.2 Dados utilizados para simulação de carboidratos discriminados Fonte: Labosky (1972).

Tipo de madeira	<i>loblolly pine</i>
Teor de lignina	0,286 (kg/kg de madeira)
Teor de Celulose	0,4438 (kg/kg de madeira)
Teor de Glucomana	0,153 (kg/kg de madeira)
Teor de Xilana	0,82 (kg/kg de madeira)
Porosidade média	0,5 (m ³ /m ³)
Meia espessura	0,00125 (m)
Conc. inicial de álcali efetivo	0,922896 (mol NaOH/l)
Conc. inicial Sulfetos	0,11967 (mol NaOH/l)
Temperatura inicial do licor	296 K
Temperatura patamar	446 K
Tempo para patamar	30 minutos
Tempo final	180 minutos

Para as simulações dos dados retirados de Lobosky (1972), foram utilizadas concentrações médias dos componentes da madeira, densidade e porosidade. A impossibilidade de aquisição dos dados obrigou a utilização da técnica de sobreposição dos gráficos. Os gráficos retirados de Lobosky, estão exatamente na mesma escala original, Figura 6.6. As frações 1,2 e 3 correspondem a parte da madeira com idade menor que as frações 4 e 5. Observa-se uma boa aproximação para todos os componentes, com um desvio mais acentuado para a xilana. Com os resultados encontrados é possível observar a grande variabilidade de concentrações dos constituintes da madeira, tanto inicialmente, como durante a polpação. Cabe ressaltar que os resultados de Lobosky são para uma árvore e não para diferentes árvores com diferentes idades. Assim é possível constatar as dificuldades encontradas na previsão de resultados para o processo de polpação. Esta grande variação em relação aos carboidratos explica a dificuldade de previsão do modelo como mostra a Figura 6.3. A variação em relação a concentração de lignina não é tão pronunciada como para os carboidratos.

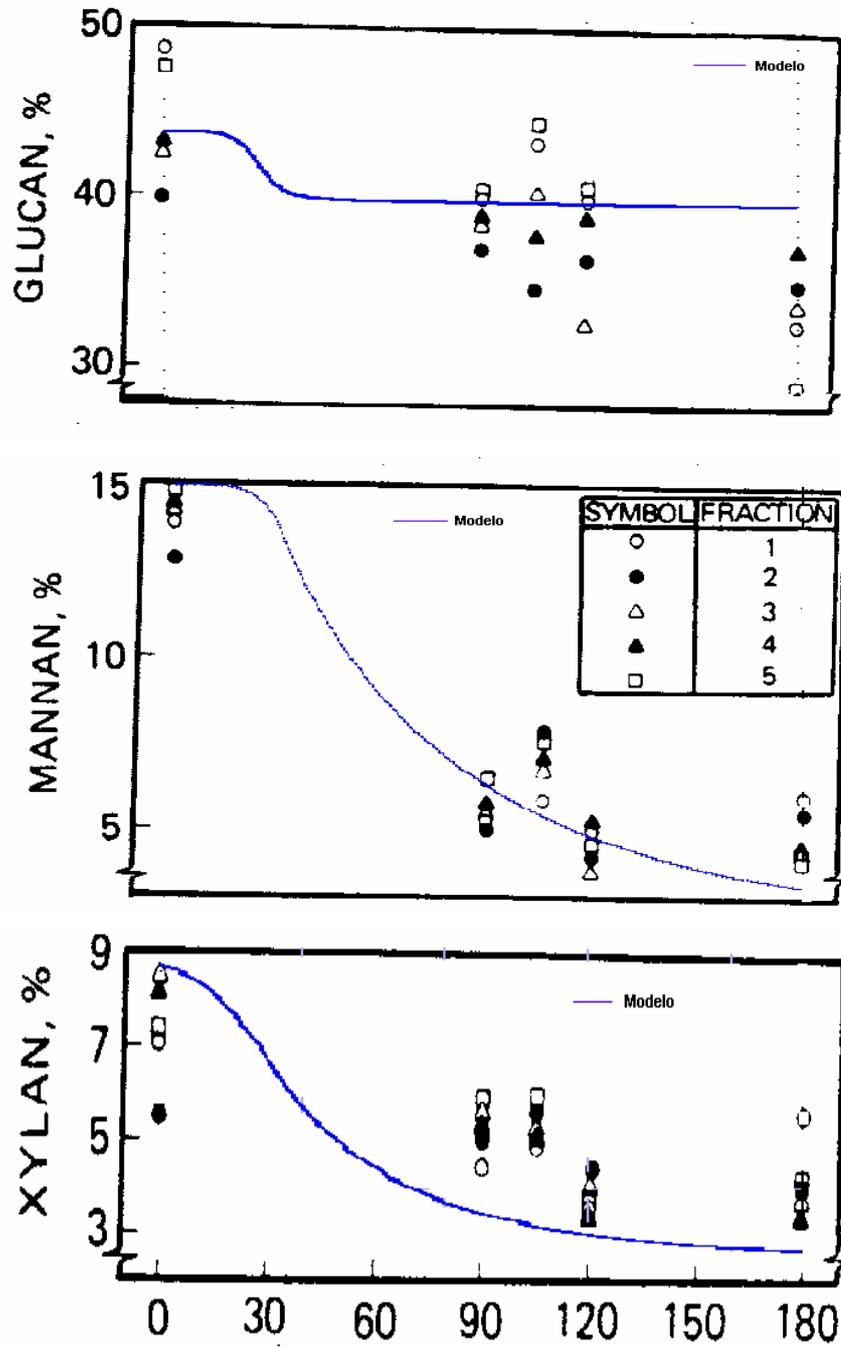


FIGURA 6.6 Sobreposição de gráficos retirados de artigo e simulação com dados da Tabela 6.2.
 Fonte: Labosky (1972).

A fim de exemplificar a utilidade da ferramenta desenvolvida, apresentam-se alguns estudos tomando os dados da Tabela 6.1 como referência. A Figura 6.7 apresenta resultados de simulação do rendimento de celulose versus rendimento de lignina. Quando 20% de lignina foi consumida apenas 6% de celulose o foi. O consumo de celulose se inicia a 130 °C, e mantém-se praticamente constante durante todo cozimento, o que pode ser explicado pelo fato das reações do tipo peeling iniciarem a altas temperaturas, pela hidrólise alcalina das ligações glicosídicas. Quando a temperatura máxima é alcançada mais de 40% de lignina foi consumida e então inicia-se um consumo mais pronunciado de celulose. Para a glucomana na mesma temperatura, 20% foi consumido e 80% para a xilana

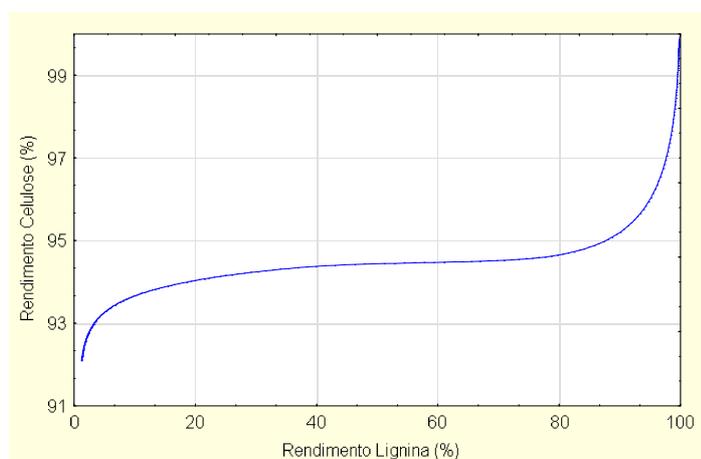


FIGURA 6.7 Simulação rendimento de celulose versus rendimento lignina com dados da Tabela 6.1.

