



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE  
PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E ANÁLISE DE DIGESTORES  
KRAFT DESCONTÍNUO**

Autora: Natascha Vigdis Polowski

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-orientador: Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo

Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química da  
Universidade Estadual de Campinas como  
parte dos requisitos exigidos para a  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Campinas, Outubro de 2004



UNIDADE	bc
Nº CHAMADA	P767m
	UNICAMP
V	EX
TOMBO BC/	62554
PROC.	16-06-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	14,00
DATA	10/3/05
Nº CPD	

Bibide 343086

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

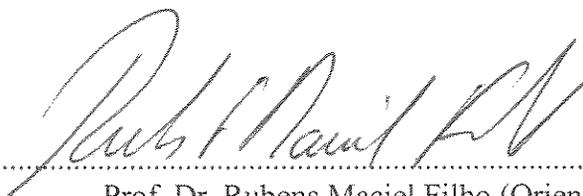
P767m  
P768m

Polowski, Natascha Vigdis  
Modelagem e Análise de Digestores Kraft Descontínuo /  
Natascha Vigdis Polowski. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

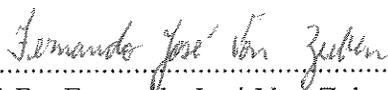
Orientadores: Rubens Maciel Filho, Eduardo Coselli  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,  
Faculdade de Engenharia Química.

1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Autoclaves. 3. Celulose. 4.  
Hemicelulose. 5. Lignina. I. Maciel Filho, Rubens. II. Coselli,  
Eduardo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. IV. Título.

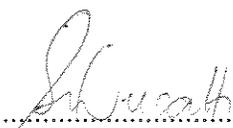
Dissertação de Mestrado defendida por Natascha Vigdis Polowski e aprovada em 15 de outubro de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)

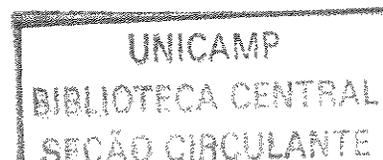


Prof. Dr. Fernando José Von Zuben (Titular)

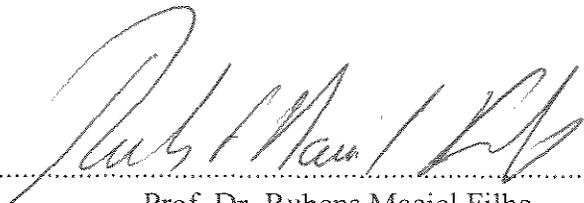


Dra. Suzimara Rosilho de Andrade Ducatti (Titular)

Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho (Suplente)



Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia  
Química.



.....  
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha Família pelo apoio desprendido na hora de tomar a decisão de se iniciar o Mestrado em Engenharia Química, em outra cidade e longe de todos num período familiar conturbado. Aos meus avós (Vô Aramys e Vó Nathália) agradeço pelas rezas. Ao meu Tio Celso, agradeço pelo apoio dado à minha mãe nas horas que não estive perto. À minha mãe (Neiva) agradeço por ser minha amiga, pela ajuda ao me escutar nas horas que as coisas não deslanchavam e por sempre me dar palavras de conforto. À minha irmã (Danielle) pela amizade e pela paciência desprendida comigo! A todos que amo do fundo do meu coração, obrigada!

À Família Aguiar em especialmente à Titina (pela atenção) e Família Puig (pela hospedagem quando precisei ir até a fábrica) e ao Tio Floreal (pela oportunidade de conseguir um estágio na área de cozimento).

Ao Prof. Eduardo Dechechi por ter sido meu professor na PUC – PR e por me indicar no Mestrado em Engenharia Química na Unicamp.

Aos Professores Rubens Maciel Filho e Maria Regina Wolf que são pessoas maravilhosas e amigas. Obrigada por terem me dado palavras de otimismo quando passei novamente por uma fase difícil na família, agora com minha mãe.

Aos Professores da FEQ pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas cursadas.

Amigos do LOPCA e da Unicamp: Mylene e Rodrigo Rezende, Miria Reis, Jéferson Ferreira Pinto, Edvaldo Moraes, Delba Melo, Vasnessa Ito, Caliane Costa, Agremis e Ana Guinho Barbosa, Sebastião, Eduardo Coseli (Ursinho) e Danieli Anversa.

Ao meu namorado Michael Conti Dallapícola pelas palavras de conforto, pela oportunidade de me levar a algumas fábricas de celulose e principalmente por estar ao meu lado.

## **SAUDADES....**

Pai,

*“A sua ausência nos causa profunda tristeza, mas relembrar as alegrias que você gerou entre nós é como se você aqui estivesse presente!”*

## RESUMO

Em nível global, a indústria de celulose e papel está começando a experimentar os benefícios dos recentes desenvolvimentos na área de modelagem e controle de processos. Técnicas avançadas de simulação e controle oferecem ferramentas que permitem a análise e o projeto eficiente para processos multivariáveis não lineares e que envolvem o projeto, a inferência, a otimização e o controle automático do processo. A indústria de celulose utiliza cozinhadores, conhecidos como digestores, que são vasos de pressão onde os cavacos de madeira são tratados com licor de cozimento (hidróxido de sódio e sulfeto de sódio) de composição determinada, a pressão e temperatura estabelecidas, visando a produção de polpa celulósica. Dentro deste contexto, os digestores podem ser classificados como contínuo (Kamyr) e descontínuo (Batch).

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de obtenção da polpa celulósica a partir da análise dos principais fenômenos físico – químicos que ocorrem em um digestor kraft descontínuo. As predições a partir do modelo utilizado (Mirams e Nguyen, 1994) permitem a avaliação do comportamento dinâmico e a análise da sensibilidade paramétrica do processo, observando-se quais os parâmetros operacionais e as variáveis do processo que mais influenciam o comportamento do reator.

O modelo do digestor descontínuo considera a difusão nos poros da madeira iniciada durante a impregnação dos cavacos. Outra característica do modelo é a sua adaptação de modo a considerar as reações de deslignificação como reações simultâneas de três diferentes tipos de lignina, sendo que a mais reativa reage mais rapidamente. Esta abordagem apresenta um novo ponto de vista para a teoria das três fases da reação, uma vez que seus resultados podem ser interpretados como se a reação de cada lignina fosse responsável por uma fase específica da reação (deslignificação inicial, principal e residual).

Com relação à solução do modelo, esta foi baseada no Método das Linhas, a qual consiste na utilização do Método da Colocação Ortogonal para a discretização das equações parciais do modelo. A integração temporal das equações diferenciais ordinárias foi resolvida pelo integrador LSODE, (Vasco de Toledo, 1999).

Os resultados obtidos pelo modelo reproduziram as principais características dinâmicas do sistema, possibilitando compreender as etapas principais na obtenção da celulose sob determinadas condições operacionais do digestor. Isso permite a sua utilização para estudos de controle, otimização e projeto de reator descontínuos de forma segura e eficiente.

Palavras chaves: indústria de celulose, digestores, deslignificação, lignina.

## ABSTRACT

Globally, the Kraft pulping process is beginning to get use of the benefits of the recent developments in the modeling area and process control. Advanced techniques of simulation and control offer tools that allow the analysis and efficient design of multivariable non-linear process, involving the optimization and the advanced control of the process. The pulp industry uses some equipment named digesters, which are pressure vessels where the chip of wood are treated with cooking liquor (sodium hydroxide and sodium sulfide) with defined composition, established pressure and temperature, aiming to the cellulosic pulp production. In this context, the digesters can be classified as continuous (Kamyr) and discontinuous digester (Batch).

The aim of this work is to study the production process of the cellulosic pulp from the analysis of the Physical-Chemical Phenomena that occur in a discontinuous kraft digester. The predictions from the considered model (Mirams e Nguyen, 1994) allow the evaluation of the dynamic behavior and the analysis of the parametric sensitivity of the process, observing which is the operational parameter and variable of process that influence the most reactor behavior.

The model for a discontinuous digester considers the diffusion into the wood pores initiated during the impregnation of the chips. Another characteristic of the model is its adaptation in order to consider the delignification reactions as simultaneously reactions with three different types of lignin, with the most reactive lignin reacting more quickly. This approach presents a new point of view for the theory of three phases of the reaction, interpreting its results as if the reaction of each lignin was responsible for a specific phase of the reaction (initial delignification, bulk and residual).

Regarding the solution of the model it was based on "Line Method", which consists on the usage of Orthogonal Collocation for discretization of the partial differential equations. The temporal integration of the ordinary differential equations was solved by integrator LSODE (Vasco de Toledo, 1999).

The obtained results from the model reproduced the main dynamic characteristics of the system, making possible the knowledge of the main stages in the production of the cellulose under determined operational conditions of the digester. These results can then be used in control, optimization and design studies in a safe and efficient way.

**Key words:** Pulp industry, digesters, delignification, lignin.

## NOMENCLATURA

A	Concentração de álcali no líquido	mol/l
A, B	Constantes para uma determinada reação	Adimensional
Ac	Percentual de Acetil	% na madeira
A <sub>0</sub>	Constante	Adimensional
a,b,c	Ordem cinética da reação	Adimensional
B <sub>w</sub>	Número de Biot	Adimensional
C <sub>1</sub> e C <sub>2</sub>	Celulose tipo 1 e 2	%(madeira seca)
C <sub>i</sub>	Concentração da espécie i na fase cavaco	Adimensional
C <sub>ib</sub>	Concentração da espécie i na fase líquida	Adimensional
D	Difusividade	cm <sup>2</sup> /min
D <sub>i</sub>	Difusividade da espécie i	cm <sup>2</sup> /min
E	Energia de Ativação	cal/mol, kJ/mol
E	Quantidade de extrativos presente na madeira	%(madeira seca)
ECCSA <sub>r</sub>	Seção capilar transversal efetiva na direção radial	Adimensional
k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub>	Constantes cinéticas	Adimensional
H <sub>1</sub> e H <sub>2</sub>	Hemicelulose tipo 1 e 2	%(madeira seca)
L	Percentual de Lignina	% na madeira
L <sub>1</sub> e L <sub>2</sub>	Lignina tipo 1 e 2	%(madeira seca)
[OH <sup>-</sup> ]	Concentração de álcali efetivo	mol/l
R	Constante de Gás	cal/molK, J/molK
Ra <sub>i</sub>	Taxa de reação da espécie i	Adimensional
[S]	Concentração de Sulfeto	mol/l
S	Fração de sólidos	Adimensional
[HS <sup>-</sup> ]	Concentração de hidrosulfeto	mol/l
t	Tempo	min
T	Temperatura	K
V <sub>c</sub>	Volume do cavaco	m <sup>3</sup>
V <sub>0</sub>	Volume do inicial do líquido	m <sup>3</sup>
x	Distância da frente de penetração	Adimensional

$x$	Distância do centro do cavaco	Adimensional
$X$	Espessura	m
$Y$	Conversão	Adimensional

- Letras Gregas

$\alpha_i$	Difusividade da espécie $i$	Adimensional
$\delta$	Profundidade da frente de penetração	Adimensional
$\rho$	Densidade da madeira	$\text{kg/dm}^3$
$\varepsilon$	Porosidade	Adimensional
$\mu_{\text{licor}}$	Viscosidade do Licor	cp
$\mu_{w,298}$	Viscosidade da água a 298K	cp
$\mu_w$	Viscosidade da água	cp

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 - Introdução, Objetivos e Organização</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução e Objetivos	1
1.2 Organização da Dissertação	3
<b>Capítulo 2 - Introdução ao Processo de Fabricação da Polpa Celulósica</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução	5
2.2 História do Papel	6
2.2.1 Espécies Botânicas mais utilizadas no Brasil	7
2.2.2 O Papel no Brasil	8
2.3 Matérias- primas para Fabricação de Polpa Celulósica	10
2.4 Reação dos Constituintes da Madeira	12
2.4.1 Reações da Lignina	13
2.4.2 Reações dos Carboidratos	15
2.4.3 Reações dos Extrativos	15
2.5 Algumas Variáveis do Processo de Cozimento	16
2.6 Tipos de Processo de Separação	16
2.7 Descrição Simplificada do Processo Kraft ou Sulfato	18
2.7.1 Tipos de Licores no Processo Químico - Kraft	19
2.8 Polpação RDH (Rapid Displacement Heating)	20
2.9 Equipamento Utilizado na Polpação Química – Digestores	20
2.9.1 Digestor Contínuo	21
2.9.2 Digestores Descontínuos (Batch)	23
2.9.2.1 Digestor Estacionário Descontínuo com Aquecimento Direto	24
2.9.2.2 Digestor Estacionário Descontínuo com Aquecimento Indireto	25
2.9.3 Super – Batch	27
2.10 Tratamento de Efluente do Processo Kraft	28
2.11 Conclusão	31

<b>Capítulo 3 - Revisão da Literatura e Modelos Estudados</b>	<b>32</b>
3.1	Introdução 32
3.2	Modelo Desenvolvido por Vroom (1957) 33
3.3	Modelo Desenvolvido por Jiménez e Gustafson (1989) 35
3.3.1	Equações do modelo 36
3.4	Modelo Desenvolvido por Mirams e Nguyen (1994) 39
3.4.1	Equações do modelo 40
3.5	Modelo Desenvolvido por Vanchinathan e Krishnagopalan (1995) 43
3.5.1	Equações cinéticas do modelo 43
3.6	Modelo Desenvolvido por Jian Li et al (2000) 45
3.6.1	Equações cinéticas do modelo 46
3.7	Discussão Sobre os Modelos Estudados 49
3.8	Conclusão 50
<b>Capítulo 4 - Estudo do Comportamento Dinâmico do Reator</b>	<b>51</b>
4.1	Introdução 51
4.2	Modelagem Dinâmica do Digestor Batelada 52
4.2.1	Equações do Modelo 53
4.2.2	Fluxograma para Resolução do Modelo Desenvolvido 55
4.2.3	Variáveis do Processo Relacionadas ao Cozimento 56
4.3	Resultados do Modelo Determinístico 62
4.3.1	Influência da Temperatura <i>versus</i> tempo de cozimento 62
4.3.1.1	Variando a Temperatura Inicial e o Variando Tempo de Cozimento 62
4.3.1.2	Variando a Temperatura Inicial e Mantendo o Tempo de Cozimento Constante 66
4.3.1.3	Mantendo a Temperatura Inicial Constante e Variando o Tempo de Cozimento 68
4.3.2	Influência da Concentração de Álcali nos Constituintes da Madeira 70
4.3.3	Análise da Variação dos Constituintes da Madeira 74

4.3.4	Influência da Razão Licor/Madeira nos Constituintes da Madeira	79
4.3.5	Influência da Espessura nas Concentrações de Álcali e Sulfeto	81
4.3.6	Influência da Densidade Básica na Concentração de Álcali	84
4.4	Conclusão	87
<b>Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros</b>		88
5.1	Considerações Finais	88
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	88
<b>Referências Bibliográficas</b>		90
<b>Apêndice A – Processo Kraft ou Sulfato</b>		96
A.1	Descrição do Processo Kraft ou Sulfato	96
	A .1.1 Ciclo de Cozimento Kraft e Recuperação Química	96
	A .1.1.1 Etapas do Processo Kraft	97
	A .1.1.2 Ciclo da Pasta Celulósica	101
	A .1.1.3 Fluxograma da Fabricação do Papel	102
A .2	Polpação RDH (Rapid Displacement Heating)	106
A .3	Algumas Definições Utilizadas no Processo de Cozimento	110
<b>Apêndice B - Métodos Matemáticos</b>		116
B.1	Definições sobre o Método de Colocação Ortogonal	116
B.2	Método de Newton	118
B.3	Método de Gauss - Jordan	119
B.4	Métodos de Runge – Kutta	120
	B.4.1 Runge – Kutta 2 <sup>a</sup> ordem	121
	B.4.2 Runge – Kutta 3 <sup>a</sup> ordem	121
	B.4.3 Runge – Kutta 4 <sup>a</sup> ordem	122
	B.4.4 Runge – Kutta – Gill	122
	B.4.5 Runge – Kutta – Fehlberg	123

B.5	Quadratura Gaussiana	124
B.5.1	Quadratura de Radau	125
B.5.2	Quadratura de Lobatto	126