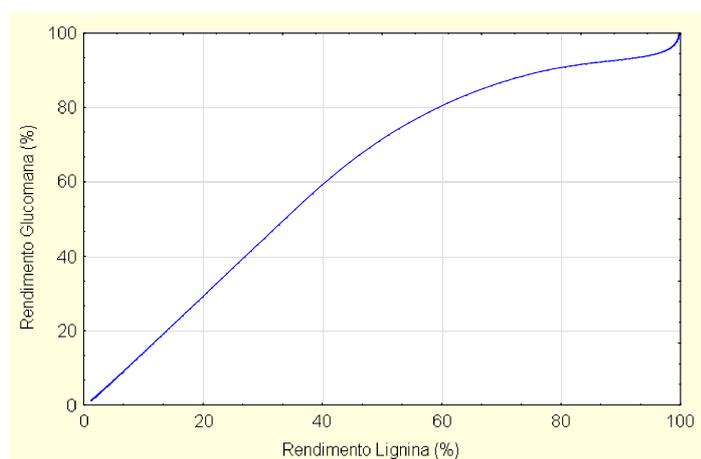


FIGURA 6.8 Simulação rendimento de glucomana versus rendimento lignina com dados da Tabela 6.1.

O comportamento da xilana frente aos outros carboidratos indica sua alta reatividade em relação a concentrações mais altas de álcali. A maior taxa de consumo de xilana se dá no início do cozimento quando a concentração de álcali é máxima. Salmén e Olsson (1998), observam que a lignina está intimamente ligada à xilana e a celulose à glucomana. Este fato leva a crer que a dissolução de xilana está intimamente ligada à dissolução de lignina. Os autores mostram que a dissolução dos componentes da madeira inicia-se primeiramente com a lignina, seguida de xilana e glucomana, e por fim celulose. Assim, a remoção de lignina libera a xilana ao ataque mais pronunciado de álcali e aos efeitos da temperatura.

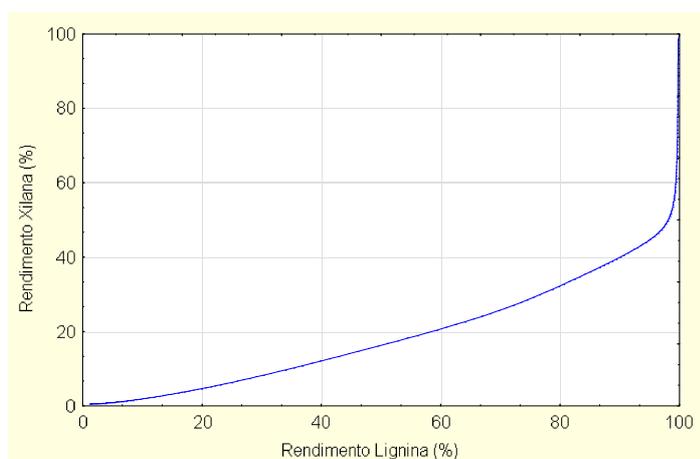


FIGURA 6.9 Simulação rendimento de xilana versus rendimento de lignina com dados Tabela 6.1.

A xilana é um componente muito importante da madeira, conferindo ao produto final, o papel, maior resistência física, o que interessa à indústria de polpação Kraft. Uma possível solução seria “proteger” o ataque da xilana utilizando antraquinona, efeito este que pode ser observado na Figura 6.10. Observa-se que quando a temperatura alcança 170 °C a simulação com antraquinona mostra consumo menor do que sem a utilização da mesma. O mesmo comportamento é observado para os outros carboidratos, o que demonstra a importância deste reagente. Neste caso as reações de peeling estarão mais lentas, privilegiando as reações de oxidação. A taxa de dissolução de lignina mostra-se mais pronunciada a partir de 160 °C, e para celulose a partir de 170 °C. Outra solução seria utilizar antraquinona e em conjunto baixar a temperatura patamar para 160 °C, o que levaria a um aumento do rendimento, relacionado com menor consumo dos carboidratos. Contudo haveria necessidade de realizar-se estudo mais profundo quanto à viabilidade econômica desta solução.

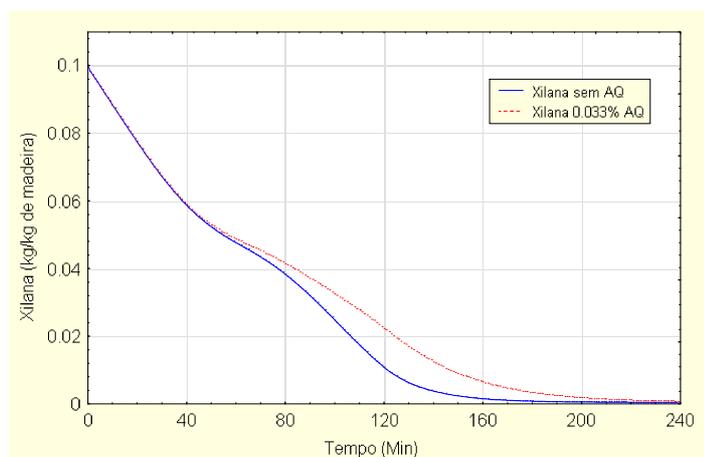


FIGURA 6.10 Simulação comparativa, xilana versus tempo, acrescentando antraquinona .

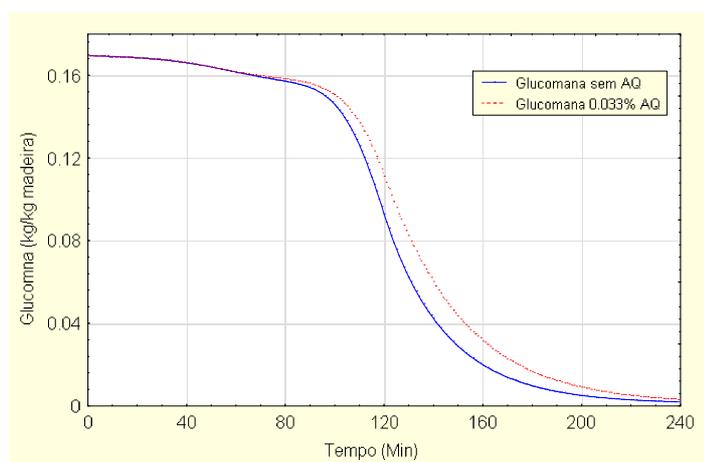


FIGURA 6.11 Simulação comparativa, glucomana versus tempo, acrescentando antraquinona.

6.4 APRESENTAÇÃO DO SIMULADOR E SOFTWARE DE ESTIMATIVA

O software de estimativa de parâmetros e o simulador do processo de polpação foram desenvolvidos em linguagem orientada a objeto, utilizando o Borland Delphi 3.0 como ambiente de programação. O software, denominado “Pulp kinetics estimator – PKS 1.0” possui uma tela de parâmetros, estimativa e visualização dos resultados (Figura 6.12). A passagem de uma tela para a subsequente realiza-se apenas “clitando” sobre a aba correspondente. Para iniciar a estimativa, basta clicar o botão de cálculo, necessitando parar a estimativa antes da convergência basta clicar o botão ao lado. Ao clicar o botão de parada imediatamente serão mostrados os resultados gráficos, mesmo que os mesmos não tenham convergido. Na mesma tela há um gráfico de acompanhamento da estimativa onde apresenta-se o valor médio e mínimo do resíduo em cada geração. O usuário do software necessita colocar no diretório onde foi instalado o programa os dados experimentais na forma de arquivo de dados. Assim, ao iniciar a estimativa, o programa carrega os dados experimentais e não há necessidade de qualquer modificação, obviamente com a entrada indicada dos parâmetros do algoritmo genético. O programa mostra os erros relativos e globais como descrito na tela. Os arquivos dos dados experimentais devem conter as seguintes variáveis: tempo total de experimentos (min), temperatura patamar (K), tempo para temperatura patamar (min), concentração de NaOH, NaSH (mol/l), e antraquinona (mmol/l), lignina, celulose, glucomana e xilana (kg/kg de madeira), nesta ordem. Quando a estimativa convergir, pode-se salvar os parâmetros através do botão “salvar parâmetros”. Para saber o que cada botão realiza basta passar o cursor do mouse sobre o botão e a identificação do mesmo aparecerá, como em qualquer programa para Windows.

Quanto ao simulador, denominado “Pulp kinetics simulator – PKS 1.0”, codificado também em linguagem orientada a objeto, apresenta-se também da mesma forma que o software de estimativa, com telas apresentadas através de abas. Para iniciar a simulação basta indicar os parâmetros de processo adequados, nos campos descritos e clicar o botão de cálculo, Figura 6.13. Ao término de cada simulação é possível visualizar os resultados, como perfis dos componentes da madeira, encontrados nas abas correspondentes, Figura 6.14. O software grava todos os perfis em um arquivo denominado pulp.dat ou, se houver necessidade, existe a possibilidade de salvar os dados que se desejarem. O programa mostra também o resultado final em uma única variável, denominada “lignina”, bem como o valor do número Kappa correspondente e o rendimento da simulação. O software possibilita também modificar as variáveis de processo, nas abas denominadas parâmetros. Os softwares desenvolvidos são de fácil manuseio e auto-explicativos, com visualização rápida dos resultados.

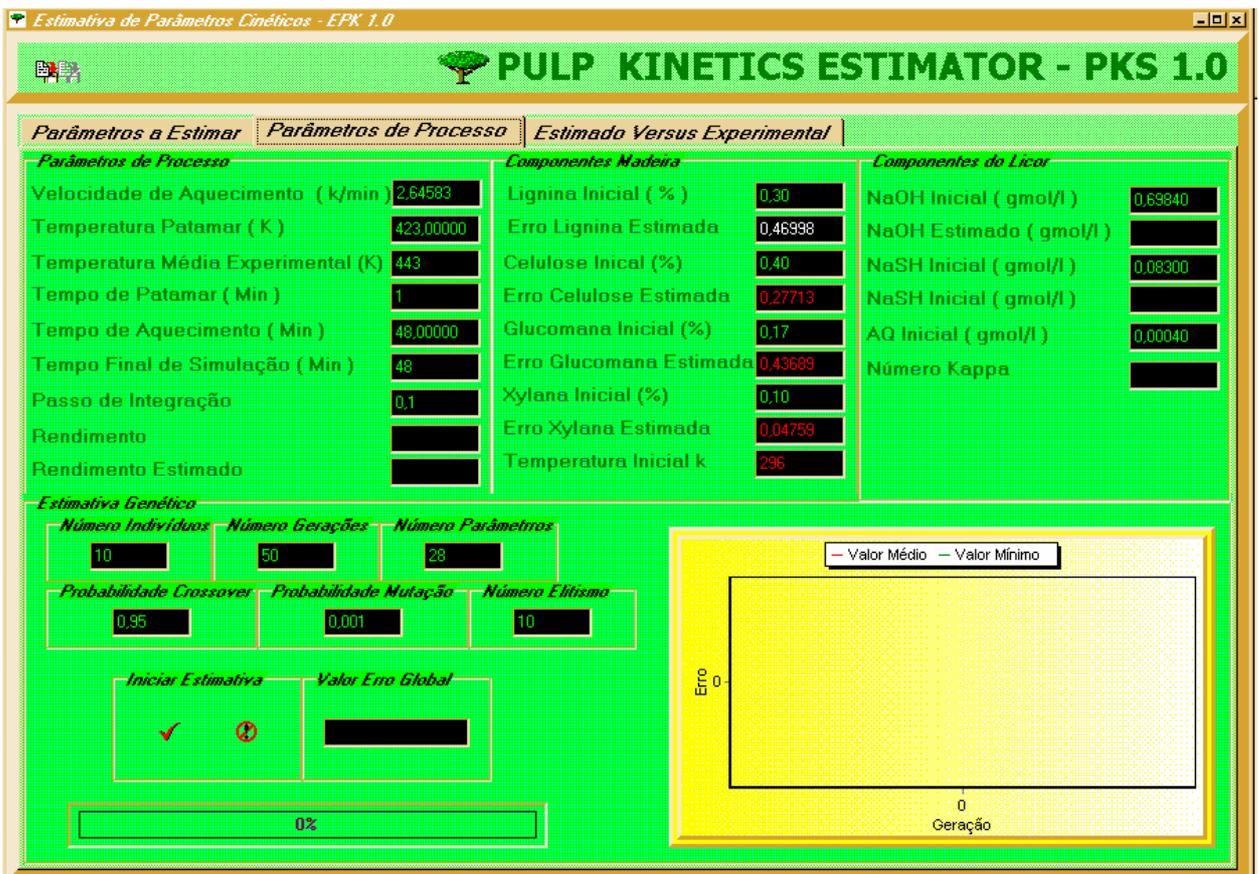


FIGURA 6.12 Software de estimativa de parâmetros para polpação, tela de estimativa.