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Esquema dos componentes da madeira	13
Figura 2.2:	Esquema comparativo da madeira com uma parede	14
Figura 2.3:	Esquema simplificado do Processo de Produção de Celulose (Fonte: Aracruz Celulose)	18
Figura 2.4:	Digestor Kraft Contínuo	23
Figura 2.5:	Foto Digestor Kamyr – Bahia Sul	23
Figura 2.6:	Digestor Estacionário Descontínuo com Aquecimento Direto	25
Figura 2.7:	Digestor Estacionário Descontínuo com Aquecimento Indireto	26
Figura 2.8:	Foto Lagoa de Tratamento de Efluentes (Fonte: Bahia Sul)	31
Figura 3.1:	Esquema dos componentes da madeira	34
Figura 4.1:	Fluxograma do Modelo Determinístico	56
Figura 4.2:	Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidrossulfeto e metilmercapteto	60
Figura 4.3:	Resultados gráficos da simulação 1	64
Figura 4.4:	Consumo de álcali e remoção da lignina durante cozimento Kraft descontínuo (Fonte: SENAI/IPT)	65
Figura 4.5:	Celulose tipo 2 <i>versus</i> tempo de cozimento	67
Figura 4.6:	Gráfico de Celulose tipo 2 <i>versus</i> tempo de cozimento	69
Figura 4.7:	Gráfico de Celulose Tipo 2 <i>versus</i> tempo de cozimento	69
Figura 4.8:	Resultados gráficos da simulação 04	72
Figura 4.9:	Resultados gráficos da simulação 05	76
Figura 4.10:	Gráfico lignina <i>versus</i> tempo (Christensen et al., 1983)	78
Figura 4.11:	Gráfico Hemicelulose <i>versus</i> tempo (Christensen et al., 1983)	78

Figura 4.12: Gráfico Celulose x tempo (Christensen et al., 1983)	78
Figura 4.13: Gráfico da variação da razão licor/madeira na celulose tipo 1	80
Figura 4.14: Concentração de Álcali <i>versus</i> tempo	83
Figura 4.15: Concentração de Sulfeto <i>versus</i> tempo	83
Figura 4.16: Concentração de Álcali <i>versus</i> tempo	86
Figura A .1: Cozimento Kraft e Ciclo de Recuperação do Licor Branco	96
Figura A.2: Ciclo de Recuperação Química	101
Figura A.3: Máquina Fourdrinier	104
Figura A .4 : Fabricação do Papel (Fonte: Celulose on Line)	104
Figura A. 5: Fluxograma Simplificado do Processo Kraft	105
Figura A .6: Esquema de operação do processo RDH (Fonte: Beloit Corporation)	107

### LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Diferenças entre coníferas e folhosas	11
Tabela 4.1: Composição da madeira	57
Tabela 4.2: Variáveis de entrada do digestor	58
Tabela 4.3: Dados de entrada para simulação 1	62
Tabela 4.4: Temperatura <i>versus</i> tempo de cozimento	63
Tabela 4.5: Dados de entrada para simulação 2	67
Tabela 4.6: Temperatura inicial <i>versus</i> Tempo de Cozimento	68
Tabela 4.7: Dados de entrada para simulação 3	68
Tabela 4.8: Dados de entrada para simulação 4	70
Tabela 4.9: Valores de entrada da Concentração de Álcali	71
Tabela 4.10: Dados de entrada para os constituintes da madeira	74
Tabela 4.11: Dados de entrada para simulação 5	75
Tabela 4.12: Dados da relação licor/madeira encontrados na literatura	79
Tabela 4.13: Dados de entrada para simulação 6	80
Tabela 4.14: Valores da Razão Licor/Madeira (VLW)	80
Tabela 4.15: Valores de espessura encontrados na literatura	81

Tabela 4.16: Dados de entrada para simulação 7	82
Tabela 4.17: Valores da Espessura	82
Tabela 4.18: Valores da Densidade Básica	85
Tabela 4.19: Dados de entrada para a simulação 8	85

# Capítulo 1

## Introdução, Objetivos e Organização

### 1.1 Introdução e Objetivos

O setor de papel e celulose vem progredindo e se desenvolvendo ao longo dos últimos 30 anos com acelerada acentuação nos últimos 5 anos. Avanços significativos têm sido fruto da maior cooperação entre as áreas de pesquisa e desenvolvimento do setor, potencializando assim vantagens naturais do nosso país para ultrapassar as barreiras impostas pelo mercado externo competitivo. O Brasil é um grande exemplo por atualmente estar ocupando uma posição de destaque no mundo pela qualidade de seus produtos. Vale ressaltar o salto que as indústrias nacionais deram em ganho de escala e otimização de lucros visando impulsionar maior competitividade. Outro ponto de transformações reside na preocupação com a questão ambiental, haja vista que as empresas de celulose trabalham com índices decrescentes de resíduos, somados a uma redução brutal no consumo de água e energia.

A fabricação de celulose e papel é um processo de recursos intensivos. Os recursos necessários como fibras, água e energia, representam parte substancial dos custos operacionais da indústria. Para que sejam efetivas em custos e competitivas, as operações da fábrica devem, portanto, fazer o melhor uso possível destes recursos. Atualmente, as empresas do mercado de celulose têm demonstrado um grande interesse no

desenvolvimento de simuladores capazes de correlacionar as reações dos constituintes da madeira com as condições de operação e com a qualidade do produto final. Para tanto, a simulação de processos usando modelos matemáticos pode ser útil nas diversas áreas da engenharia química, desde a pesquisa e desenvolvimento da operação das plantas passando até mesmo por estudos e análises econômicas.

Um componente essencial do monitoramento contínuo é a segurança de que a simulação do processo seja atualizada conforme os equipamentos sejam adicionados ou desativados ou se sistemas de tubulações forem modificados. Isto requer que a atualização da simulação seja considerada parte integrante de qualquer processo de modificação efetuado na fábrica. Economias em custo de energia devidas a projetos de eficiência energética parecem desaparecer depois de meses ou anos, conforme seja modificado para maior produção ou melhorias da qualidade. Uma simulação atualizada pode então ser utilizada para mostrar que as economias continuam existindo e que aumentos aparentes de custos são devidos a outros fatores. A simulação consiste no uso de um modelo matemático para gerar previsões dos estados de um sistema em função das condições operacionais.

A modelagem, etapa na qual o modelo matemático é desenvolvido, pode ser dividida em duas etapas: definição do modelo e ajuste dos parâmetros. A primeira consiste no estudo dos principais fenômenos físico-químicos, na definição dos objetivos da modelagem e, por fim, a busca do modelo que melhor se adequa às condições e aplicações estabelecidas. Na segunda, um modelo genérico é ajustado ao caso específico em estudo, através da atribuição de valores a certos parâmetros (cinéticos e/ou de transporte) previamente escolhidos.

O desafio em modelar um digestor descontínuo comercial (Batch) consiste em prever um conjunto preciso de dados de entrada para as condições de operação do digestor. O objetivo deste trabalho é desenvolver um simulador no estado dinâmico que possibilita a análise do comportamento e os efeitos das variáveis operacionais no desempenho do digestor kraft descontínuo para obtenção de celulose a partir de cavacos de madeira. O estudo também abrangerá o comportamento dinâmico e a análise da sensibilidade paramétrica do processo, observando-se quais os parâmetros operacionais e variáveis do processo que mais influenciam o comportamento do reator. O simulador deverá também possuir características para futuramente ser implementado em integração de

processos em tempo real. Isto significa dizer que o simulador deverá ser robusto para atuar em uma ampla faixa de condições operacionais, não apresentar problemas de oscilação numérica e apresentar tempo computacional relativamente baixo para realizar as predições do comportamento do digestor. Para tanto será utilizado um modelo matemático determinístico baseado nos modelos já existentes na literatura, capaz de se adaptar ao cavaco de eucalipto (madeira utilizada no Brasil para obtenção de celulose).

A utilização de modelos matemáticos em computadores geralmente envolve o uso de métodos numéricos. Dependendo da complexidade do modelo, o método pode variar de uma simples interpolação até um método de resolução para equações diferenciais. Para um dado problema, podem ser aplicados diferentes métodos numéricos, cada um com sua precisão e versatilidade. A linguagem de programação a ser utilizada para desenvolver o simulador é o FORTRAN. As equações do modelo fenomenológico constituem um sistema de equações diferenciais parciais ordinárias que serão resolvidas através da discretização das variáveis com relação à posição espacial por colocação ortogonal e a integração temporal por um algoritmo apropriado para sistemas rígidos (LSODE).

## 1.2 Organização da Dissertação

No Capítulo 1, encontram-se a introdução da dissertação, os objetivos, principais contribuições desta pesquisa e a apresentação da forma como a dissertação está organizada.

Através da pesquisa em artigos, livros e outras publicações, o Capítulo 2 apresenta os principais temas abordados na dissertação juntamente com revisão da literatura. Neste, é fornecida uma introdução da história do papel seguida da exposição dos conceitos básicos e fundamentais da polpa celulósica, ressaltando assim a descrição simplificada do processo Kraft juntamente com os equipamentos mais utilizados na polpação alcalina, dando ênfase ao Digestor Batch que é o caso-estudo.

Os modelos matemáticos encontrados durante a revisão da literatura são descritos no Capítulo 3. Neste também é apresentada toda a sistemática utilizada na construção do programa utilizado para a simulação do processo.

O Capítulo 4 analisa a influência das variáveis no processo de obtenção da polpa celulósica, juntamente com a discussão dos resultados obtidos a partir das simulações. Também são apresentadas as discussões dos resultados obtidos a partir das diversas

simulações, comparando-os com os resultados encontrados na literatura e nas indústrias de celulose.

Por fim, no Capítulo 5 encontram-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Introdução ao Processo de Fabricação da Polpa Celulósica

### 2.1 Introdução

Uma das maiores demandas de madeira nos países industrializados, inclusive no Brasil, tem sido para a produção de polpa e papel, cujo mercado tem estado em constante prosperidade. Dentre os gêneros de madeira utilizados, o *Eucalyptus sp* tem se destacado como o mais promissor. Juntamente com a revisão da literatura, neste Capítulo 2, primeiramente será apresentada uma breve introdução da história do papel seguida da exposição dos conceitos básicos e fundamentais da polpa celulósica. Também serão apresentadas a descrição simplificada do processo Kraft, Polpação RDH (Rapid Displacement Heating) e a descrição dos equipamentos mais utilizados na polpação alcalina. Dentre eles, podemos citar os Digestores Contínuos, Digestores Descontínuos (com aquecimento direto ou indireto) e o Super-Batch.

## 2.2 História do Papel

Com a finalidade de representar objetos inanimados ou em movimento, o homem vem desenhando em superfícies dos mais diferentes materiais, começando por superfícies rochosas, pedras, ossos, folhas de plantas. Logo iniciou a desenvolver suportes mais adequados para estas representações gráficas, surgindo o uso de tabletes de barro cozido, tecidos de fibras diversas, papiros, pergaminhos e finalmente o papel. Papiros eram preparados à base de tiras extraídas de uma planta abundante no Nilo, no qual as tiras eram posicionadas em ângulos retos, molhadas, marteladas e coladas. Em 170 a.C., um método aperfeiçoado para a obtenção de pergaminho permitiu seu uso para a escrita. Sua denominação é derivada do nome do reinado Pergamus.

A fabricação do papel foi desenvolvida pelos chineses, por volta de 105 d.C. Ts'ai Lum (chinês), foi o primeiro homem a produzir papel através da polpação de redes de pesca e de trapos, e mais tarde usando fibras vegetais. A disseminação dos conhecimentos da fabricação do papel começou quando os árabes, instalados em Samarkanda, cativaram alguns chineses que e tornaram possível a quebra do monopólio, dando início à produção em Bagdá.

No fim do século XVI, os holandeses inventaram uma máquina (Batedeira Holandesa) que permitia desfazer trapos em um vaso de forma oval, com uma partição central ao longo de quase todo seu comprimento. Outra inovação foi o emprego de telas de arame em substituição aos moldes, inicialmente formados por varetas, e mais tarde, por fios retos.

Em 1719, Réaumur sugeria o uso da madeira como fonte de fibras de papel. Contudo, sua coloração ainda era pouco atraente e a massa apresentava material não desintegrado. Na ausência de um método de branqueamento o papel branco só podia ser obtido a partir de trapos brancos. No fim do século XVIII, ocorreu a descoberta do cloro e a produção de pó alvejante, para o branqueamento da pasta celulósica. No meio do século passado iniciavam-se os estudos e desenvolvimentos de processos químicos de polpação, começando pelo uso da soda cáustica e, logo depois, pelo processo ácido (bissulfito).

Seguem-se a evolução do processo de fabricação do papel:

1750    Desenvolvida a Máquina Holandesa;

1799    Inventada a Máquina Fourdriner (Robert);

- 1809 Inventada a Máquina a Cilindro (Dickinson);
- 1844 Processo Mecânico (Keller);
- 1851 Processo a Soda (Watt e Burgess);
- 1867 Processo ao Sulfito (Tilghman);
- 1884 Processo Kraft ou Processo ao Sulfato (Dahl);
- 1938 Xerografia (Chester Carlson) (Lima et al., 1988a, 1988b).

### 2.2.1 Espécies Botânicas mais utilizadas no Brasil

As primeiras árvores utilizadas na fabricação do papel em escala industrial foram o pinheiro e o abeto das florestas de coníferas, encontrados nas zonas do norte da Europa e da América do Norte. Hoje em dia, praticamente qualquer árvore poderia servir de matéria-prima, todavia as mais utilizadas são o Pinheiro do Paraná (*Araucária angustifolia*), Pinus e principalmente o Eucalipto.

Inicialmente, o Eucalipto foi tido como uma planta ornamental e a partir do século XX deu-se início ao uso para fins industriais, ou seja, madeira, mobiliário, agente termo redutor na fabricação de ferro-gusa, produtos químico-farmacêuticos, celulose e papel dentre outros. Esta espécie apresentou certa facilidade de adaptação a solos pouco férteis e, durante certo tempo, resistência a pragas que não reconheciam a árvore por não ser nativa. O manejo adequado do eucalipto produz efeitos benéficos, tais como: viabiliza políticas de preservação das matas nativas, recupera áreas degradadas e contribui para a redução da quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Contudo, apesar das facilidades já citadas, a adequação do seu plantio é questionada, às vezes, em vista dos impactos que seriam gerados para a natureza. Ou seja, questionamentos se o eucalipto pode crescer com outro tipo de planta, se o eucalipto esgota (retira nutrientes) o solo dentre outros mitos. Ciente deste fato, a experiência brasileira demonstra que o eucalipto cultivado e manejado adequadamente produz efeitos benéficos, tais como: viabiliza políticas de preservação de matas nativas, recupera áreas degradadas e contribui para a redução da quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

Segundo Goes (1991), o *Eucaliptus globulus* foi a primeira espécie de eucalipto que se espalhou pelo mundo devido ao seu rápido crescimento. Têm sido implantados principalmente em Portugal, Espanha, Uruguai, Chile, Peru, Equador, Bolívia, Brasil (principalmente no estado do Rio Grande do Sul), Argentina, Estados Unidos e Etiópia,

sendo que nos anos 90 a área total plantada no mundo era da ordem de 1.100.000 ha (um milhão e cem mil hectares). Assis e Silva (1996), relataram que o *Eucalyptus grandis* apresenta vantagens industriais em relação a outras espécies, tais como: baixo consumo específico, baixo teor de lignina e alto rendimento. Entretanto, como desvantagem, este apresenta maior acúmulo de íons na madeira do que as espécies tradicionais (Freddo et al., 1999).

## 2.2.2 O Papel no Brasil

No Brasil, o papel chegou por iniciativa de Dom João VI. Em 1848, foi inaugurada na Bahia a primeira fábrica de papel brasileira que utilizava fibra de bananeira como matéria-prima. Durante a Segunda Guerra Mundial, surgiu um grande problema para o Brasil, ou seja, a impossibilidade de importar celulose vinda do exterior. Esse fato deu um novo impulso à fabricação nacional.

Atualmente, o Brasil tem sido um grande exemplo por estar ocupando uma posição de destaque no mundo, devido à qualidade de seus produtos. Vale ressaltar o grande salto que as indústrias nacionais deram em ganho de escala e otimização de lucros, visando impulsionar maior competitividade. O setor de celulose e papel encerrou o ano de 2003 com uma grande lição a todos os profissionais que nele atuam direta ou indiretamente; a indústria foi capaz de enfrentar crises e delas sair fortalecida. De acordo com Zogbi (2003), o setor registrou uma produção de 9 milhões de toneladas de celulose e 7,9 milhões de toneladas de papel. Isto representou um crescimento na produção de celulose e papel de 12,2% e 1,6%, respectivamente. Como reflexo do crescimento foi observado aumento no volume das exportações: US\$ 3,1 bilhões com superávit de US\$ 2,5 bilhões, ou seja, um incremento de 50% sobre 2002 e representatividade de mais de 10% do superávit comercial do Brasil. Esses números refletem os esforços e investimentos iniciados em 2001 e 2002, que se estenderam até o ano 2003. Dentre eles, podemos citar as expansões das empresas no Brasil como a Aracruz, VCP, Ripasa, Lwarcel, Riocell, Cenibra, Suzano, Klabin, Ibema e Trombini, além do novo projeto *greenfield* (VERACEL), a ser instalado no sul da Bahia. Pensando no futuro, foi lançado no ano de 2003 um Programa de Investimentos do Setor de Celulose e Papel para o período de 2003 – 2012. Com o volume de capital previsto no valor

de US\$ 14,4 bilhões, pretende-se duplicar em dez anos as exportações além de satisfazer plenamente o mercado interno.