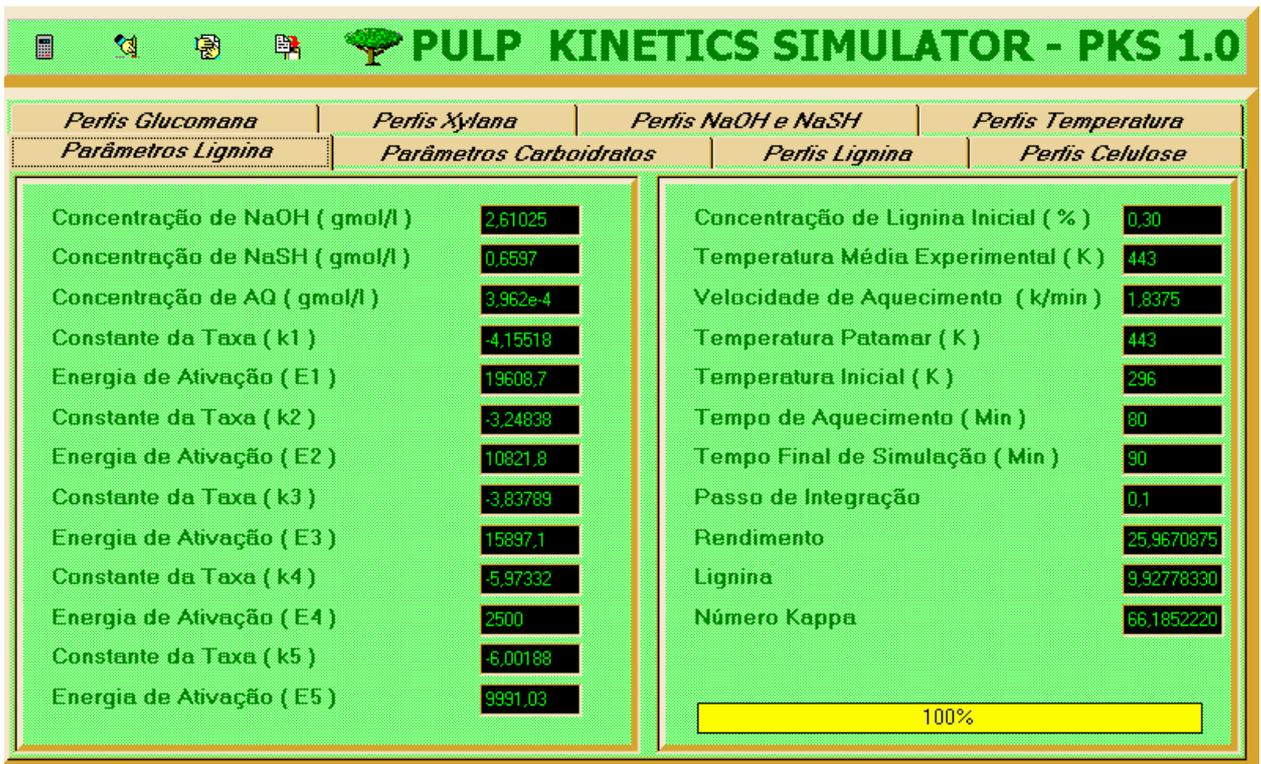


FIGURA 6.13 Software de simulação para polpação, tela de entrada de dados referentes ao processo.

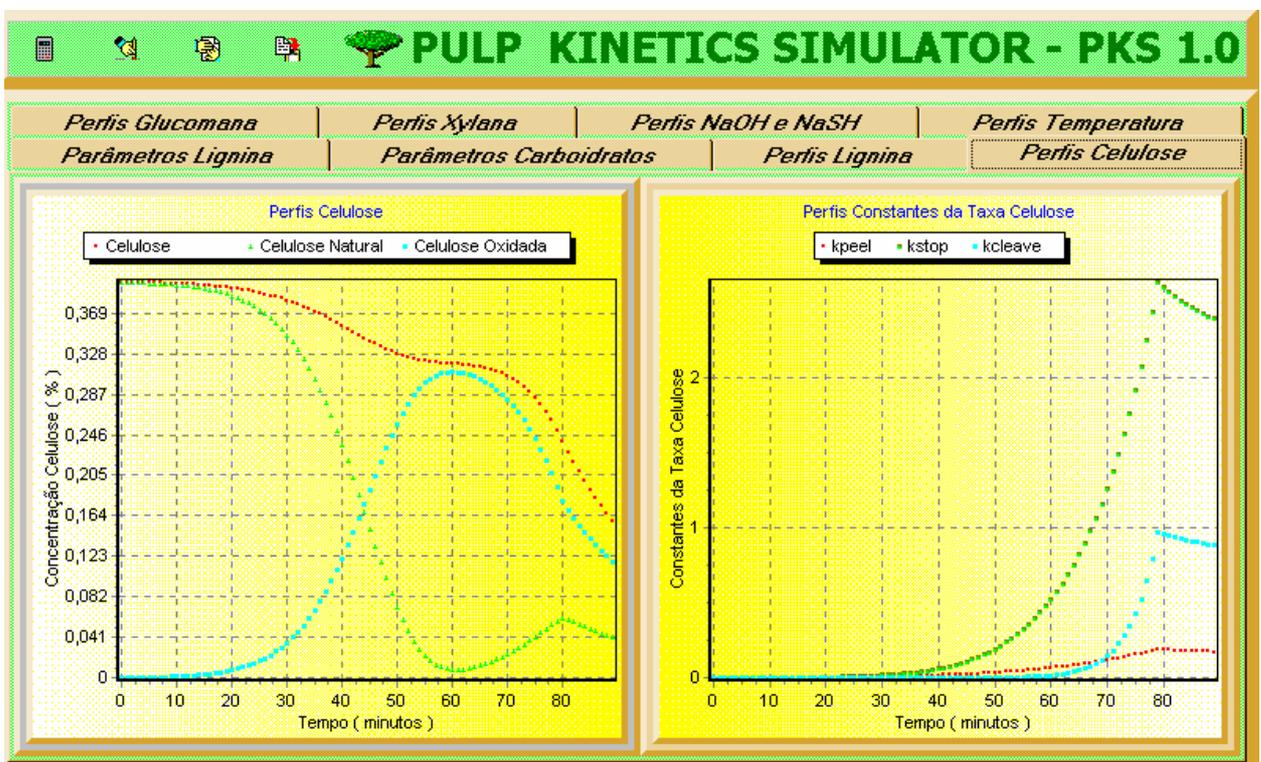


FIGURA 6.14. Software de simulação para polpação, tela de apresentação dos resultados.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 INTRODUÇÃO

É sabido que um modelo será mais preciso tanto quanto precisas forem as determinações de seus parâmetros. No que concerne ao modelo cinético, a dificuldade instrumental de acompanhar o consumo de sulfetos e antraquinona durante a polpação impossibilitou a validação do modelo referente a estes reagentes. Contudo, a boa aproximação com dados da literatura no que se refere ao consumo de lignina e carboidratos bem como de álcali efetivo demonstra a eficácia do modelo e a boa estimativa de parâmetros. Mesmo obtendo boas aproximações para as três fases de polpação, haveria necessidade de experimentos que possibilitem a observação mais acurada da fase denominada bulk.

Aquilo que refere-se ao modelo fenomenológico, o fato de considerar-se a porosidade constante durante a polpação, não corresponde a realidade do processo, podendo incorrer em resultados falseados. Um modelo com a porosidade variável durante o processo seria mais representativo da realidade. O mesmo ocorre em relação à utilização de difusividades efetivas e não moleculares. A consideração referente à isotropia da madeira, sendo que em realidade a madeira é um material anisotrópico, exige o conhecimento das difusividades nas três direções, o que traria maior informação a respeito dos efeitos dispersivos e do fluxo interfacial. O tratamento unidimensional em coordenadas cartesianas poderia ser substituído por um tratamento em coordenadas cilíndricas, como sugere Kazi (1997), levando em conta os efeitos de entumescimento do cavaco durante a polpação. Neste caso, Kazi (1997) mostra que modelos unidimensionais nestas coordenadas, representam melhor o processo, que modelos 3D em coordenadas cartesianas. O modelo assume um reator de mistura perfeita. A variação da temperatura durante a polpação não leva em conta o balanço de energia e sim a taxa de aquecimento conhecida. Para um estudo mais aprimorado com relação ao consumo de energia, haveria a necessidade de se utilizar um balanço de energia acoplado às equações apresentadas. A seguir apresenta-se as conclusões do trabalho bem como sugestões para trabalhos futuros.

7.2 CONCLUSÕES

O neste trabalho foram realizadas diversas etapas, sendo divididas em: trabalho experimental, análise química dos componentes da madeira e polpa, desenvolvimento do modelo cinético e fenomenológico, estimativa dos parâmetros cinéticos, e confecção de software de simulação. Sendo assim, apresenta-se as conclusões ressaltando as referidas etapas.

1) Análises químicas dos componentes da madeira e da polpa.

O projeto possibilitou o desenvolvimento de metodologia adequada para as análises dos carboidratos bem como para lignina presentes na madeira e polpa. Cabe ressaltar o fato de que as análises dos carboidratos apresentam uma série de dificuldades, sendo que no decorrer do projeto buscou-se institutos para a realização destas análises, contudo não havia no País instituição onde houvesse a possibilidade de realizar a análise dos carboidratos. Este fato, permitiu, através deste projeto, equipar e capacitar a Universidade Federal de Santa Catarina para a realização das referidas análises.

2) Dados experimentais

Realizaram-se experimentos em planta piloto do processo de polpação Kraft-antraquinona. Os experimentos foram realizados nas instalações da Empresa Igaras Papéis e Embalagens, de acordo com normas adequadas para tal, como apresentado no capítulo 3. Os dados experimentais para a madeira encontram-se muito próximos aos encontrados na literatura para madeira semelhante.

3) Modelo cinético

Desenvolveu-se um modelo cinético tomando como base modelos existentes na literatura, baseados nos mecanismos de reação dos componentes da madeira, discriminados em lignina, celulose, glucomana e xilana, considerando ainda o consumo dos componentes do licor de cozimento. O modelo proposto foi modificado, apresentando boa aproximação com os dados experimentais, bem como em relação a dados adquiridos da literatura. Desta forma o modelo representou adequadamente os mecanismos cinéticos descrevendo com boa aproximação as três etapas do cozimento. O modelo apresenta ainda uma grande flexibilidade, pelo fato de basear-se nos mecanismos de reação, que o capacita para ser utilizado para outras espécies de madeira, além

do *pinus taeda*, bastando apenas realizar a estimativa dos parâmetros cinéticos específicos, e a realização de experimentos para a espécie desejada.

4) Modelo fenomenológico

Desenvolveu-se um modelo fenomenológico, levando em conta os gradientes no interior do cavaco, para um reator batelada de mistura perfeita. O modelo apresentou-se adequado para descrever o processo de polpação nas três fases do cozimento, bem como o consumo de álcali efetivo e componentes da madeira. Desta forma é possível concluir que as considerações apresentadas são adequadas para descrever o processo, dentro da faixa de estudo.

5) Estimativa de parâmetros cinéticos

A estimativa de parâmetros foi conduzida utilizando metodologia mais recente encontrada na literatura, (algoritmo genético). O algoritmo genético mostrou-se um método robusto e eficaz, tendo em vista a quantidade de parâmetros a estimar. Assim como conclusão, pode-se afirmar que a metodologia utilizada apresentou excelentes resultados e mostrou-se adequada para a estimativa de parâmetros cinéticos do processo de polpação. Cabe ressaltar que este projeto foi o primeiro a utilizar tal metodologia para a estimativa de parâmetros na indústria papeleira nacional.

6) Desenvolvimento de software de simulação

Para a o estudo do processo de polpação foi desenvolvido um software de simulação, que apresenta-se em ambiente amigável, e de fácil manuseio. O software mostra-se útil para estudos de modificações dos parâmetros de processo, e apresenta rápida visualização de resultados, permitindo assim, encontrar soluções para possíveis modificações do processo de polpação. Além do software de simulação, foi desenvolvido também um software específico para a estimativa de parâmetros cinéticos, baseado no algoritmo genético, da cinética de polpação, podendo ser utilizado para outras matérias prima, que a utilizada neste projeto, como por exemplo para o eucalipto, bastando para tanto apenas realizar dados experimentais específicos.

7.3 SUGESTÕES

Com a finalidade de melhorar a descrição do processo de polpação são sugeridos os seguintes estudos:

- Realizar batelada de experimentos para estudo cinético mais extenso das fases denominadas bulk e final da polpação, bem como o consumo de antraquinona e sulfetos.
- Desenvolver metodologia adequada para determinação das difusividades moleculares no interior do cavaco.
- Realizar testes com o modelo fenomenológico considerando coordenadas cilíndricas, como descreve Kazi (1997).
- Aprimorar o modelo do reator, considerando o balanço de energia, para análise precisa do consumo de energia.
- Realizar estudo das relações existentes entre os componentes da polpa e as propriedades físicas do produto final, o papel, acrescentando os dados obtidos ao modelo.

Enfim, enquanto não se tiver um modelo que descreva apropriadamente os fenômenos e suas relações com a qualidade do produto final, o estudo de modelos mais aprimorados deverá continuar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