Os principais mercados da celulose brasileira no exterior são a Europa destino de 44% das exportações do setor; seguido da Ásia, com 28% e América do Norte, com 27%. Nas exportações de papel, os principais mercados são a América Latina, com 43%; a Europa, com 21% e a América do Norte, com 18%. Exportando para mais de cem países, o Brasil reafirma sua vocação como produtor de celulose e papel de qualidade *world class* (Leonel, 2004).

Segundo Zogbi (2003), as metas do setor para o futuro serão: expansão da base florestal de 1,4 para 2,6 milhões de hectares; aumento da produção de celulose para 14,5 milhões de toneladas em 2012; aumento da produção de papel para 13,4 milhões de toneladas; saldo comercial previsto no período de US\$ 30 bilhões contra US\$ 14 bilhões no período anterior; geração adicional de impostos no período é de R\$ 7,1 bilhões e geração de 61 mil novos empregos.

Na conjuntura setorial da Bracelpa do mês de fevereiro de 2004, as produções de celulose e papel mantiveram o ritmo de subida e registraram, respectivamente, 9,3% e 3,3% de aumento em relação ao mesmo período do ano passado. Mais uma vez, no caso da celulosa, a maior alta se deu com a de fibra curta não branqueada, em 27,9%. Vale a pena lembrar que na análise de janeiro, o mesmo produto cresceu 144,6%. Com a fibra longa, o crescimento foi modesto, de 1,4% para o total de produtos. A variação só não foi positiva para as pastas de alto rendimento que, após sucessivas quedas, registra nova retração de 0,6% na sua produção. Para os papéis, o segmento, manteve alta nas exportações, com crescimento de 19,2% em relação à fev/03. Dentre as produções, a maior alta ficou com o papel de imprimir e escrever, em 8,5%. Em seguida, veio o crescimento de papel cartão (6,9%), papel de embalagem (3,5%) e papéis para fins sanitários (2,9%). Na contramão, sofreram queda cartolinas (-5,6%), papel de imprensa (-36%) e outros (-8,1%).

Os preços da celulose de fibra curta e de fibra longa aumentaram na Europa em março de 2004, sendo que as taxas de aumento desses preços em euro foram de 4,95% e 8,33%, respectivamente. Contudo, em setembro de 2004 os preços da celulose não foram tão otimistas. As altas no preço da celulose em março, se explicam, basicamente, pela redução dos estoques internacionais e europeus de celulose. O *Global Market Inventory*

(que mede os estoques dos 19 principais países produtores) diminuiu 2,2%, o *Utipulp* (que mede os estoques dos consumidores europeus) caiu 2,0% e o *Europulp* (que mede os estoques nos portos europeus) reduziu-se em 5,4%.

Em setembro de 2004 (como já citado anteriormente), os preços em dólares e em euros das celuloses de fibra curta e fibra longa diminuíram na Europa. Essa redução foi maior nos preços em euros do que em dólares, pois houve pequena desvalorização do dólar frente ao euro. As causas da redução da celulose na Europa são, basicamente, o aumento dos estoques desse produto, a desaceleração econômica dos EUA e o aumento da taxa de juros norte-americana.

A economia norte-americana apresenta sinais de desaceleração econômica e recrudescimento da inflação devido à alta de preços internacionais do petróleo. O menor dinamismo dessa economia implica menor demanda de celulose. O medo de escalada inflacionária tem levado o Federal Reserve Bank dos EUA a aumentar a taxa de juros, o que pressiona as empresas a não manterem estoques especulativos de commodities, como a celulose.

### **2.3 Matérias-primas para Fabricação de Polpa Celulósica**

Todos os tipos de papel dependem dos atributos das fibras com as quais são feitos. A madeira é uma matéria-prima formada por fibras de celulose, hemicelulose e um agente ligante chamado lignina (Manual de Operação – Kvaener Pulping, 2001). As fábricas usam certos tipos de fibras, com qualidades específicas, para obter as propriedades mais desejáveis. Segundo Baum (2002), o papel é um produto único no sentido de que as fibras de celulose se reúnem durante a consolidação da folha através de forças de tensão superficial e, em seguida, unem-se naturalmente por pontes de hidrogênio. Também, existem pelo menos três maneiras pelas quais as fibras podem ser modificadas ou “submetidas a um processo de engenharia”, dentre elas temos: modificação genética, modificação química ou enzimática e modificação mecânica.

#### **1. Matérias-primas fibrosas:**

A maioria das fibras utilizadas para a fabricação de pastas celulósicas e papel pertence ao reino vegetal. Atualmente, as de maior importância econômica são as fibras de madeira, de árvores do grupo das coníferas e folhosas (Lima et al., 1988a, 1988b).

- *Coníferas (Softwood):*

As madeiras das coníferas são de anatomia mais simples do que as das folhosas. Os tipos de células de coníferas são células estreitas e alongadas, com comprimento médio entre 2 e 5 mm. A importância do comprimento do cavaco é motivo de controvérsia, pois alguns autores admitem e outros negam pequenos efeitos nos resultados do cozimento e na qualidade da pasta; todavia, constatou-se que ocorrem perdas nas propriedades de resistência em cavacos de comprimento inferiores a 12mm (Borlew e Miller, 1970). São consideradas coníferas : *Araucária angustifolia*, *Pinus taeda*, *Pinus elliotti*, *Pinos carbaea*.

- *Folhosas (Hardwood):*

A madeira das folhosas tem como característica principal a presença de elementos de vaso. Estes elementos são ligados entre si através de placas de perfuração, formando um tubo contínuo. O tipo de placa de perfuração, bem como a forma do elemento de vaso auxiliam a identificação da madeira ou da parte celulósica. São consideradas folhosas: *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*. O eucalipto é o exemplo de madeira folhosa mais usada para a fabricação de pasta celulósica, pelos bons resultados na obtenção de papéis finos, de impressão e escrita (Lima et al., 1988a, 1988b).

Abaixo, na Tabela 2.1, são citadas as diferenças entre coníferas e folhosas.

Tabela 2.1 Diferenças entre coníferas e folhosas

	Folhosas (Hardwood)	Coníferas (Softwood)
<b>Madeira</b>	Menor quantidade de lignina; Lignina mais localizada na lamela média; Maior quantidade de hemicelulose; Maior sensibilidade aos agentes de inchamento, Maior capacidade dos digestores (maior densidade).	Maior facilidade de eliminação de casca; Menores problemas dos extrativos nos processos de pasta alcalina.
<b>Papel</b>	Menor resistência ao fluxo; Rápido desenvolvimento da resistência na secagem; Maior resistência na secagem, Possíveis problemas dos extrativos.	Maior resistência a úmido inicial; Maiores propriedades de drenagem
<b>Pasta</b>	Melhor formação da folha; Melhores propriedades superficiais.	Maior resistência ao rasgo; Maior resistência a dobras.

2. *Terceiro grupo de celulose cujas fibras não são obtidas da madeira:*

É composto por algodão (semente), linho, juta, kenaf, cânhamo, rami, crotalária, sisal, fórmio, pita dentre outros. As fibras extraídas desses vegetais são muito longas e, por isso, são denominadas “fibras têxteis”; ainda dentro desse grupo também estão o bambu e o bagaço de cana (Lima et al., 1988a, 1988b).

3. *Matérias – primas não fibrosas*

Matérias - primas não fibrosas para processo de fabricação da celulose são as Cargas (caulim, dióxido de titânio, carbonato de cálcio), os Agentes de Colagem (colagem ácida e colagem alcalina), Amido, Corantes e Pigmentos e Aditivos (retentores de cargas, antiespumantes, resinas de resistência a úmido), (Lima et al., 1988a, 1988b).

## 2.4 Reação dos Constituintes da Madeira

O estudo das propriedades de pasta celulósica preocupa-se com as propriedades das mesmas e das fibras individuais. As propriedades das fibras classificam-se em:

- *Morfológicas*: comprimento médio da fibra, espessura da parede, largura da fibra.
- *Físicas*: absorção de água, inchamento, grau de polimerização e índice de refração.
- *Mecânicas*: resistência intrínseca da fibra, índice de ligação das fibras na folha e rigidez.
- *Químicas*: celulose, hemicelulose, lignina e extrativos.

Segundo Smook (1999) e Militz et al. (2000), a constituição química dos materiais lignocelulósicos assume a seguinte forma: celulose (40 – 50%), hemicelulose (15 – 25%), lignina (20 – 35%) e extrativos (5 – 15%).

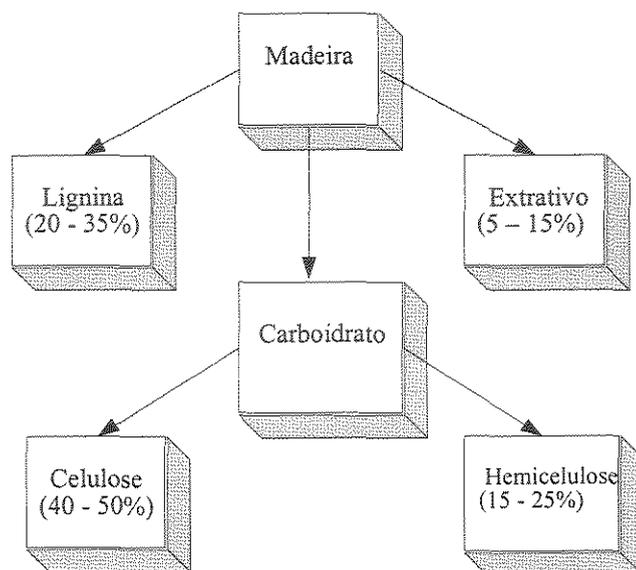
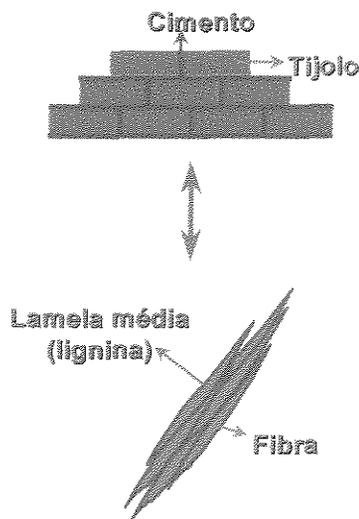


Figura 2.1 Esquema dos componentes da madeira

### 2.4.1 Reações da Lignina

A lignina é um polímero amorfo constituído de unidades de fenilpropano, sendo responsável por fornecer coesão às fibras de celulose da madeira, funcionando, assim, como um agente ligante na madeira (Marcoccia et al., 1998). Ainda segundo Marcoccia et al. (1998), a percentagem de lignina residual na polpa, após a deslignificação, é calculada pela expressão:  $\%Lr = Nk \cdot 0,147$ ; onde  $Nk$  é o número Kappa. O número Kappa refere-se à quantidade de lignina residual na polpa (Sansigolo, 2002). Na Figura 2.2, podemos comparar a madeira com uma parede onde os tijolos correspondem às fibras e o cimento que une os tijolos é a lamela média que é composta por lignina. A polpação tem a finalidade de separar as fibras da sua organização compacta através da dissolução da lamela média, composta por lignina. Lamela média está localizada entre as paredes celulares e é a camada de material intercelular, na maioria, de natureza péctica, cimentando paredes primárias de células contíguas (Lima et al., 1988a, 1988b).

Extremamente complexa e de difícil caracterização da fração de não carboidratos e extrativos livres da madeira, a lignina tem a função de ligar as células da madeira umas às outras gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Um dos objetivos dos processos químicos é o de remover a lignina da lamela média (deslignificação), visando a separação das fibras sem danificá-las.



**Figura 2.2:** Esquema comparativo da madeira com uma parede

O cozimento é o principal processo de deslignificação da madeira, onde o produto obtido é uma polpa com baixo teor de lignina, quase totalmente desfibrada e de cor marrom (Manual de Operação – Kvaener Pulping, 2001). A deslignificação nos processos Soda e Kraft envolvem a fragmentação degradativa da lignina pelos reagentes e a dissolução ou dispersão dos fragmentos resultantes do licor. A facilidade da retirada da lignina no cozimento alcalino parece estar relacionada à sua localização na parede da fibra. O aumento da velocidade de deslignificação é, em geral, acompanhado de um decréscimo no rendimento e nas propriedades de resistência da pasta, devido à degradação da celulose e, principalmente, das hemiceluloses (Carvalho, 1999).

No processo Kraft, a presença de sulfeto no álcali acelera a deslignificação e melhora, portanto, a qualidade da pasta. Entretanto a desvantagem do uso do sulfeto no licor Kraft consiste na formação de mercaptanas e  $H_2S$  que são responsáveis pelo odor característico deste processo.

As reações da lignina podem ser divididas em três fases distintas: deslignificação inicial, deslignificação principal (bulk) e deslignificação residual.

## 2.4.2 Reações dos Carboidratos

Os carboidratos são polissacarídeos formados pela celulose e pela hemicelulose. A celulose é o componente principal das paredes celulares das fibras da madeira, constituída de moléculas longas em cadeia, cujas unidades básicas são os anidro glicose de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . A hemicelulose refere-se aos polímeros de polissacarídeos com baixo peso molecular que estão fortemente associados à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química contém exclusivamente a D-glucose  $(C_6H_{12}O_5)_n$  como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros, em cuja composição podem aparecer as seguintes unidades de açúcar: B-D-xilose, B-D-manose, D-galactose (Christensen et al., 1983).

A maioria dos carboidratos da madeira que se dissolvem durante o Processo Kraft são convertidos em ácidos de baixa massa molar, principalmente ácidos sacarídeos. Entretanto, a fração de xilano (a principal hemicelulose em hardwood) não é degradada, sobrevivendo ao processo de cozimento como um polissacarídeo (Marcoccia et al., 1998).

As reações dos carboidratos nos processos alcalinos podem ser divididas em oito tipos diferentes: inchamento alcalino, solubilização alcalina, hidrólise alcalina dos grupos acetila, despolimerização terminal, reação de bloqueio, hidrólise alcalina de ligações  $\beta$ -glucosídicas, reação de fragmentação alcalina e reprecipitação, e adsorção.

## 2.4.3 Reações dos Extrativos

Todas as espécies de madeira contêm, além da celulose, das hemiceluloses e da lignina, quantidades variáveis de outras substâncias citadas como constituintes menores. Esses não residem na parede celular da planta e dividem-se basicamente em duas classes. A primeira engloba materiais conhecidos como extrativos por serem extraíveis com água, solventes inorgânicos neutros ou volatizados a vapor. A segunda classe engloba materiais

que não são extraíveis com os agentes já mencionados, por exemplo, compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pécicas.

Os extrativos podem ser classificados em vários grupos de acordo com as suas características e estruturais. Também são responsáveis por determinadas características das plantas como: cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas. Ainda segundo Christensen et al. (1983), os extrativos incluem resinas ácidas, esteréis, terpenos, ceras e seus componentes.

## 2.5 Algumas Variáveis do Processo de Cozimento

As variáveis que controlam o rendimento, a composição química e as propriedades físicas da pasta produzidas pelos processos alcalinos podem ser divididas em dois grupos (Lima et al., 1988a, 1988b):

- *Variáveis associadas à madeira:*

Espécie, densidade básica, fatores de crescimento, estocagem, e dimensões do cavaco (Treinamento Específico Sobre Digestor “A e B” – Aracruz Celulose, 2001).

- *Variáveis associadas à operação de cozimento:*

Relação entre a massa dos reagentes e a massa de madeira seca, concentração dos reagentes no licor de cozimento, sulfidez do licor, temperatura e tempo de cozimento (Treinamento Específico Sobre Digestor “A e B” – Aracruz Celulose, 2001).

## 2.6 Tipos de Processo de Separação

A qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida são funções da quantidade de energia aplicada. Sendo assim, pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia química e/ou mecânica, no qual a madeira é tratada com produtos químicos sob pressão e ação de calor (temperaturas acima de 150°C), para dissolver a lignina. Os diversos processos de polpação podem ser classificados como: Processo Mecânico – MP, Processo

Termomecânico – TMP, Processo Semiquímico, Processo Químico - Kraft, Processo Químico – Sulfito e Processo Químico – Sulfato (Introdução aos Processos de Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel – ABTCP, 1999).