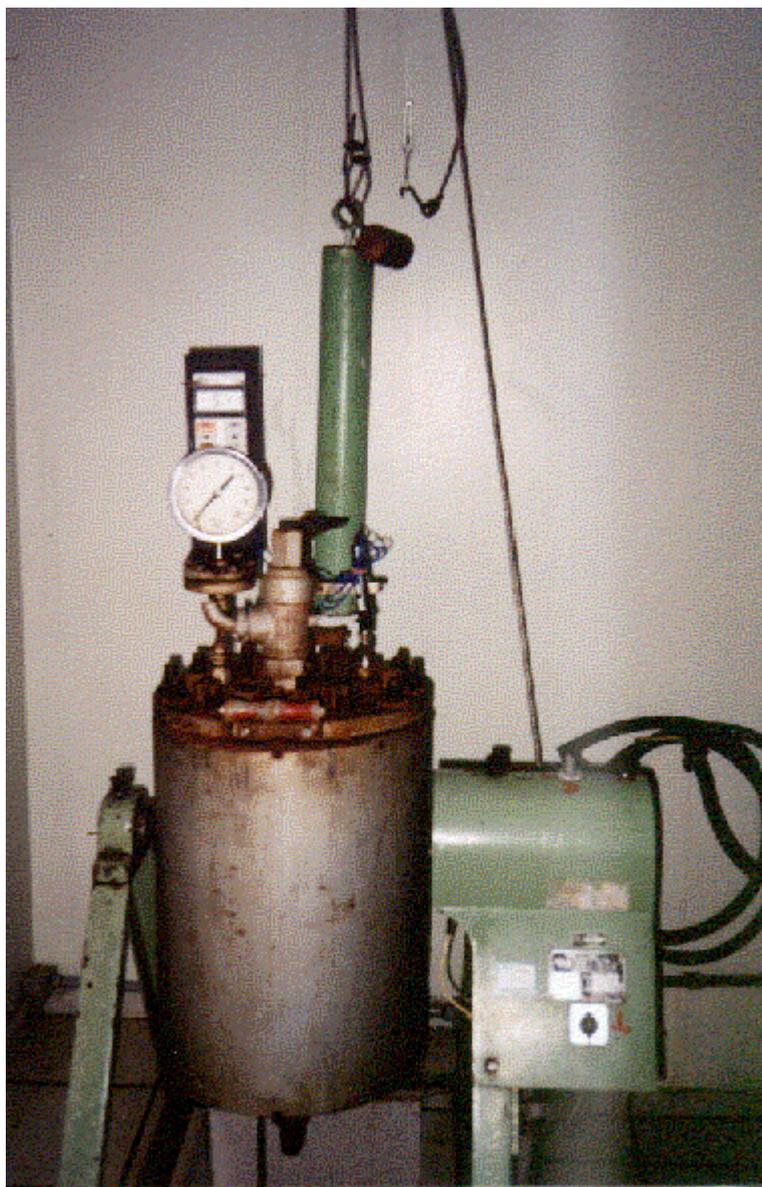
- Argarwal, N. and Gustafson, R. A contribution to the modeling of kraft pulping. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** February 1997, V.75, p. 8-15.
- Aurell, R., Hartler, N. and Persson, G. **Acta Chem. Scand.** 1963, 17(2):545 apud Kocurek, M.J., et al. **Pulp and Paper Manufacture**. V. 5, Joint Textbook Committee of paper industry, 1983, cap. III .
- Buchert, J., Teleman, A., Harjunpaa, V. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal** 1995, V. 78, no 11, p. 125-130.
- Burazin, M. A. and McDonough, T.J., Building a mechanistic model of kraft-anthraquinone pulping kinetics. **Tappi Journal**, march 1988, p. 165-169.
- Burazin, M. A. and McDonough, T.J. and Parker, P. E., A Dinamic model of kraft-AQ pulping. **Reserved publication of Institute of Paper chemistry**, Appleton, Wisconsin. 1986.
- Cao, B., Tschirner, U., Ramaswamy, S., and Webb, A. A rapid modified gas chromatographic method for carbohydrate analysis of wood pulps. **Tappi Journal**, september 1997, V. 80, n0 9, p. 193-197.
- Casey, J.P. **Pulp and Paper**, 2nd. Interscience Publishers, Inc. New York, 1960, p. 257.
- Claumann, C.A. Modelagem dinâmica e controle de processos não lineares: Uma aplicação de algoritmos genéticos para treinamento de redes neurais recorrentes. **Dissertação de mestrado UFSC**. Curso de Pós Graduação em Eng. Química, 1999.
- Dahl, C.F., U.S. **Patent** 296, 935 (Apr.15, 1884) apud Kocurek, M.J., et al. **Pulp and Paper Manufacture**. V.5, Joint Textbook Committee of paper industry, 1983, cap. I, p. 5 .
- Dutta, T. and Biermann, C.J. Kraft pulping of douglas-fir with 1,4-dihydro-9,10-dihidroxy anthracene. **Tappi Journal**, February 1989, p. 175-177.
- Effland, M. J. Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. **Tappi Journal**, October 1977, V. 60, n0 10, p. 143-144.
- Franzon, O. and Samuelson, O. **Svensk Papperstid.** 1957, 60:872.

- Froment, F.G. and Bischoff, B.K **Chemical Reactor Analysis and Design**, 1nd. John Willey and Sons, New York, 1990.
- Gardner, J.A.F. and Barton, G.M. **Forest Products. Journal** June, 1958, 8:3 apud Kocurek, et al. **Pulp and paper manufacture**. Committee of paper industry, V5, 1983.
- Gentile, V.M., Schroeder, L.R. and Atalia, R. H. Abstracts CELL 17, 190th American Chemical Society National Meeting, Chicago, IL, Sept., 1985, **Journal Wood Chemistry Technology**, 1986, 6(1):1.
- George, T., **Science and Technology of Wood**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, p. 15.
- Gierer, J., Lenz, B. and Wallin, N. H. **Acta Chem. Scand.** 1964, 18(6):1469 apud Kocurek, et al., **Pulp and Paper Manufacture**. Committee of paper industry, V5, 1983.
- Gierer, J. **Wood Sci. Technology**. 1980, 14:241 apud Kocurek, et al., **Pulp and paper manufacture. Committee of Paper Industry**, V.5, 1983.
- Giudici, R. e Park, S. W. Kinetic model for kraft pulping of hardwood, **Ind. Eng. Chem. Res.** 1996, V.35 n^o 3, 856-863.
- Glasser, W. G. In: **Pulp and Paper, Chemistry and Technology**, 1993, V.1, 3rd edition.
- Glennie, D.W. and McCarthy, J.L. **Pulp and Paper Science and Technology**. Chemistry of Lignin. V.1, cap. 5, 1962, p.82-107.
- Goldberg, E.D. **Genetic algorithms in search, optimization and machine learning**. Addison-Wesley publishing company, inc. California, 1989.
- Gomide, J. A. e Rubens, C. O. Eficiência da antaquinona na polpação alcalina do eucalipto. **Publicação da Universidade Federal de Viçosa**, p. 67-71.
- Gustafson, R. R. The role of diffusion during initial deslignification of alkaline pulping. **Tappi Journal**, april 1988, p.145-147.
- Gustafson, R. R., Jiménez, G., McKean, W. T. and Chian, D. The role of penetration and diffusion in nonuniform pulping of softwood chip. **Tappi Journal**, August 1989, p. 163-167.

- Herschmiller, W. A new process for pulping with high hydrosulfide concentration. **Tappi Journal**, march 1997, V. 80 n° 3, p.115-121.
- Himmelblau, M.D., Bischoff, K.B. **Process Analysis and Simulation**. John Willey and Sons, Inc. New York, 1967.
- Higuchi, T. Catabolic pathways and role of ligninases for the degradation of lignin substructure models by White-Rot Fungi. **Wood Research**, n° 73, december, 1986, p.58-81.
- Holton, H. H. **Pulp and Paper Canadian**. 1997, 78(10): T218.
- Imamura, Y. Morphological changes in acetylated wood exposed to weathering. **Wood Research**. n° 79, 1993, p.54-61.
- Iribarne and Schroeder L.R. High-Pressure oxygen deslignification of kraft pulps **Tappi Journal**, V.80, n° 10, October 1997, p. 241-250.
- Iribarne and Schroeder L.R., High-Pressure oxygen deslignification of kraft pulps **Tappi Journal**, V.80, n° 10, october 1997, p. 241-250.
- Jagannadh, S V. N. An analitical equation for H-factor using the entering liquor temperature as a variable. **Tappi journal** June 1993, p.75-76.
- Kazi, L. M. F., Gauvin, H. A diffusion model for impregnation of lignocelulosic materials. **Tappi Journal**, 1997, V. 80, no 11.
- Kocurek, M.J., Grace, T.M., Malcolm, E.W. **Pulp and Paper Manufacture**. V.1, Joint Textbook Committee of paper industry, 1983, p. 71.
- Kocurek, M.J., Grace, T.M., Malcolm, E.W. **Pulp and Paper Manufacture**. V.5, Joint Textbook Committee of paper industry, 1983, cap. III, p. 26, 31,32, 36, 38 .
- Kocurek, M.J., Grace, T.M., Malcolm, E.W. **Pulp and Paper Manufacture**. V.5, Joint Textbook Committee of paper industry, 1983, cap.VII, p. 142.
- Labosky, Jr. And Ifju, G. A study of Loblolly pine growth increments, Part I. Wood and Tracheid Characteristics. **Tappi Journal**, April, 1972, V. 55, 4, p. 524-529.