- *Processo Mecânico – MP:*

O processo mecânico clássico é resultante da aplicação à madeira (geralmente em toras) de intensas forças de cisalhamento, que rompem as ligações entre as fibras. Como resultado, obtém-se um rendimento elevado, pois o material perdido é constituído, geralmente, de finos e de solúveis em água. A pasta resultante é composta de fibras intactas, feixes de fibras e fibras danificadas (Introdução aos Processos de Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel – ABTCP, 1999).

- *Processo Termomecânico – TMP:*

Os cavacos sofrem um aquecimento com vapor em torno de 140 °C, provocando na madeira e na lignina uma transição do estado rígido para um estado plástico, seguindo para o processo de desfibramento em refinador a disco. A pasta obtida desta forma tem um rendimento um pouco menor do que o processo mecânico, entretanto resulta em celulose para produção de papéis de melhor qualidade, pois proporciona maior resistência mecânica e melhor imprimibilidade. Outro tipo de pasta derivado da TMP que merece destaque é o pré-tratamento com sulfito de sódio ou álcali que é feito antes da desfibragem, no refinador a disco. Esta pasta é denominada pasta quimiotermomecânica – CTMP (Introdução aos Processos de Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel – ABTCP, 1999).

- *Processo Semiquímico:*

Os processos semiquímicos apresentam um rendimento menor que os mecânicos e envolvem a remoção de parte da lignina e hemicelulose. Com ação mecânica de menor intensidade, as fibras são menos danificadas que no processo mecânico (Assumpção, 1977), portanto permitindo a produção de uma celulose de maior resistência. Nos processos semiquímicos acrescentam-se produtos químicos em baixas porcentagens para facilitar ainda mais a desfibragem, sem, contudo reduzir demasiadamente o rendimento. O mais

comum desses processos é conhecido na Europa com sigla NSSC (Neutral Sulphite Semi Chemical).

O Processo Químico será descrito de maneira simplificada na seção 2.7.

## 2.7 Descrição Simplificada do Processo Kraft ou Sulfato

O Processo Químico - Kraft é o processo no qual a madeira, sob forma de cavaco, é tratada em vasos de pressão, denominados Digestores, com soda cáustica e sulfeto de sódio (Egas et al., 2002). É um processo químico que visa dissolver a lignina (deslignificação) preservando a resistência das fibras, obtendo-se dessa madeira uma pasta forte (Kraft significa forte em alemão), com rendimento entre 50 a 60%. Este processo é muito empregado para produção de papéis cuja resistência seja o principal fator, como para as sacolas de supermercados, sacos para cimento dentre outros (Introdução aos Processos de Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel – ABTCP, 1999). Abaixo, na Figura 2.3, segue esquema do Processo Kraft de obtenção da polpa celulósica. No anexo A, será apresentado o Processo Kraft com mais detalhes.

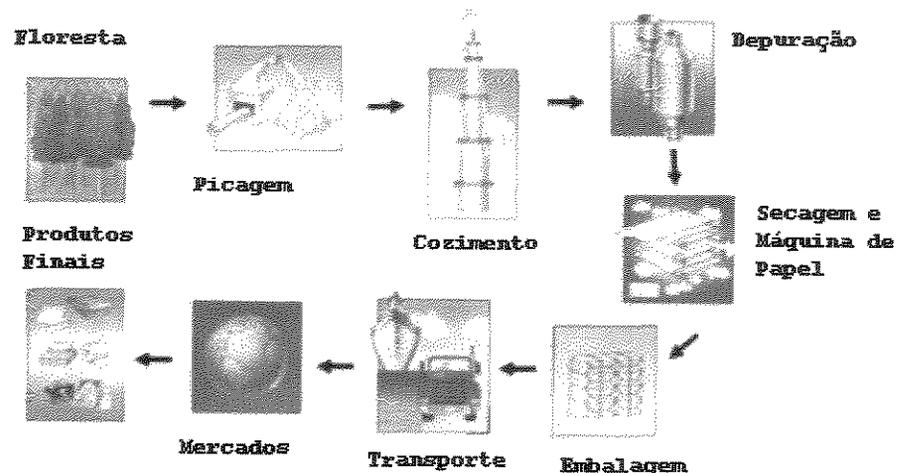


Figura 2.3: Esquema simplificado do Processo de Produção de Celulose  
(Fonte: Aracruz Celulose)

### 2.7.1 Tipos de Licores no Processo Químico- Kraft

Abaixo serão descritos os principais licores (lixívia) do Processo de Polpação Kraft:

- *Licor Branco:*

É o nome aplicado ao licor obtido pela caustificação do licor verde, é composto por soda e sulfeto de sódio ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ), com outros constituintes menores (Laury, 2001).

- *Licor Negro:*

Nome aplicado para licor recuperado dos digestores até o ponto de incineração nas caldeiras de recuperação, é constituído de compostos orgânicos (celulose, hemicelulose, Lignina e extrativos), inorgânicos (Laury, 2001).

- *Licor Verde:*

É o nome dado ao licor do processo sulfato resultante da diluição em água dos produtos recuperados na caldeira de recuperação, antes de serem caustificados. O licor verde é constituído por  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (Laury, 2001).

- *Smelt:*

É o produto fundido que se obtém com a queima do licor preto concentrado tendo-se adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O smelt é constituído de  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (Laury, 2001).

- *Licor de Recirculação:*

Licor que leva os cavacos do alimentador de alta pressão para o topo do digestor. É retirado no separador de topo e retornado ao alimentador de alta pressão, reiniciando o ciclo (Aguiar, 2000).

## 2.8 Polpação RDH (Rapid Displacement Heating)

O processo RDH (Rapid Displacement Heating) é um dos principais processos de cozimento Kraft descontínuo modificado. Esse processo reutiliza o licor negro quente de cozimentos anteriores, possibilitando substancial economia de energia. A principal vantagem do processo RDH é a diminuição do consumo de vapor, cerca de 70%, quando comparado com os processos descontínuos convencionais. Esta economia de vapor resulta do menor tempo para se atingir a temperatura de cozimento (Evans, 1989). Entretanto, as modernas tecnologias dos processos Kraft modificados não eliminam nem mesmo diminuem a inevitável formação dos compostos reduzidos de enxofre (TRS), como a metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), o dimetilssulfeto ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) e o dimetildissulfeto ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ), que são corrosivos e responsáveis pelo odor característico (Colodette et al., 2001). No anexo A, será apresentado o Processo RDH com mais detalhes.

## 2.9 Equipamento utilizado na Polpação Química – Digestores

Em Al-Awami et al. (1999), digestor é um reator tubular em que o cavaco de madeira reage com uma solução aquosa de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) conhecida como licor branco ou licor de cozimento, para remover a lignina das fibras de celulose. O produto do processo de cozimento são as fibras de celulose ou polpa, que são utilizadas para fazer produtos de papel.

O ciclo de operação do digestor é iniciado com a introdução dos cavacos e do licor de cozimento, seguida pelo aquecimento até temperatura estabelecida em torno de  $170^\circ\text{C}$ . Atualmente existem estudos que investigam o efeito da redução da temperatura de  $170^\circ\text{C}$  para  $165^\circ\text{C}$  sobre a fabricação de celulose Kraft (Tran, 2002).

Os digestores podem ser classificados de acordo com (Processo Básico- Aracruz Celulose, 1989):

- *Seqüência*: contínuos ou intermitentes - batch;
- *Circulação*: sem circulação, com circulação;
- *Aquecimento*: direto, indireto;
- *Posição*: horizontal, vertical, inclinado;
- *Tipo de polpa obtida*: alcalino, ácido, semi-químico;

- *Movimentação*: estacionário, rotativo;
- *Revestimento*: sem revestimento, com revestimento;
- *Desenho*: esférico, cilíndrico;
- *Tipo de carga de cavacos*: por gravidade, com carregador mecânico, com injeção simultânea de licor;
- *Material de construção*: ferro, aço maleável, aço inoxidável.

### 2.9.1 Digestor Contínuo

De acordo com Aros e Cipriano (2000), digestor Kamyrr é um reator contínuo bifásico que processa os cavacos da madeira para obter a polpa de celulose utilizando uma solução cáustica quente. O digestor possui várias zonas nas quais os cavacos e o licor de cozimento fluem primeiramente em sentido concorrente e logo depois em contracorrente, para produzir um melhor aproveitamento na difusão do licor na madeira. Segundo Gustafson et al. (2002), melhoramentos introduzidos na divisão de licor branco permitem ao digestor desagregar cavacos mais espessos, sem afetar adversamente a uniformidade da polpa. Os digestores contínuos possuem três zonas básicas: a Zona de Impregnação, uma ou mais Zonas de Cozimento e a Zona de Lavagem.

A *Zona de Impregnação* é onde ocorre a difusão dos reagentes e a taxa de reação é baixa. Nela, permanecem por 45 a 60 min, à temperatura de 100 a 125°C. Pelo fato da velocidade de reação de cozimento ser praticamente desprezível nesta condição, o período de impregnação é reservado quase que exclusivamente à difusão de álcali ativo nos cavacos. Esse período longo de impregnação visa assegurar a uniformidade da digestão. A extensão do período de um sistema depende do valor econômico representado pelo aumento de resistência-rendimento em relação ao aumento de investimento para o volume extra e equipamento. Quanto mais escassa a matéria-prima, mais importante torna-se a impregnação.

A *Zona de Aquecimento* é o local onde os cavacos são aquecidos até aproximadamente 165°C. O licor branco e os cavacos de madeira são aquecidos a certa temperatura de reação e a lignina é removida. O tempo de reação nesta zona é de

aproximadamente 90 minutos. No final desta zona, há um conjunto de peneiras de extração cuja finalidade é retirar o licor preto fraco resultante da reação.

Os cavacos atravessam a *Zona de Cozimento* após deixarem a *Zona Inferior de Aquecimento*. Devido ao calor liberado pela reação do cozimento e à perda por radiação desprezível, a temperatura eleva-se um pouco no percurso desta zona. O tempo na temperatura de cozimento varia de acordo com o rendimento, qualidade da pasta e produção desejadas, sendo 90 min um valor típico.

Com a finalidade de parar a reação, os cavacos, após deixarem a zona de cozimento, entram na zona de lavagem. Esta etapa inicia-se com a circulação do licor negro fraco extraído da peneira inferior do conjunto de peneiras situado entre as zonas de lavagem e cozimento.

Da *Zona de Lavagem* os cavacos passam para *Zona de Resfriamento*. No fundo do digestor os cavacos são resfriados a uma temperatura entre 75 e 95°C, diluídos e submetidos à lavagem final pela injeção de água quente filtrada á temperatura entre 60 e 85°C.

Ainda segundo Aros e Cipriano (2000), existem vários aspectos que se destacam no digestor Kamyr: (a) a principal variável controlada, número Kappa, requer testes de laboratório para sua exata medida, sendo que as mostras são obtidas em grandes intervalos de tempo; (b) a alimentação (cavaco de madeira) é um produto biológico e está sujeito a variações não medidas da composição, umidade e densidade e (c) o digestor apresenta um comportamento não linear. Nas figuras 2.4 e 2.5, são apresentadas o esquema e a foto de um digestor Kamyr.

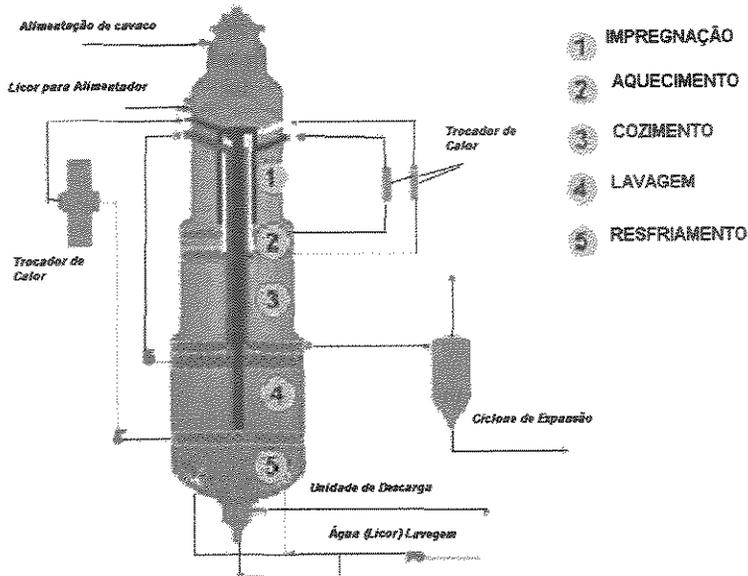


Figura 2.4: Digestor Kraft Contínuo

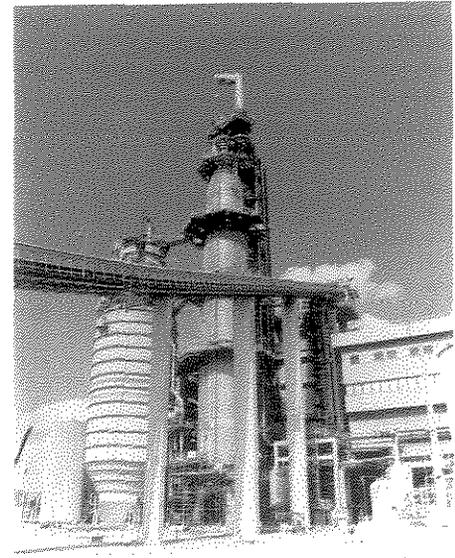


Figura 2.5: Foto Digestor Kamyr Bahia Sul

## 2.9.2 Digestores Descontínuos (BATCH)

Os digestores Batch constam de vasos de pressão onde os cavacos são cozidos, por aquecimento a vapor, em presença de reagentes químicos que constituem o licor de cozimento. O cozimento direto em digestores estacionários pode ser realizado de duas formas principais: cozimento em que se alimenta o vapor pelo fundo do digestor e cozimento com circulação exterior forçada do licor negro fraco e injeção de vapor pelo tubo de recirculação (Costanza et al., 2001).

Os parâmetros que governam a operação são, basicamente: teor de lignina a remover, uniformidade das fibras, consumo de vapor e tempo de operação. Para alcançar esses objetivos, é necessário que o processo seja devidamente controlado quanto às suas variáveis fundamentais: controle da temperatura, controle do alívio de gases não condensáveis e controle do consumo de vapor.

O processo descontínuo para obtenção de celulose pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Alimentação com cavaco pela parte superior do digestor;

- Alimentação com licor branco;
- Aquecimento;
- Alívio de gases não condensáveis;
- Descarga em Blow-tank (tanque de descarga);
- O aquecimento pode ser dividido em direto e indireto.

### **2.9.2.1 Digestor Estacionário Descontínuo com Aquecimento Direto**

Neste processo, os cavacos e o licor branco (licor de cozimento) são introduzidos pela parte superior, por onde também saem o ar, os gases não condensáveis e o vapor de alívio. O vapor é introduzido pelo fundo do digestor. Este arranjo assegura o cozimento dos cavacos na parte cônica e ajuda a estabelecer a circulação por convecção, uma vez que o calor é aplicado pela parte inferior do mesmo. Algumas vezes, o vapor e/ou licor branco são introduzidos pelas laterais.

O material na base do digestor, ou seja, na parte por onde se alimenta o vapor é aquecido primeiro ficando assim sujeito a aquecimento excessivo. Como consequência, a pasta desta parte do vaso de pressão é mais degradada. Além disso, o vapor pode formar canais tornando difícil o controle, aumentando o seu consumo e diminuindo o rendimento, a uniformidade e a qualidade da pasta. Constitui-se uma evolução tecnológica a instalação de circulação forçada. A circulação do licor branco confere à pasta, obtida em digestor descontínuo estacionário com aquecimento direto, uniformidade e melhor qualidade. A desvantagem observada em todos os cozimentos com aquecimento direto é a diluição do licor de cozimento. A figura 2.6 apresenta o esquema do digestor estacionário descontínuo com aquecimento direto.