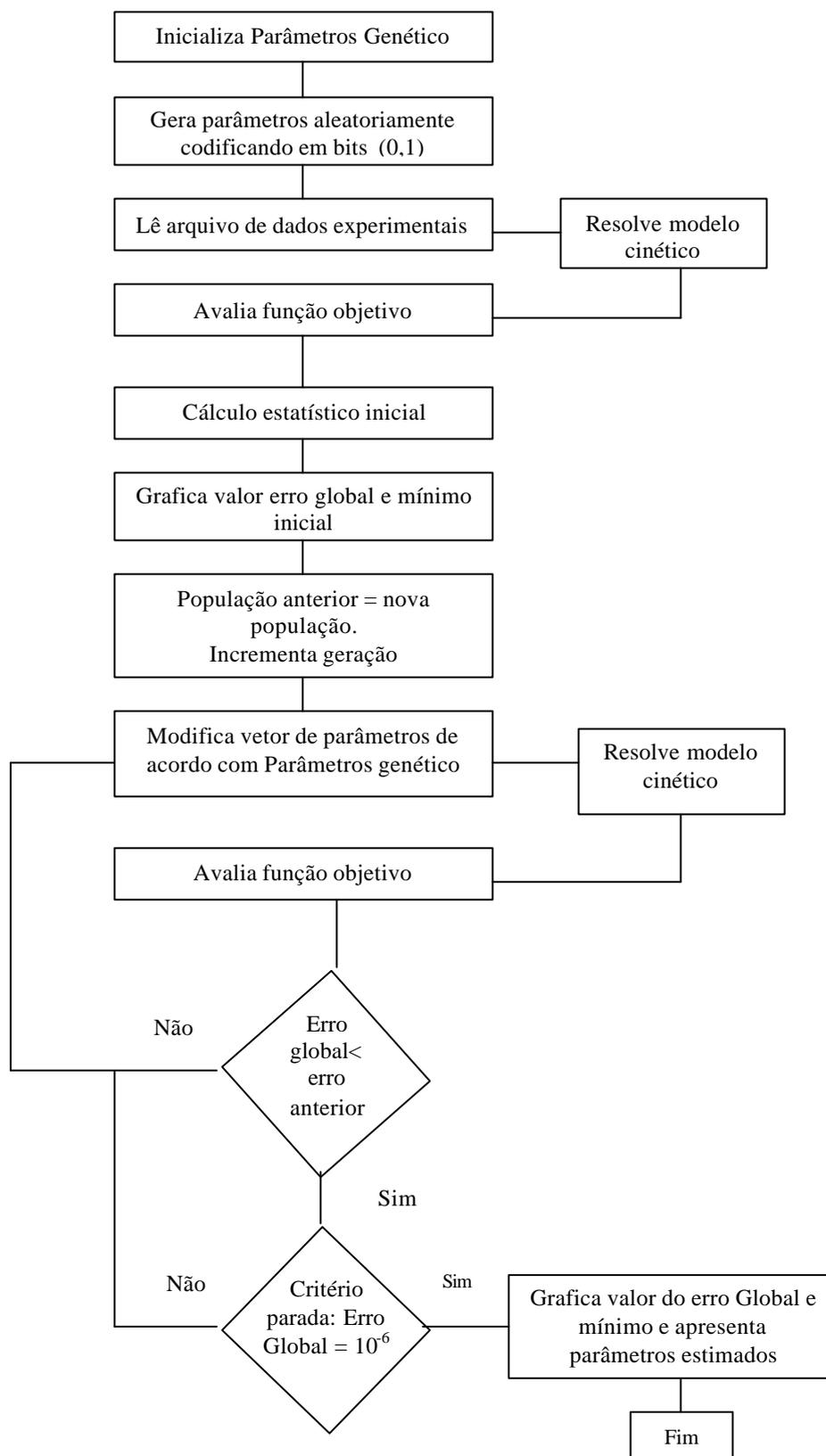
- Labosky, Jr. And Ifju, G. A study of Loblolly pine growth increments, Part II. Pulp yield and related properties. **Tappi Journal**, April, 1972, V. 55, 4, p. 530-534.
- Laurila, J. and Hattari, A. Paper and Board Dictionary. Journal Publishing Co, 1986.
- Li, J. Phonix, A. and Maceod, J. M. Diffusion of Lignin macromolecules within the fibre walls of kraft pulps. Part I: Determination of the diffusion coefficient under alkaline conditions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** February 1997, V. 75, p. 16-22.
- MacLeod, J.M. and Schroder, L.R. **Journal Wood Chemistry Technology**. 1982, 2:187 apud Kocurek, et ali., **Pulp and Paper Manufacture**. Committee of paper industry, V.5, 1983.
- Maliska, R.C. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. LTC- Livros técnicos e científicos S.A.. Rio de Janeiro, 1995.
- Morris, A. R., Palmer, E. R., Barnes, J. B. The influence of felling age and site altitude on pulping properties of *Pinus patula* and *Pinus elliottii*. **Tappi Journal**, June 1997, V. 80, no 6, p. 133-138.
- Nevel, T.P. **Cellulose Chemistry and its Applications**, cap. 9, Halsted Press, John Wiley and Sons, New York, 1985.
- Pankonin, B. M., A Dynamic Model of the Kraft Pulping Process. **Master's Thesis**. Appleton, WI, The Institute of Paper Chemistry, 1979 apud Burazin, M. A. and Mcdonough, T.J. and Parker, P. E., A Dinamic model of kraft-AQ pulping. **Reserved publication of Institute of Paper Chemistry**, Appleton, Wisconsin. 1986.
- Park, S.W. Um modelo heterogêneo de Polpação Kraft de eucalipto. **Dissertação de mestrado**. EPUSP Depto. Eng. Depto. Eng. Química, 1988, p. 3.
- Park, Y.T. and Froment, F.G. A hybrid genetic algorithm for the estimation of parameters in detailed kinetics models. **European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 1998, p.S103-S110.
- Salmén, L., Olsson, -M. A.. Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure-Property relationships. **Journal of Pulp and Paper Science**, March, 1998, V. 24, no 3, p. 99-102.