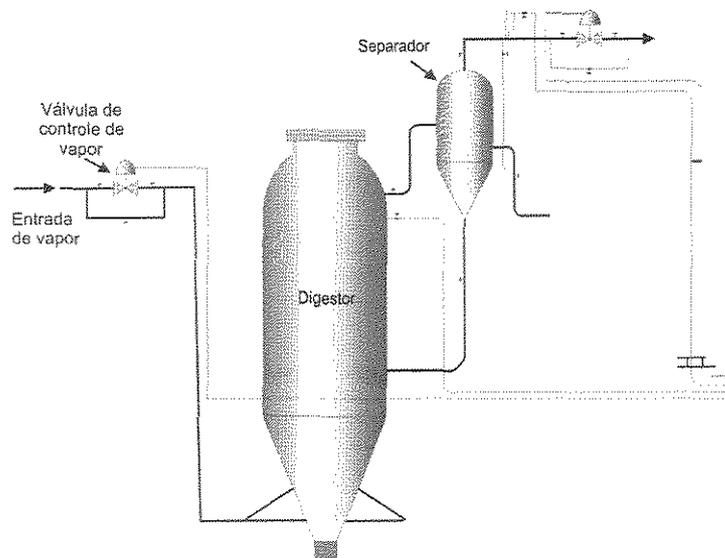


Figura 2.6: Digestor Estacionário Descontínuo com Aquecimento Direto

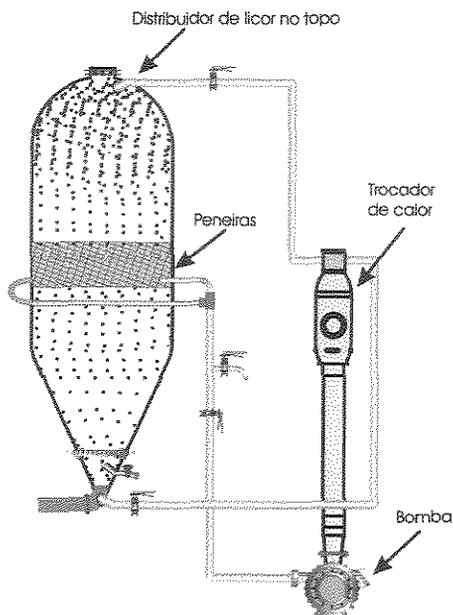
### 2.9.2.2 Digestor Estacionário Descontínuo com Aquecimento Indireto

Este processo consiste em retirar o licor negro fraco do digestor, por meio de uma bomba de circulação, aquecê-lo em um trocador de calor e devolvê-lo ao mesmo. Este procedimento assegura uma melhor circulação e uma pasta de qualidade mais uniforme, porém exige uma relação adequada entre as vazões de entrada de licor pelo topo e pelo fundo.

Em uma operação industrial, o digestor é geralmente carregado de forma simultânea com licor de cozimento e cavacos para se conseguir a quantidade máxima de cavacos. Após receber a carga, o mesmo é fechado e a bomba de circulação é ligada para fazer passar vapor pelo trocador de calor, que funciona como aquecedor de licor negro fraco. A pressão do vapor no aquecedor deve ser, pelo menos, 2 atm mais alta que a pressão máxima do digestor. Quando o aquecimento indireto for usado para elevar a temperatura máxima, fecha-se a entrada de vapor no aquecedor e permite-se o funcionamento da bomba de circulação até instantes antes da descarga. Qualquer pequena quantidade de vapor para

manter a temperatura máxima do vaso de pressão pode ser introduzida diretamente no mesmo ou no aquecedor.

Geralmente, é necessário introduzir algum vapor direto pelo fundo, antes da descarga, para assegurar uma descarga limpa. As entradas de vapor no fundo asseguram a possibilidade de se aplicar um aquecimento direto no caso de parada da circulação. Na Figura 2.7, segue esquema de um digestor Descontínuo com Aquecimento Indireto.



**Figura 2.7: Digestor Estacionário Descontínuo com Aquecimento Indireto**

A seguir, são apresentadas algumas vantagens e desvantagens dos tipos de digestores:

Fatores que favorecem os digestores Contínuos:

- Demanda constante de vapor;
- Menos oscilação durante a produção;
- Facilidade no tratamento dos gases não condensáveis devido a um fluxo uniforme;

- Inclui estágio de lavagem por difusão (Kamyr);
- Melhor uso de reagentes químicos.

Fatores que favorecem os Digestores Descontínuos:

- Produção confiável e disponível;
- Operação flexível;
- Maior eficiência na recuperação de terebintina sulfato;
- Menor frequência de manutenção.

Fatores que podem influenciar na escolha do tipo de Digestor:

- Custo de capital;
- Necessidade de mão de obra;
- Uso de sistema de recuperação de energia.

### 2.9.3 Super-Batch

Com o objetivo de reduzir a demanda de energia e aumentar o nível de lucratividade, foi desenvolvido um novo tipo de digestor denominado Super-Batch. Zhu et al. (2000), cita que o processo de polpação kraft do Super-Batch foi desenvolvido no ano de 1980.

Atualmente, existem dois conceitos no que se refere ao Super-Batch: sistemas Cold Blow da Sunds Defibrator e Processo RDH da Beloit, já citado na seção 2.8. Ambos os métodos foram aplicados em escala industrial onde houve grandes minimizações dos gastos de energia. Dependendo de como os licores quentes foram descolados, estocados e reutilizados no processo, alcança-se uma redução em torno de 65% do consumo de vapor. Conseqüentemente, o consumo de energia foi reduzido aos mesmos níveis do digestor contínuo.

Devido à etapa de deslocamento final no término do cozimento, o licor deslocado pode ser utilizado na fase inicial de cozimento para o pré-tratamento dos cavacos com licor negro. A característica do processo de deslocamento é a de deslocar o conteúdo do digestor através de um licor à temperatura abaixo de 100 °C, facilitando a descarga a frio. Observa-

se que o uso desta técnica melhora as resistências da polpa, como também produz uma uniformidade no cozimento.

O ciclo de cozimento no Super-Batch compreende as seguintes etapas:

- Carregamento de cavacos;
- Pré-tratamento dos cavacos com licor negro morno;
- Tratamento com licor negro quente;
- Carga de licor branco;
- Aquecimento (fase de elevação da temperatura);
- Fase do cozimento;
- Deslocamento final, através de licor filtrado;
- Descarga através de bombeamento.

As cargas de licores negro morno no início do ciclo de cozimento proporcionam uma quantidade maior de enxofre em contato com os cavacos. Observa-se que para um determinado “Fator H” (variável que relaciona a Temperatura e o tempo) e dado número Kappa (variável que mede o grau de lignina residual na polpa de celulose), há uma redução significativa quando se aumenta a temperatura do licor negro quente, porque há um aumento da velocidade de deslignificação, assim como uma melhora na seletividade e uma redução no tempo de cozimento para um dado número Kappa.

## **2.10 Tratamento de Efluente do Processo Kraft**

A preservação do Meio Ambiente assume, no mundo moderno, além da importância básica para a sobrevivência do ser humano como espécie, um sentido histórico de solidariedade com as gerações futuras e com o próprio planeta. A indústria de celulose e papel gera resíduos durante os processos de polpação da madeira e de branqueamento, apresentando um grande potencial poluidor. Todavia, essas indústrias são também as que mais têm contribuído para o desenvolvimento de novas tecnologias, que visam diminuir o impacto ambiental (5<sup>o</sup> Seminário de Meio Ambiente em Indústrias de Processo, 2002).

De acordo com o conceito de Desenvolvimento sustentável, o tratamento de efluentes industriais consiste na remoção de matérias orgânicas e inorgânicas em suspensão

até certos níveis específicos, objetivando a redução de impacto industrial. O tratamento preliminar objetiva apenas a remoção dos grosseiros, enquanto o tratamento primário visa à remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Em ambos predominam os mecanismos físicos de remoção de poluentes. Já no tratamento secundário, onde predominam os mecanismos biológicos, o objetivo é principalmente a remoção de matérias orgânicas e, eventualmente, nutrientes (nitrogênio e fósforo). O tratamento terciário, bastante raro no Brasil, visa a remoção de poluentes específicos (usualmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis) ou a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002).

O tratamento de efluentes do processo de polpação Kraft é feito em um sistema composto por tratamento primário de efluentes alcalinos com fibras, neutralização de efluentes ácidos, misturas de efluentes, tratamento biológico e tratamento de rejeitos. Os efluentes industriais podem ser segregados em duas linhas principais: efluentes alcalinos contendo fibras e efluentes sem fibras dirigidos ao sistema de neutralização, compreendendo os efluentes ácidos do branqueamento (Monitoramento Ambiental – Aracruz Celulose, 1998). Nas indústrias de celulose e papel, podem ser utilizados alguns métodos de tratamento biológico, como:

- *Lagoas de oxidação:*  
Tratamento natural utiliza bactérias, algas e sedimentação para o tratamento.
  
- *Lagoas anaeróbias:*  
Destituídas de oxigênio dissolvido, utiliza bactérias para estabilizar a matéria orgânica.
  
- *Lagoas aeróbias:*  
É o tratamento onde o oxigênio necessário à bactéria é injetado por aeração mecânica, sendo o mais popular e usual método para a indústria de celulose e papel. O oxigênio do ar é transferido ao efluente pela ação dos aeradores de superfície que são também responsáveis pela circulação e mistura do líquido.

- *Lagoas facultativas:*

Na parte superior e em contato com a atmosfera ocorre uma oxidação e na parte inferior é uma lagoa anaeróbia.

- *Lodo ativado:*

Processo desenvolvido para tratamento onde não havia espaço disponível. Denomina-se Lodo Ativado o processo composto por uma unidade de aeração (reator) e outra de decantação. No reator é fornecido oxigênio ao efluente através de aeradores, o lodo (ou biomassa aeróbia) é sedimentado no decantador secundário – a parte retorna de volta ao reator e a parte excedente é descartada. O lodo ativado é o floco produzido pelo crescimento de bactérias e microrganismos aeróbios, funciona como um coagulante agrupando a matéria orgânica presente no efluente, sedimentada no decantador.

- *Filtro Biológico:*

Consiste em fixar um filme de lodo biológico ativo sobre um material inerte e passar o efluente a ser tratado em contato com este filme.

- *Tecnologia Enzimática:*

Com o intuito de melhorar as condições dos efluentes da indústria de polpa de papel, algumas pesquisas foram feitas no sentido de obter um efluente com DBO, DQO e coloração menores. Para isto, muito destes estudos se voltaram para o uso de enzimas produzidas por alguns microrganismos. Existem três frentes básicas de utilização de enzimas visando como objetivo final à redução do cloro e com isto uma diminuição da toxicidade dos efluentes de toda indústria. Seriam eles: biodeslignificação, bi branqueamento de polpa e o tratamento de efluentes.

Os resíduos sólidos são gerados principalmente na caustificação, caldeiras de biomassa, caldeiras de recuperação e prédios administrativos (lixo escritório). Os dregs/grits podem ser utilizados para a fabricação de blocos para a construção civil e agricultura, as cinzas podem ser utilizadas como fertilizantes nas florestas, o lixo administrativo pode ser reciclado através de coleta seletiva, a lama de cal pode ser aplicada

no solo e a areia pode ser aplicada na construção civil. Os resíduos que não são reaproveitados devem ser levados para os aterros (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002).

A Figura 2.8 a seguir apresenta foto aérea das lagoas de tratamento de efluentes da Bahia Sul.



**Figura 2.8: Foto Lagoa de Tratamento de Efluentes**  
(Fonte: Bahia Sul)

## 2.11 Conclusão

Neste capítulo, foram apresentados os principais conceitos referentes à estrutura físico-química da celulose, o processo de obtenção da polpa dando-se maior ênfase ao Processo Kraft, tratamento de efluente e aos equipamentos utilizados para a fabricação da celulose. No próximo capítulo, juntamente com a revisão da literatura, serão apresentados os modelos matemáticos e toda a sistemática utilizada na construção do programa utilizado para a simulação do processo.

## Capítulo 3

### Revisão da Literatura e Modelos Estudados

#### 3.1 Introdução

Neste capítulo, são abordados os modelos determinísticos encontrados durante a revisão da literatura. O modelo determinístico é um conjunto de equações que descreve os fenômenos físico-químicos de um sistema ou subsistema que está sendo investigado. Através de informações sobre o sistema e dos balanços de massa e energia consegue-se chegar à formulação matemática do modelo. A modelagem utilizando estas equações pode envolver desde um conjunto de equações algébricas até um sistema sofisticado de equações diferenciais parciais. Dentre os modelos citados a seguir, o escolhido para o estudo do comportamento dinâmico do digestor foi o de Mirams e Nguyen (1994) por apresentar todos os parâmetros operacionais e de transferência de massa, além das taxas cinéticas, permitindo a solução do modelo e o estudo do comportamento dinâmico do digestor. Os demais modelos não foram utilizados devido à dificuldade de se estimar certos parâmetros, dificuldade de implementação prática e por alguns não apresentarem todos os dados (equações cinéticas, equações de balanço de massa, dentre outros) para uma possível modelagem.

### 3.2 Modelo Desenvolvido por Vroom (1957)

Segundo Gustafson et al. (1983), um dos primeiros modelos cinéticos desenvolvidos foi o de Vroom que de acordo com a equação de Arrhenius, toma a velocidade de reação é uma função da temperatura absoluta. Ou seja:  $\ln k = B - \frac{A}{T}$

Onde A e B são constantes para uma determinada reação e T é a temperatura que encontra-se na escala Kelvin. Segundo Maass, citado por Vroom (1957), A tem um valor de 16113. Fixando arbitrariamente a velocidade de reação a 100°C (373K) igual a unidade, a

equação torna-se: 
$$0 = B - \frac{16113}{373}$$

Desta equação acima, resulta o valor da constante B que é 43,2. A velocidade relativa a qualquer outra temperatura T é dado por:  $K = \exp(43.2 - \frac{16113}{T})$

Segundo Bugajer et al.(1980), o “Fator H” é uma variável que relaciona o tempo e a temperatura de cozimento, tendo sido desenvolvido por Vroom em 1957 e, desde então, tem sido utilizado pelas indústrias de produção de celulose. O seu valor representa a área sob a curva obtida pela velocidade relativa da reação de deslignificação em função do tempo, sendo representado pela Figura 3.1.

Vroom (1957), em seu trabalho, ressalta que pequenas variações na temperatura máxima produzem mudanças significativas nos valores das velocidades relativas de reação e, havendo flutuações nos valores de temperatura durante o período, estas devem ser levadas em conta no “Fator H”. Cozimento com diferentes combinações de tempos e temperaturas (representados por um mesmo “Fator H”), mas tendo constantes as demais condições, devem produzir pastas com teor de lignina e rendimentos semelhantes. Ainda hoje, as aplicações do “Fator H” não se limitam a servir de guia de comparação entre resultados de pesquisas, mas são bastante úteis também na prática industrial como variável de controle. O “Fator H” permite mudanças de tempo e temperatura de cozimento, enquanto o grau de deslignificação é mantido constante e permite ajustar o tempo da descarga do digestor onde o controle não é possível calculando-se o “Fator H”. Mirams e Nguyen (1994), citam que uma das desvantagens desse modelo é que o mesmo não inclui a transferência de massa e a adição de licor branco durante o processo.

Segundo Bugager et al. (1979) o “Fator H” deve ser usado com certas restrições para madeira de eucalipto, pois para um mesmo “Fator H”, usando-se composições de tempo e temperatura diferentes, foram obtidas celuloses com rendimentos depurados e número Kappa variados. Isto ocorreu mais acentuadamente para “Fator H” baixo, onde os tempos de cozimento eram curtos. Bugajer et al. (1979), também reportaram que, para um mesmo “Fator H”, mantendo-se constante o tempo de aquecimento, o rendimento depurado e o número Kappa das polpas variaram.

Um modelo mais sofisticado foi desenvolvido por Kerr e Uprichard (1976) especialmente para processo de polpação Kraft. Esse inclui a variação da concentração química, mas não inclui reações de carboidratos.

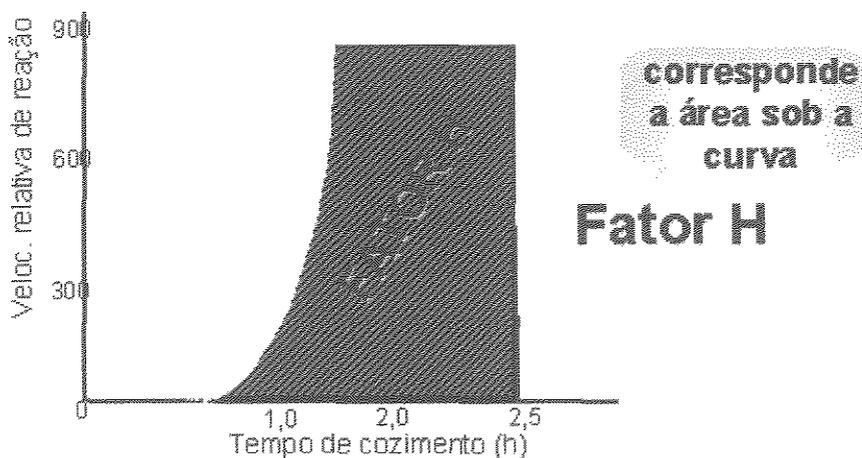


Figura 3.1: Gráfico “Fator H”

### 3.3 Modelo Desenvolvido por Jiménez e Gustafson (1989)

Considerável esforço tem sido feito para o desenvolvimento de modelos de polpação. O modelo de Jiménez e Gustafson (1989) é o mais complexo e prediz o efeito da difusão do licor dentro dos cavacos, entretanto não prediz as conseqüências da penetração incompleta e as propriedades finais da polpa tendo como objetivo avaliar o grau de uniformidade da polpa. Segundo Aguiar (2000), a penetração (a entrada do licor branco nos poros da madeira) se dá devido a um gradiente de pressão, enquanto que a difusão (transporte de íons) ocorre devido a um gradiente de concentração. Na penetração, os poros estão dispostos paralelamente ao comprimento e a taxa de penetração é controlada pela dissolução de gás preso nos poros. Ainda sobre a penetração, pode-se dizer que a mesma ocorre com um padrão tipo encolhimento do núcleo, este padrão possui uma forma elíptica com o eixo maior paralelo ao comprimento e o menor à espessura.

Para a modelagem são consideradas algumas simplificações:

- Taxa de penetração do licor é infinita.
- Os cavacos são isotérmicos.
- Os cavacos são unidimensionais.
- Reações são irreversíveis.
- A madeira é dividida em lignina, carboidratos e grupo acetil (galactoglucomannas e extrativos).

No começo do cozimento, os cavacos são impregnados com água ou licor de cozimento e a concentração de álcali e sulfeto são uniformes no seio do líquido. De acordo com Aguiar (2000), com o aumento da temperatura, a frente de penetração vai avançando e as reações são iniciadas gerando produtos de degradação que consomem álcali ao se difundirem nos cavacos. O álcali é transportado do licor branco para a superfície dos cavacos e, com a difusão é transportado para o interior dos cavacos. Em algum ponto do cozimento, a penetração é essencialmente completa e o transporte de álcali no cavaco é estritamente difusional.

No modelo matemático, as reações dos carboidratos e da lignina são integradas simultaneamente com a equação que descreve o transporte de álcali. A integração numérica da equação ordinária é realizada pelo integrador GEAR. A técnica da colocação ortogonal é utilizada para converter equações diferenciais parciais numa série de equações diferenciais

ordinárias. As equações diferenciais que descrevem a combinação cinética, difusão e penetração são derivadas do balanço de massa no cavaco e da transformação das coordenadas. Abaixo seguem as equações do modelo Jiménez e Gustafson (1989).

### 3.3.1 Equações do modelo

- **Equação do Balanço de Massa, no Cavaco, da Concentração do Carboidrato:**

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - Ra_i \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial x} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \alpha_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - Ra_i \delta^2 \right) \frac{1}{\delta^2} + \frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dt} (x-1) \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (3.2)$$

- **Equação do Balanço de Massa, no Líquido, da Concentração do Carboidrato:**

$$\frac{dC_i}{dt} = \left\{ [C_{ib} - C_{i|x=1}] \frac{d\delta}{dt} - \frac{\alpha_i}{\delta} \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=1} \right\} \frac{V_c}{(V_0 - \delta V_c)} \quad (3.3)$$

- **Condições de Contorno:**

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad \text{no centro do cavaco} \quad (3.4)$$

$$Bw(C_{ib} - C_i) = \frac{1}{\delta} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{na superfície do cavaco} \quad (3.5)$$

- **Equações Lignina:**

$$\frac{dL}{dt} = \left( k_1 [OH^-] + k_2 [OH^-]^{0.5} [S]^{0.4} \right) L \quad (3.6)$$

- **Equação Carboidrato:**

$$\frac{dC}{dt} = 0.47 \frac{dL}{dt} \quad (3.7)$$

- **Equação do Consumo de Álcali:**

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \left( 1.87 \times 10^{-2} \frac{dAc}{dt} - 4.78 \times 10^{-3} \frac{dL}{dt} + 1.81 \times 10^{-2} \frac{dC}{dt} \right) \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (3.8)$$

- **Sulfeto:**

A concentração de sulfeto foi considerada constante durante todo o cozimento.

- **Difusividade:**

$$D = 5.7 \times 10^{-2} T^{1/2} e^{-4870/RT} \left[ -0.02L + 0.13 [OH^-]^{0.55} + 0.58 \right] \quad (3.9)$$

Onde:

$B_w$	Número de Biot (parede), adimensional;
$C_i$	Concentração da espécie $i$ na fase cavaco, adimensional;
$C_{ib}$	Concentração da espécie $i$ na fase líquida, adimensional;
$R_{ai}$	Taxa de reação da espécie $i$ , adimensional;
$x$	Distância da frente de penetração, adimensional;
$t$	Tempo, min;
$V_c$	Volume do cavaco, $\text{cm}^3$ ;
$V_0$	Volume do inicial do líquido, $\text{cm}^3$ ;
$D$	Difusividade, $\text{cm}^2/\text{min}$ ;
$k_1, k_2$	Constantes cinéticas, adimensional;
$T$	Temperatura, K;
$R$	Constante dos Gases, $\text{cal/mol K}$ ;
$[\text{Ac}]$	Quantidade Acetil, % na madeira;
$[\text{OH}^-]$	Concentração de Álcali efetivo, $\text{mol/L}$ ;
$[\text{S}]$	Concentração de Sulfeto, $\text{mol/L}$ ;
$[\text{L}]$	Quantidade de Lignina, %;

Letras Gregas:

$\delta$	Profundidade da frente de penetração, adimensional;
$\varepsilon$	Porosidade;
$\rho$	Densidade da madeira, $\text{g/cm}^3$ .

### 3.4 Modelo Desenvolvido por Mirams e Nguyen (1994)

Segundo Mirams e Nguyen (1994), o processo de polpação Kraft é complicado, pois o mesmo envolve transferência de massa do cozimento químico nas estruturas da madeira, além de complexas reações químicas heterogêneas entre os componentes da mesma. Na polpação comercial, os cavacos são impregnados com licor branco contendo hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Durante a impregnação, o licor de cozimento penetra na estrutura dos poros da madeira sob alta pressão diferencial. A partir deste ponto, ocorrem reações seguidas da difusão química.

A escolha deste modelo para o estudo do comportamento dinâmico do digestor é porque o mesmo foi desenvolvido para digestores em batelada (batch) e polpa de *Eucalyptus* e pelo fato de apresentar todos os parâmetros necessários para sua solução. O modelo apresenta as equações de transferência de massa e reações cinéticas intrínsecas baseadas em reações paralelas de lignina, hemicelulose e celulose.

O modelo divide o processo de deslignificação em 3 estágios ou fases. As 3 fases correspondem a 3 períodos consecutivos em que a reação é de Primeira Ordem. As reações de deslignificação são consideradas como reações simultâneas de 3 diferentes tipos de lignina (inicial, principal e residual). Logo, essa nova abordagem apresenta um novo ponto de vista para a *Teoria das Três Fases de Reação*, uma vez que seus resultados poderão ser interpretados como se cada lignina fosse responsável por uma fase da reação.

Outro fator significativo a ser observado é a transferência de massa, principalmente para o desenvolvimento de taxas de reação global mais taxa de reação intrínseca. A mesma assume uma concentração uniforme do cozimento químico por todo o cavaco.

No modelo, os componentes da madeira estudados são a lignina, a celulose, a hemicelulose e os extrativos. Para a lignina, a expressão cinética é a mesma descrita por Mortha et al. (1992) para polpa de álamo híbrido.

As reações que envolvem a degradação dos carboidratos são complexas, porém não abrange o íon hidróxido sulfeto. Logo, as reações dos carboidratos são as mesmas no processo Kraft e Soda. No modelo, foram utilizadas duas equações para os carboidratos considerando-se a possibilidade de dois compostos ou duas reações diferentes.

No modelo de Mirams e Nguyen (1994), foram tomadas algumas condições de contorno dentre elas temos:

- O gradiente de concentração no centro do cavaco é igual a zero;
- Concentração nas extremidades do cavaco é igual à concentração no seio do licor;
- Condições iniciais dos componentes hidróxido e hidrogeno sulfeto são as concentrações iniciais no licor branco;
- Concentração de hidróxido e de hidrogeno sulfeto no seio do licor branco é proveniente do balanço de massa no mesmo.

### 3.4.1 Equações do modelo

- **Equações Lignina Tipo 1 e 2:**

$$\frac{dL_1}{dt} = k_{L_1} \exp\left(-\frac{E_{L_1}}{RT}\right) [OH]^a [HS]^b L_1 \quad (3.10)$$

$$\frac{dL_2}{dt} = k_{L_2} \exp\left(-\frac{E_{L_2}}{RT}\right) [OH]^a [HS]^b L_2 \quad (3.11)$$

- **Equações Hemicelulose Tipo 1 e 2:**

$$\frac{dH_1}{dt} = k_{H_1} \exp\left(-\frac{E_{H_1}}{RT}\right) [OH]^a H_1 \quad (3.12)$$

$$\frac{dH_2}{dt} = k_{H_2} \exp\left(-\frac{E_{H_2}}{RT}\right) [OH]^a H_2 \quad (3.13)$$

- **Equações Celulose Tipo 1 e 2:**

$$\frac{dC_1}{dt} = k_{C_1} \exp\left(-\frac{E_{C_1}}{RT}\right) [OH]^a C_1 \quad (3.14)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_{C_2} \exp\left(\frac{E_{C_2}}{RT}\right) [OH]^a C_2 \quad (3.15)$$

- **Equações Extrativos:**

$$\frac{dE}{dt} = -0.6E \quad (3.16)$$

- **Equação Concentração de Álcali no Líquido:**

$$\frac{\partial OH}{\partial t} = \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial OH}{\partial x} \right) + \frac{\rho}{0.1\varepsilon} \left[ 3.2 \times 10^{-3} \frac{dL}{dt} + 6.1 \times 10^{-3} \left( \frac{dH}{dt} + \frac{dC}{dt} \right) + 7.0 \times 10^{-3} \frac{dE}{dt} \right] \quad (3.17)$$

- **Equação da Concentração do Íon Sulfeto no Líquido:**

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial HS}{\partial x} \right) \quad (3.18)$$

- **Difusividade:**

$$D = 60 \times 10^{-4} \sqrt{T} \exp\left(\frac{-22.3 \times 10^3}{RT}\right) \times (1.24 \times 10^{-2} - 1.12 \times 10^{-4} \times [L+H+C+E]) \quad (3.19)$$

- **Condições de Contorno:**

$$\frac{\partial OH}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial HS}{\partial x} = 0 \qquad x = 0 \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{D}{X^2} \frac{\varepsilon}{\rho(l_w - \varepsilon / \rho)} \left( \frac{\partial OH}{\partial x} \right) \qquad x = 1 \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{D}{X^2} \frac{\varepsilon}{\rho(l_w - \varepsilon / \rho)} \left( \frac{\partial HS}{\partial x} \right) \qquad x = 1 \quad (3.23)$$

Onde:

$E_a$	Energia de ativação, kJ/mol;
E	Extrativos, % madeira seca;
[HS]	Concentração de HS <sup>-</sup> no início da fase, mol/L;
[OH <sup>-</sup> ]	Álcali efetivo no início da fase intermediária, mol/L;
R	Constante dos gases, 8.314 J/molK;
T	Temperatura, K;
t	tempo, min;
x	Distância do centro do cavaco, adimensional;
X	Espessura, m;
k	Constante cinética, adimensional;
lw	razão licor/madeira, dm <sup>3</sup> /kg;

Subscrito:

L1	Lignina tipo 1;
L2	Lignina tipo 2;
H1	Hemicelulose tipo 1;
H2	Hemicelulose tipo 2;
C1	Celulose tipo 1;
C2	Celulose tipo 2;

Sobrescrito:

a, b	Ordem cinética da reação;
------	---------------------------

Letras Gregas:

$\epsilon$	Porosidade;
$\rho$	Densidade da madeira, kg/dm <sup>3</sup> .

### 3.5 Modelo Desenvolvido por Vanchinathan e Krishnagopalan (1995)

O digestor é o principal equipamento no processo de polpação química. O vaso de pressão exige um controle rigoroso para a produção da polpa celulósica com alta qualidade na uniformidade a custo mínimo. Este modelo foi desenvolvido para trabalhar com digestores batch, e em tempo real, o qual é alimentado com dados de análises do licor de cozimento ( $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ ) a partir da cromatografia iônica, condutividade e absorvância UV. O modelo assume que todo o sulfeto está na forma  $\text{HS}^-$ , as reações são irreversíveis e é possível estimar as concentrações de  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ .

Para o estudo, a deslignificação alcalina foi dividida em três fases: a inicial, principal e residual. É suposto que o licor está em equilíbrio com os cavacos. Na fase inicial, ocorre rápida deslignificação, significativa degradação de carboidratos e alto consumo de álcali. Também ocorre a quebra das ligações  $\alpha$  e  $\beta$ -aryl ether e essa fase depende apenas da difusão e não dos reagentes químicos. A fase principal é onde ocorre a maior remoção de lignina, é considerada uma reação de primeira ordem e segue a Lei da Potência. A fase residual tem a taxa de deslignificação menor que a principal, sendo desprezada no modelo. Neste estudo, são consideradas somente as fases inicial e principal.

#### 3.5.1 Equações do modelo

- **Equações Lignina:**

*Lignina Inicial*

$$\frac{dL_i}{dt} = 40(T)^{1/2} (e)^{-4807/RT} (L) \quad (3.24)$$

*Lignina Principal*

$$\frac{dL_p}{dt} = 7.49 \times 10^{13} (e)^{-29863/RT} [\text{OH}^-]^{0.5} [\text{HS}^-]^{0.6} (L) \quad (3.26)$$

Onde:

R            Constante dos gases;

T            Temperatura, K;

$L_i$  e  $L_p$     Lignina inicial e principal, % na madeira;

$[OH^-]$       Álcali efetivo no início da fase intermediária, mol/L;

$[HS^-]$       Concentração de  $HS^-$  no início da fase, mol/L;

### 3.6 Modelo Desenvolvido por Jian Li et al (2000)

O modelo desenvolvido por Jian Li et al. (2000), também conhecido como Modelo Modificado do Fator – G, incorpora as mudanças da temperatura e do  $[\text{OH}^-]$  nos cavacos de madeira durante o processo de cozimento. O modelo tem como objetivo o cálculo dos termos cinéticos das reações das equações de transferência de massa através da modelagem computacional. Para isso, o método requer o conhecimento da variação de  $[\text{OH}^-]$  através da espessura do cavaco de madeira durante o cozimento. O modelo é validado experimentalmente medindo-se os perfis da viscosidade sobre a direção da espessura dos cavacos de madeira. A cinética da degradação do carboidrato durante a polpação Kraft mostrou a influência da temperatura e da concentração do íon hidróxido. Isto porque, a transferência de calor dentro da madeira é muito mais rápida que a difusão da transferência de massa do cozimento químico. Por causa disto, o método desenvolvido por Kubes et al. (1983), que prevê somente o efeito da temperatura e o tempo da degradação do carboidrato, não pode ser utilizado diretamente para prever o efeito da não uniformidade do  $[\text{OH}^-]$  dentro dos cavacos. Segundo Christensen et al. (1983), carboidratos são polissacarídeos formados pela celulose e pela hemicelulose.

A degradação de carboidratos na polpação Kraft pode reduzir a força da fibra da polpa além de conduzir a uma dissolução mais elevada do carboidrato, a um menor rendimento. As taxas de reação de degradação da lignina e de degradação de carboidratos são afetadas de forma diferente pela temperatura. Baixando-se a temperatura ocorrerá maior diminuição da degradação dos carboidratos do que degradação da lignina. Portanto, a diminuição da temperatura minimizará a degradação dos carboidratos. A extensão da degradação é normalmente descrita em termos de comprimento médio de celulose ou grau de polimerização (DP), que é determinado a partir da medição da viscosidade da celulose numa solução cuprietilenodiamina. Na teoria, quanto maior o grau de polimerização, maior será a resistência da fibra. A correlação do comprimento da fibra com a celulose DP não é um relacionamento linear.

A distribuição não uniforme da viscosidade, resultado da degradação não uniforme de carboidrato, é mais importante para as polpas de deslignificação por oxigênio (processo de pré-branqueamento com oxigênio, tem como premissa a continuidade da remoção de lignina iniciada no processo de cozimento, sem reduzir as propriedades de viscosidade e

resistência da polpa) no qual o oxigênio tem viscosidade mais perto do ponto crítico com alto número Kappa. Assim, podendo reduzir a viscosidade da polpa para 70%.

O modelo apresenta uma deslignificação alcalina dividida em três fases: a inicial (*lignina na madeira >22%*), principal (*2% < lignina na madeira < 22%*) e a residual (*lignina na madeira <2%*). Os carboidratos (celulose e hemicelulose) apresentaram duas fases cada, ou seja, celulose inicial (*celulose na madeira >38.8%*) e celulose principal (*celulose na madeira <38.8%*); hemicelulose inicial (*hemicelulose na madeira >11.5%*) e hemicelulose principal (*hemicelulose na madeira <11.5%*).