- Sjostrom, E. **Wood Chemistry, Fundamentals and Applications**. Academic Press, New York, 1981.
- Stone, J., In: **Pulp and Paper Manufacture**. V.5, Joint Textbook Committee of paper industry, 1983.
- TECHNICAL ASSOCIATION of the Pulp and Paper Industry. **Tappi Standarts and Suggested Methods**. Tappi Press, Atlanta, 1997.
- Thompson, N.S., Kaustinen, O. and Ross, R.J. **Tappi Journal**, 1965, 48(6):376.
- Umezawa, T. Okunishi, T. and Shimada, M. Stereochemical diversity in lignan biosynthesis. **Wood Research**, no 84, 1997, p.62-75.
- Uhmeier, A. Pressure-Impregnation technique for wood chips. **Journal of Pulp and Paper Science**, April 1997, V. 23, no 4, 161-167.
- Vanchinathan, S. and Krishnagopalan, G. A. Dynamic modeling of kraft pulping of southern pine based on on-line liquor analysis. **Tappi Journal**, march 1997, V. 80, n° 3, p. 123-132.
- Vroom, K. E., **Pulp Paper mag. Canadian**. 1957, 58:228-31 3 apud Kocurek, et ali., **Pulp and Paper Manufacture**. Committee of paper industry, V.5, 1983.
- Wise, L. E. and Lauer, K.H. In: **Pulp and Paper Science and Technology**. Chemistry of Lignin. V.1, cap. 3, 1962, p.54-73.
- Whistler, R. L. and BeMiller, J.N. **Advanced Carbohydrate Chemistry**. 1958, 13:289 apud Kocurek, et al. **Pulp and Paper Manufacture**. Committee of paper industry, V.5, 1983.

APÊNDICE I - DIGESTOR PILOTO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS

APÊNDICE II - DESFIBRADOR DE DISCOS RD 3500.

APÊNDICE III – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO ALGORITMO GENÉTICO



APÊNDICE IV – SISTEMA DE EQUAÇÕES FENOMENOLÓGICAS, CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO.

$$\frac{d(C_L)}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(D_{ef,L} \frac{dC_L}{dx} \right) + \frac{r}{e} R_L$$

$$\frac{d(C_C)}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(D_{ef,C} \frac{dC_C}{dx} \right) + \frac{r}{e} R_C$$

$$\frac{d(C_G)}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(D_{ef,G} \frac{dC_i}{dx} \right) + \frac{r}{e} R_G$$

$$\frac{d(C_X)}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(D_{ef,X} \frac{dC_i}{dx} \right) + \frac{r}{e} R_X$$

$$\frac{d(C_{NaOH})}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(D_{ef,NaOH} \frac{dC_{NaOH}}{dx} \right) - \frac{r}{e} R_{NaOH}$$

$$\frac{d(C_{NaSH})}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d}{dx} \left(D_{ef,NaSH} \frac{dC_{NaSH}}{dx} \right) - \frac{r}{e} R_{NaSH}$$

$$L = C_N^1 + C_R^1$$

$$\frac{dC_N^1}{dt} = -k_B C_N^1$$

$$\frac{dC_R^1}{dt} = k_C C_D^1 - k_R C_R^1$$

$$\frac{dC_D^1}{dt} = k_B C_N^1 - k_C C_D^1$$

onde:

$$k_B = C_{NaOH} k_1^i + C_{NaOH}^{1/2} C_{NaSH}^{1/2} k_3^i + C_{NaOH}^{1/2} C_{AQ}^{1/2} k_2^i$$

$$k_C = k_4^i$$

$$k_R = C_{NaOH} k_5^i$$

onde:

$$k_j^i = T^{1/2} \exp(\bar{k}_j^i - E_j^i T^*)$$

$$P = C_N^i + C_X^i \quad (\text{onde P representa Celulose, Glucomana ou Xilana})$$

$$\frac{dC_N^i}{dt} = k_{CL} C_X^i - (k_{PL} + k_{ST}) C_N^i$$

$$\frac{dC_X^i}{dt} = k_{ST} C_N^i - k_{CL} C_X^i$$

$$k_{PL,i} = C_{NaOH} k_6^i + C_{NaSH}^{1/2} k_7^i$$

$$k_{ST,i} = C_{NaOH} k_8^i + C_{NaOH}^{1/2} k_9^i$$

$$k_{CL,i} = C_{NaOH} k_{10}^i$$

onde i = celulose, glucomana e xilana.

$$\frac{dC_{NaOH}}{dt} = -(k_B C_N^1 - k_R C_R^1 - \sum_{i=1}^3 k_{cl}^i C_X^i + k_{st}^i C_N^i + k_6^i C_{NaOH} C_N^i)$$

$$\frac{dC_{NaSH}}{dt} = -(k_2^i C_{NaOH}^{1/2} C_{NaSH}^{1/2} C_N^1 - \sum_{i=1}^3 k_7^i C_{NaSH}^{1/2} C_N^i)$$

$$\frac{dC_{AQ}}{dt} = -(k_3^i C_{AQ}^{1/2} C_N^1 - \sum_{i=1}^3 k_9^i C_{AQ}^{1/2} C_N^i)$$

$$x = 0 \quad : \quad \frac{d(C_L)}{dx} = 0, \frac{d(C_C)}{dx} = 0, \frac{d(C_G)}{dx} = 0, \frac{d(C_X)}{dx} = 0, \frac{d(C_{NaOH})}{dx} = 0, \frac{d(C_{NaSH})}{dx} = 0$$

$$x = xcavaco : D_{ef,L} \frac{d(C_L)}{dx} = k_L (C_{bulk L} - C_L)$$

$$D_{ef,C} \frac{d(C_C)}{dx} = k_C (C_{bulk C} - C_C)$$

$$D_{ef,G} \frac{d(C_G)}{dx} = k_G (C_{bulk G} - C_G)$$

$$D_{ef,X} \frac{d(C_X)}{dx} = k_X (C_{bulk X} - C_X)$$

$$D_{ef,NaOH} \frac{d(C_{NaOH})}{dx} = k_{NaOH} (C_{bulk NaOH} - C_{NaOH})$$

$$D_{ef,NaSH} \frac{d(C_{NaSH})}{dx} = k_{NaSH} (C_{bulk NaSH} - C_{NaSH})$$

$$t = 0 \quad : \quad C_L = C_L^0, C_C = C_C^0, C_G = C_G^0, C_X = C_X^0, C_{NaOH} = C_{NaOH}^0, C_{NaSH} = C_{NaSH}^0$$

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

$$\frac{d(C_{Lbulk})}{dt} = \frac{(k_L A_S)}{V_l} (C_S - C_{Lbulk})$$

$$\frac{d(C_{Pbulk})}{dt} = \frac{(k_P A_S)}{V_l} (C_S - C_{Pbulk})$$

$$t = 0 \quad : \quad C_{L,Licor} = C_{L,Licor}^0, C_{P,Licor} = C_{P,Licor}^0, C_{NaOH,Licor} = C_{NaOH,Licor}^0, C_{NaSH,Licor} = C_{NaSH,Licor}^0$$