### 3.6.1 Equações do modelo

- **Equações Lignina:**

*Lignina Inicial (lignina na madeira >22%)*

$$-\frac{dL}{dt} = 36.2T^{0.5} \exp\left(\frac{-4807.69}{T}\right)L \quad (3.28)$$

*Lignina Principal (2% < lignina na madeira < 22%)*

$$-\frac{dL}{dt} = \left[ \exp\left(35.19 - \frac{17200}{T}\right)[OH^-] + \exp\left(29.33 - \frac{14400}{T}\right)[OH^-]^{0.5}[S]^{0.4} \right]L \quad (3.29)$$

*Lignina Residual (lignina na madeira <2%)*

$$-\frac{dL}{dt} = \exp\left(19.64 - \frac{10804}{T}\right)[OH^-]^{0.7}L \quad (3.30)$$

- **Reações Celulose:**

*Celulose Inicial (celulose na madeira >38.8%)*

$$-\frac{dC}{dt} = \exp\left(4.50 - \frac{4209.8}{t}\right)[OH^-]^{1.5}(C-32)^{1.5} \quad (3.31)$$

*Celulose Principal (celulose na madeira <38.8%)*

$$-\frac{dC}{dt} = \exp\left(36.08 - \frac{18014.9}{T}\right)[OH^-]^{1.5}(C-32) \quad (3.32)$$

• **Reações de Hemicelulose:**

*Hemicelulose Inicial (hemicelulose na madeira >11.5%)*

$$-\frac{dH}{dt} = \exp\left(6.02 - \frac{4209.8}{T}\right) [OH^-]^{1.5} (H-5)^{1.5} \quad (3.33)$$

*Hemicelulose Principal (hemicelulose na madeira <11.5%)*

$$-\frac{dH}{dt} = \exp\left(21.42 - \frac{11186.0}{T}\right) [OH^-] (H-5) \quad (3.34)$$

• **Equação concentração de Álcali:**

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \left[0.0032 \frac{dL}{dt} + 0.0061 \left(\frac{dC}{dt} + \frac{dH}{dt}\right)\right] \frac{1}{V_i} \quad (3.35)$$

• **Coefficiente de Difusividade para Álcali e Sulfeto:**

$$D = D_{b,298} \frac{\mu_{w,298}}{\mu_{licor}} \frac{T}{298} ECCSA_r \quad (3.36)$$

Onde:

$$\mu_{licor} = \exp\left(\left(10.63S^3 + 1.302S^2 + 1\right) \ln(\mu_w) + 27.31S^3 + 4.108S\right) \quad (3.37)$$

$$\mu_w = \frac{100}{2.26 \left( (T-285.5) + \left\{ (T-285.5)^2 + 9854 \right\}^{0.5} \right) - 142.2} \quad (3.38)$$

Para  $0.65 < Y < 1$

$$ECCSA_r = -0.6056Y + 0.7620$$

Para  $Y < 0.65$

$$ECCSA_r = 0.5633Y^2 - 1.338Y + 1$$

Estudos sobre a difusão de solutos em madeira saturada mostram que a difusão é controlada pela área total da seção transversal de todos os capilares, ou seja, a área dos caminhos disponíveis para a difusão, denominada área capilar efetiva da seção transversal (ECCSA – “Effective Capillary Cross-Section Area”).

Onde:

$D_{b,298}$  = Coeficiente de difusão a T = 298K na solução principal

$D_{b,298} = 2.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$       álcali

$D_{b,298} = 1.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$       sulfeto

Onde:

L	Quantidade de lignina na madeira, %;
[OH <sup>-</sup> ]	Concentração de HS <sup>-</sup> no início da fase, mol/L;
S	Concentração de Sulfeto, mol/L;
S	Fração de sólidos, adimensional;
Y	Rendimento, adimensional;
T	Temperatura, °C;
H	Hemicelulose, %;
C	Celulose, %;
t	tempo, min;
D	Coeficiente de difusão, cm <sup>2</sup> /s;
$D_{b,298}$	Coeficiente de difusão a 298K, cm <sup>2</sup> /s;
$ECCSA_r$	Seção capilar transversal efetiva na direção radial, adimensional;

Letras Gregas:

$\mu_{\text{Licor}}$	Viscosidade do licor, cp;
$\mu_w$	Viscosidade da água, cp.

### 3.7 Discussão Sobre os Modelos

A apresentação dos modelos teve como finalidade expor a complexidade dos fenômenos que ocorrem num digestor batelada, onde os cinco modelos são específicos para situações diversas.

Outro ponto de destaque nas indústrias está relacionado à importância da prevenção da reprecipitação da lignina (que ocorre com a queda do pH no fundo do digestor) que é de difícil remoção no branqueamento, o que acarretaria num aumento do custo de produção. As indústrias revelaram grande interesse em programas capazes de correlacionar as propriedades da celulose com as condições de operação. Porém, não há modelos determinísticos desenvolvidos para a predição da maioria das propriedades da polpa.

O modelo de Vroom (1957) foi o primeiro modelo matemático a ter sucesso na comunidade papeleira e ainda hoje é utilizado devido a sua simplicidade. Neste modelo, o “Fator H” (variável que relaciona a temperatura e o tempo de cozimento) é frequentemente utilizado como variável de controle. O conceito de “Fator H” pode ser aplicado somente para madeiras de mesmo tipo e condições semelhantes. Entretanto segundo Mirams e Nguyen (1994), o modelo tanto não apresenta transferência de massa quanto às variações das concentrações químicas (reações de carboidratos) durante o processo.

Jiménez e Gustafson (1989) propuseram um modelo mais complexo que o de Vroom (1957). O mesmo prediz os efeitos inadequados da difusão nas propriedades de polpação, entretanto não prediz as conseqüências da penetração incompleta e as propriedades finais da polpa, sendo que a taxa do licor de penetração é infinita. Caso fosse adicionada a modelagem da impregnação incompleta ocorreria aumento da complexidade do modelo o que ocasionaria num maior tempo computacional, tornando o programa mais lento.

O modelo de Mirams e Nguyen (1994), foi utilizado para prever os efeitos da temperatura de cozimento, concentrações químicas e a cinética dos cavacos durante o processo de deslignificação. É um modelo mais simples que não exige tantos parâmetros de entrada sendo de computação mais rápida, o que resultou na escolha do mesmo para o desenvolvimento do simulador. Este modelo fornece ao usuário resultados muito próximos ao que realmente são encontrados nas fábricas de celulose e papel. Não foi possível a

reprodução dos demais modelos, pois as vezes ou não se tinham todas as equações disponíveis ou não eram fornecidos parâmetros suficientes.

Vanchinathan e Krishnagopalan (1995) é um modelo desenvolvido para ser utilizado em tempo real baseando-se nos dados do licor de cozimento. Entretanto, este é alimentado com dados de testes de absorvância UV, cromatografia e condutividade, os quais não são realizados on-line. Isso torna o modelo inviável por fornecer dados periódicos, pois é interessante que para a indústria os dados de alimentação sejam variáveis palpáveis, ou seja, aqueles medidos rotineiramente.

O modelo desenvolvido por Jian Li et al. (2000), incorpora mudanças da temperatura e do íon hidroxila nos cavacos de madeira durante o processo de cozimento, utilizando assim as equações de balanço de massa e os termos cinéticos das reações. O propósito da cinética da degradação do carboidrato apresentar certa influência da temperatura e da concentração do íon hidróxido se deve ao fato de que a transferência de calor dentro da madeira é mais rápida que a difusão da transferência de massa do cozimento químico. O modelo também segue o mesmo tipo de abordagem cinética que o modelo de Mirams e Nguyen (1994). Só que há necessidade de certos parâmetros do modelo que não são fornecidos pelos autores, dificultando a sua solução.

### **3.8 Conclusão**

Neste capítulo, estão apresentadas as revisões dos principais trabalhos encontrados na literatura, inclusive o modelo utilizado na construção do simulador, além da discussão sobre os mesmos. Como já citado anteriormente, os demais modelos não foram reproduzidos, pois não apresentavam dados suficientes para sua construção. No próximo capítulo, estão apresentados os resultados obtidos para o comportamento dinâmico do digestor utilizando o Modelo de Mirams e Nguyen (1994).

## Capítulo 4

### Estudo do Comportamento Dinâmico do Reator

#### 4.1 Introdução

Este Capítulo 4 apresenta um estudo do comportamento dinâmico do digestor Batelada adaptado ao cavaco de *Eucaliptus*, madeira utilizada no Brasil para obtenção de celulose, identificando as variáveis de entrada que têm maior influência sobre as condições de operação do digestor. São apresentadas as discussões dos resultados obtidos a partir de diversas simulações, comparando os resultados obtidos com os encontrados da literatura e fornecidos por indústrias de celulose brasileiras. Também é apresentada toda a sistemática utilizada na construção do programa.

## 4.2 Modelagem Dinâmica do Digestor Batelada

Como citado anteriormente no Capítulo 3, a escolha do modelo de Mirams e Nguyen (1994) para o estudo do comportamento dinâmico do digestor se deve ao fato do mesmo ser específico para digestores em batelada (batch) e polpa de *Eucaliptus*. Para a sua solução, o modelo inclui transferência de massa e reações cinéticas intrínsecas baseadas em reações paralelas de lignina, celulose e hemicelulose. Este também divide o processo de deslignificação em 3 estágios ou fases, sendo que as 3 fases correspondem a 3 diferentes tipos de lignina (inicial, principal e residual) sendo que a mais reativa reage mais rapidamente (*Teoria das Três Fases de Reação*).

Abaixo estão descritas algumas considerações para a simplificação do modelo:

- os cavacos são tratados como folha plana, sendo a espessura a única dimensão importante;
- os cavacos são totalmente impregnados com licor antes do início do período de aquecimento;
- transferências de calor para/e nos cavacos são instantâneas e o calor de reação é desprezível;
- resistência à transferência de massa entre o seio do líquido e o cavaco é desprezível, só é válida quando há grande circulação de licor em torno dos cavacos, o que não ocorre em digestores comerciais;
- as reações são irreversíveis e as reações dos produtos não interferem nas reações da polpa;
- todo o sulfeto está presente como íon de hidróxido de sulfeto ( $\text{HS}^-$ ) e o sulfeto não é consumido pela reação;
- a concentração de íons hidroxila é igual ao álcali efetivo, que é a soma de hidróxido de sódio e meio sulfeto de sódio ( $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$ );
- as taxas de difusão para o  $\text{HS}^-$  e  $\text{OH}^-$  são iguais;
- as reações de balanço de massa são apresentadas para 3 tipos de lignina, 2 tipos de hemicelulose, 2 tipos de celulose e extrativos.

A solução do modelo foi baseada no Método das Linhas, a qual faz uso da técnica numérica da colocação ortogonal e a integração temporal através do programa LSODE. Desta forma, foi possível obter o comportamento dinâmico do reator conforme o esperado pelo dado de literatura e indústria (Vasco de Toledo, 1999). No apêndice B, temos a definição da técnica da colocação ortogonal ao modelo de Mirams e Nguyen (1994).

### 4.2.1 Equações do Modelo

A finalidade do desenvolvimento deste modelo matemático é futuramente a obtenção de um simulador para utilização em tempo real, em fábricas de celulose. Para tanto, foram utilizados alguns dados das fábricas (*LWARCEL* e *ARACRUZ*), como referência para a definição de políticas operacionais. Como já citado anteriormente, as equações do modelo fenomenológico constituem um sistema de equações diferenciais parciais/ordinárias que foram solucionadas através da discretização da variável espacial por colocação ortogonal e a integração pelo algoritmo LSODE composto.

Analisando a equação da concentração de álcali no líquido (4.10) observamos que a mesma possui dois termos, o primeiro relaciona o álcali com a espessura e o segundo apresenta a razão da densidade pela espessura multiplicada pelo somatório da lignina, hemicelulose, celulose e extrativo pelo tempo. A equação 4.1 para a sulfidez apresenta semelhante estrutura à da equação 4.10, logo a mesma foi acrescida do segundo termo para tentar melhor apresentar o consumo de enxofre. Contudo, a adição deste novo termo não apresentou melhora significativa no comportamento da sulfidez, o que levou a deixar a equação na forma original como encontrada no modelo de Mirams e Nguyen (1994) e apresentada pela equação 4.2.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{X^2} \left( \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial x} + D \frac{\partial S^2}{\partial x^2} \right) + \frac{\rho}{0.1\varepsilon} \left( 3.2 \times 10^{-3} \frac{dL}{dt} \right) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial S}{\partial x} \right) \quad (4.2)$$

A seguir são apresentadas às equações utilizadas no modelo determinístico e a nomenclatura encontra-se descrita no Capítulo 3:

• **Equações Lignina Tipo 1 e 2:**

$$\frac{dL_1}{dt} = -1.99 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-120 \times 10^3}{RT}\right) [OH]^a [HS]^{0.6} L_1 \quad (4.3)$$

$$\frac{dL_2}{dt} = -6.11 \times 10^{17} \exp\left(\frac{-155 \times 10^3}{RT}\right) [OH]^a [HS]^{0.6} L_2 \quad (4.4)$$

• **Equações Hemicelulose Tipo 1 e 2:**

$$\frac{dH_1}{dt} = -2.29 \times 10^9 \exp\left(\frac{-80 \times 10^3}{RT}\right) [OH]^a H_1 \quad (4.5)$$

$$\frac{dH_2}{dt} = -2.00 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-120 \times 10^3}{RT}\right) [OH]^a H_2 \quad (4.6)$$

• **Equações Celulose Tipo 1 e 2:**

$$\frac{dC_1}{dt} = -937 \exp\left(\frac{-31 \times 10^3}{RT}\right) [OH]^a C_1 \quad (4.7)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -4.35 \times 10^5 \exp\left(\frac{-72 \times 10^3}{RT}\right) [OH]^a C_2 \quad (4.8)$$

• **Equações Extrativos:**

$$\frac{dE}{dt} = -0.6E \quad (4.9)$$

• **Equação Concentração de Álcali no Líquido:**

$$\frac{\partial OH}{\partial t} = \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial OH}{\partial x} \right) + \frac{\rho}{0.1\varepsilon} \left[ 3.2 \times 10^{-3} \frac{dL}{dt} + 6.1 \times 10^{-3} \left( \frac{dH}{dt} + \frac{dC}{dt} \right) + 7.0 \times 10^{-3} \frac{dE}{dt} \right] \quad (4.10)$$

• **Equação da Concentração do Íon Sulfeto no Líquido:**

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial S}{\partial x} \right) \quad (4.11)$$

• **Difusividade:**

$$D=60 \times 10^{-4} \sqrt{T} \exp\left(\frac{-223 \times 10^3}{RT}\right) \times (1,24 \times 10^{-2} - 1,12 \times 10^{-4} \times [L+H+C+E]) \quad (4.12)$$

• **Condições de Contorno:**

$$\frac{\partial OH}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial HS}{\partial x} = 0 \quad x = 0 \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{D}{X^2} \frac{\varepsilon}{\rho(l_w - \varepsilon/\rho)} \left( \frac{\partial OH}{\partial x} \right) \quad x = 1 \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{D}{X^2} \frac{\varepsilon}{\rho(l_w - \varepsilon/\rho)} \left( \frac{\partial HS}{\partial x} \right) \quad x = 1 \quad (4.15)$$

## 4.2.2 Fluxograma para Resolução do Modelo Desenvolvido

Na figura 4.1, é apresentado o fluxograma do modelo desenvolvido para o digestor em batelada e polpa de eucalipto que considera a difusão nos poros da madeira. O programa necessita de baixo tempo computacional para a sua execução, o que viabiliza futuros estudos de controle e otimização em tempo real.

Onde:

CT	Espessura do cavaco, mm;
dens	Densidade, kg/dm <sup>3</sup> ;
poro	Porosidade;
VLW	Razão licor/madeira, L/kg;
Tfo	Temperatura inicial, °C;
tfinal	Tempo cozimento final, min;
tamostra	Tempo amostragem, min;
tcozimento	Tempo cozimento, min.

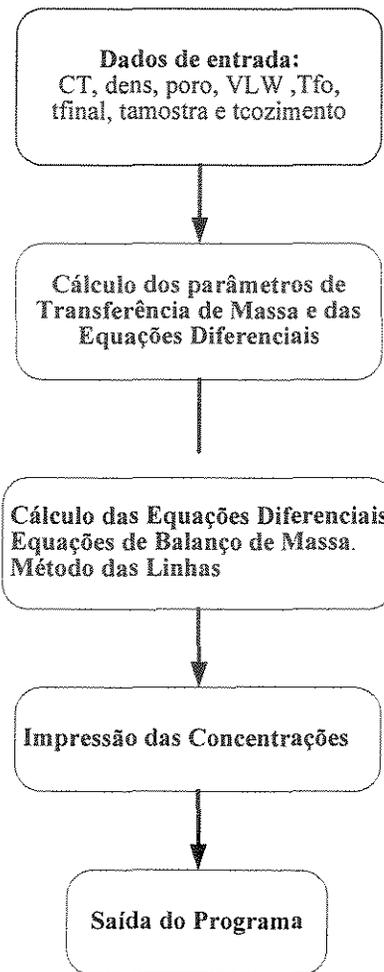


Figura 4.1: Fluxograma do Modelo Determinístico

### 4.2.3 Variáveis do Processo Relacionadas ao Cozimento

A qualidade do produto final, celulose ou papel, depende da qualidade da madeira e das condições do processo de fabricação. Por suas características químicas e anatômicas, a celulose de eucalipto tem sido muito utilizada na fabricação de papéis de escrita, impressão e absorventes. A qualidade da madeira resulta de aspectos silviculturais e da combinação de características físicas, anatômicas e químicas (Shimoyama e Barrichelo, 1991).

Como já citado no Capítulo 2, a madeira é constituída de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e de uma pequena fração de inorgânicos, distribuídos nas diversas

camadas que compõem a fibra. No processo de polpação química, a lignina é dissolvida para liberar o material fibroso constituído basicamente de holocelulose. Na Tabela 4.1 abaixo, são apresentadas as composições da madeira utilizada no trabalho.

Tabela 4.1: Composição da madeira

Componentes	% em madeira seca
Lignina	26.0
Hemicelulose	15.4
Celulose	46.8
Extrativos	11.8

Para a resolução deste modelo, assumem-se três tipos de lignina (inicial, principal e residual) nas seguintes proporções: 25%, 73.8% e 1.2%. A taxa de reação para a terceira lignina é zero, logo as proporções tornam-se 25% lignina tipo 1 e 75% lignina tipo 2. Para a hemicelulose, a proporção é de 36 e 64% e para a celulose é de 17 e 83%.

Para a lignina, o *estágio inicial (Holding time)* é a etapa rápida com baixa solubilização da lignina (20 - 25%). Os carboidratos são dissolvidos e cerca da metade do álcali efetivo é consumido em reações de neutralização. Esse estágio depende da madeira e do teor de umidade. No *estágio principal (Bulk)*, ocorre a maior parte da remoção da lignina, ligeira diminuição nos carboidratos e na concentração do licor. Inicia-se na faixa de temperatura de 140<sup>0</sup>C a 170<sup>0</sup>C. No *estágio de deslignificação residual*, ocorre grande decréscimo nos carboidratos, alto consumo de álcali e baixa deslignificação, o que não é desejável. É uma etapa lenta, pouco seletiva e ocorre a diminuição da viscosidade.

Feita às considerações anteriores, pode-se partir para o estudo do comportamento dinâmico do digestor, definindo-se primeiramente as variáveis de entrada relevantes do processo. Na Tabela 4.2 abaixo são citadas as variáveis de e é apresentada uma breve explicação sobre a importância de se estudar o impacto das mesmas no comportamento dinâmico do digestor.

Tabela 4.2: Variáveis de entrada do digestor

Espessura (CT)	3 mm
Densidade da madeira (dens)	0.60 kg/dm <sup>3</sup>
Porosidade da madeira (poro)	0.59
Concentração Álcali efetivo (CAleitura)	31.0 g/l de Na <sub>2</sub> O => 39.99 g/l de NaOH
Concentração Sulfidez (CSleitura)	26%
Razão Licor/Madeira (VLW)	4.0 l/kg
Temperatura (Tfo)	(80+t) <sup>o</sup> C para 0 < t < 90 min 170 <sup>o</sup> C para t > 90 min

A rápida penetração do licor depende da dimensão dos cavacos, das diferenças morfológicas da madeira, da densidade e da umidade da mesma. O comprimento do cavaco pode ser dividido em 4 classes: *Overs* (que são aqueles cavacos com comprimento ou espessura mais elevados, espessura maior que 10 mm), *Aceites* (cavacos que possuem dimensões ideais para polpação, de 8 a 10 mm), *Palitos* (cavacos que passam através de uma peneira de furos iguais a 7 mm) e *Finos* (cavacos de pequeno tamanho que passam em uma peneira de furos iguais a 3 mm), (Apostila Tecnologia de Celulose – CETCEP, 2002).

Um estudo do conjunto de características da “árvore industrial” mostrou que a densidade básica, juntamente com o crescimento volumétrico e o rendimento do processo de polpação apresenta impacto significativo na capacidade e custo de produção (Fonseca et al., 1996). Este estudo mostrou ainda que a densidade exerce influência na qualidade da polpa. Assim, quanto maior for a densidade básica, maior será o peso de celulose por carga de madeira e menor será o custo variável da produção de celulose. Madeiras mais densas normalmente requerem cozimentos mais drásticos, em termos de temperatura e carga de álcali, com redução de rendimento, sendo que o custo benefício é atrativo tendo em vista a maior produtividade do processo.

Carga de álcali é a quantidade de químicos NaOH e Na<sub>2</sub>S proporcional à quantidade de madeira sendo que a taxa de adição varia de fábrica para fábrica. Usualmente, esta taxa é expressa como porcentagem de álcali ativo (AA) ou porcentagem de álcali efetivo (AE) em relação à madeira, onde (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002):

$$AA = \frac{\text{ton. álcali ativo}}{\text{ton. madeira seca}} \quad \text{ou} \quad \frac{\text{ton. (NaOH + Na}_2\text{S)}}{\text{ton. madeira seca}}$$

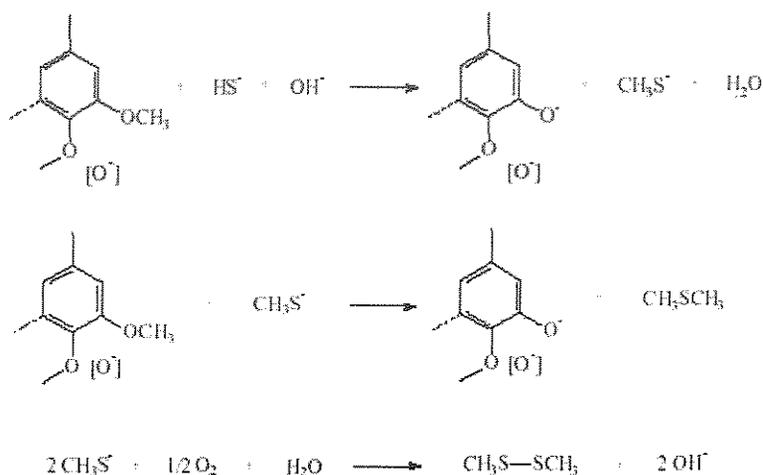
$$AE = \frac{\text{ton. álcali efetivo}}{\text{ton. madeira seca}} \quad \text{ou} \quad \frac{\text{ton. (NaOH + 1/2 Na}_2\text{S)}}{\text{ton. madeira seca}}$$

O álcali ativo no processo soda inclui somente o NaOH, expresso como g/L de Na<sub>2</sub>O. A quantidade de AA aplicada no cozimento varia dependendo da espécie de madeira utilizada e o grau de deslignificação, geralmente, varia de 13 a 25%. O álcali efetivo também é expresso em g/L de Na<sub>2</sub>O ou NaOH. No processo a sulfato, o álcali total é dado por: NaOH + Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O mesmo pode ser expresso em Na<sub>2</sub>O, porém algumas fábricas expressam em Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaOH (Apostila Tecnologia de Celulose – CETCEP, 2002). É conveniente lembrar que na literatura não existe consenso sobre qual das duas formas seria preferível (AA ou AE). A importância de se determinar a carga de álcali é que a mesma deve ser determinada a fim de prover a quantidade de reagentes necessária para que se atinja o ponto de desfibramento.

Porosidade é a propriedade do papel que permite a travessia do ar, proveniente da diferença de pressão existente entre suas faces isoladas uma da outra. É medida pelo tempo que um certo volume de ar atravessa uma superfície determinada do papel, em condições específicas de diferença de pressão. Depende principalmente do grau de refinação da massa, densidade e distribuição da folha (Apostila Tecnologia de Celulose – CETCEP, 2002). A variação da porosidade relacionada aos constituintes da madeira não será analisada, pois não há informações sobre sua importância na literatura.

Sulfidez é a porcentagem de Na<sub>2</sub>S no álcali ativo expressos em g/L de Na<sub>2</sub>O ou NaOH. O aumento da sulfidez até aproximadamente 30% aumenta a seletividade da reação, produzindo uma pasta com menor teor de lignina para o mesmo rendimento. Entretanto, esse fato pode aumentar o nível de odor e compostos de enxofre (TRS) nos efluentes da fábrica, o que não é desejável. Os compostos de enxofre são formados pela reação entre íons hidrossulfeto e os grupos metoxílicos da lignina. Devido ao caráter fortemente nucleofílico, os íons hidrossulfeto clivam os grupos metoxílicos da lignina formando a metilmercaptana (CH<sub>3</sub>SH) e a estrutura catecol. A seguir, é apresentado o esquema de clivagem dos grupos metoxílicos da lignina, Figura 4.2.

Os íons  $\text{CH}_3\text{S}^-$  podem, subsequentemente, clivar o grupo metoxílico para formar o dimetilsulfeto,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , ou podem ser oxidados e formar o dimetildissulfeto,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ . Os íons hidroxilas, sendo nucleofílicos mais fracos, reagem com os grupos metoxílicos a uma extensão negligenciável (Colodette et al., 2001). Um estudo feito no passado sobre técnicas de deslocamento em digestores batch Kraft mostrou que o hidrossulfeto no licor negro recirculado determina grandemente o grau de deslignificação e a seletividade, visto que a sulfidez no licor negro para pré-tratamento é importante por influenciar as qualidades da polpa no seu todo, comparativamente ao licor branco (Ban et al., 2003).



**Figura 4.2: Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidrossulfeto e metilmercaptato**

A importância do sulfeto ( $\text{NaS}^-$ ) é que o mesmo facilita a dissolução da lignina e, portanto, um aumento na sulfidez aumenta a taxa de deslignificação, o rendimento e a qualidade da celulose (Aguiar, 2000). Aumentos da sulfidez, do tempo ou da temperatura de cozimento resultam em aumento na formação de TRS (Total Reduced Sulfur). Além disso, as energias de ativação para formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  são menores que as das reações de deslignificação, o que significa que estes compostos são formados em temperaturas inferiores à de cozimento (Sarkanen et al., 1970). Segundo Chai et al. (2000), utilizando-se baixos níveis de sulfidez foi possível reduzir as concentrações de  $\text{CH}_3\text{SH}$  no licor Kraft. Mudanças no processo de polpação para baixos níveis de sulfidez, com, adição de AQ (Antraquinona), podem constituir uma alternativa para a redução da carga poluente.

No entanto, são raras as publicações relatando o emprego de aditivos para a redução de emissões atmosféricas. Pode-se dizer que a Sulficidade é a porcentagem encontrada dividindo  $\text{Na}_2\text{S}$ , expresso como  $\text{Na}_2\text{O}$ , pelo álcali, ou seja:  $S(\%) = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}}$ .

A relação entre a massa de madeira e o volume de licor é uma variável associada com a operação de cozimento. A razão licor/madeira pode ser alterada de duas maneiras: na primeira, conserva-se a concentração do licor constante e altera-se a relação licor/madeira; na segunda conserva-se a relação licor/madeira, e altera-se a concentração do licor. Na prática industrial, a razão licor/madeira empregada normalmente é de 3:1 a 4:1, por ser esta quantidade necessária para assegurar a completa impregnação dos cavacos e a disponibilidade de parte do licor para circulação (Lima et al., 1988a, 1988b). Quanto menor a relação licor/madeira menor será o consumo de vapor para manter a temperatura no digestor e maior será a concentração de sólidos no licor preto, diminuindo assim, a carga nos evaporadores.

Em todos os processo de celulose, as variáveis tempo e temperatura de deslignificação são importantes, pois afetam diretamente a remoção de lignina e a qualidade do produto final (Marques et al., 1979). O tempo e a temperatura são variáveis importantes no controle do digestor e são variáveis dependentes, ou seja, quanto maior a temperatura menor o tempo de cozimento. Essa relação entre as variáveis tempo e temperatura é expressa pelo “Fator H”, como já citado no capítulo 3 e reportado pela figura 3.1. Como exemplo, para uma produção estimada de 1400 tsa/dia da Aracruz o tempo de cozimento no digestor é de 90 min e a temperatura ajustada para 165<sup>0</sup>C. Rydholm (1965), afirmou que a temperatura e o tempo de cozimento influenciavam fortemente o grau de deslignificação da celulose. A aceleração do cozimento pela elevação da temperatura foi observada por Hagglund e Hedlund (1932), que relataram que um aumento de 10<sup>0</sup>C na temperatura máxima reduzia o tempo nesta temperatura à metade.

### 4.3 Resultados do Modelo Determinístico

Nesta seção, serão analisadas as influências das variáveis no processo de polpação Kraft. Foram realizados algumas simulações com o objetivo de estudar a influência das variáveis de processo no comportamento dinâmico do digestor. A seguir, serão apresentados os principais resultados obtidos.

#### 4.3.1 Influência da Temperatura *versus* Tempo de Cozimento

##### 4.3.1.1 Variando a Temperatura Inicial e Variando o Tempo de Cozimento

Tempo de cozimento e temperatura são variáveis que estão relacionadas entre si e são importantes no controle do digestor, sendo inversamente manipuladas, ou seja, se a temperatura for aumentada o tempo deve ser diminuído para que se tenha um mesmo resultado, para uma mesma temperatura de alimentação  $T_{fo}$ .

Para as primeiras simulações, foram escolhidas algumas temperaturas não excedendo a temperatura máxima de  $170^{\circ}\text{C}$ , pois acima desta ocorre perda de resistência e rendimento, e a celulose torna-se suscetível à degradação. Abaixo, segue Tabela 4.3 com os dados utilizados para simulação 1.

Tabela 4.3: Dados de entrada para a simulação 1

Densidade	0.6 kg/dm <sup>3</sup>	Tempo cozimento final	180 min
Espessura	3 mm	Tempo cozimento	<i>Varia</i> min
Porosidade	0.59	Tempo amostragem	1 min
Razão Licor/Madeira (VLW)	4/1 l/kg	Concentração Álcali leitura	31.0 g/l Na <sub>2</sub> O de AE
$T_{fo}$	<i>Varia</i> °C	Concentração Sulfeto leitura	26%

Nos digestores Kraft típicos, o processo alcança a pressão máxima de operação em períodos normais de 45 a 90 minutos, até o máximo de 120 minutos, e as temperaturas máximas de aquecimento são mantidas entre  $165^{\circ}\text{C}$  e  $177^{\circ}\text{C}$  e os tempos de cozimento variam de 15-20 até 120-150 minutos (Lima et al., 1988a, 1988b). Longos tempos de cozimento, com temperaturas reduzidas são utilizados na preparação de polpas finas, destinadas a posterior branqueamento. Temperaturas mais elevadas, com tempos de cozimento proporcionalmente mais curtos, são empregadas para polpas médias. Cada

instalação obedece ao seu próprio critério quanto à relação tempo-temperatura-pressão de cozimento, que depende das características desejadas da polpa (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002).

Portanto, as temperaturas iniciais ( $T_{fo}$ ) escolhidas para as simulações são:  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$ . No software desenvolvido, a temperatura é transformada de  $^{\circ}\text{C}$  para K, unidade utilizada nas equações de balanço de massa. Como já citado anteriormente, as temperaturas iniciais e finais são dependentes do tempo de cozimento. Logo, abaixo segue Tabela 4.4 que relaciona a temperatura com o tempo de cozimento para a simulação 1, a fim de obter a temperatura final de  $170^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 4.4: Temperatura *versus* tempo de cozimento

Tfo ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo de cozimento (min)
60	110
80	90
100	70
150	20

De acordo com a Tabela 4.3 e com as proporções dos componentes da madeira já citadas anteriormente, as condições iniciais de lignina, hemicelulose, celulose e extrativos são:

- Lignina tipo 1 e tipo 2  
 $L1 = 0.25 \times 0.26$        $L2 = 0.75 \times 0.26$
- Hemicelulose tipo 1 e tipo 2  
 $H1 = 0.36 \times 0.154$        $H2 = 0.36 \times 0.154$
- Celulose tipo 1 e tipo 2  
 $C1 = 0.17 \times 0.468$        $C2 = 0.83 \times 0.468$
- Extrativos  
 $E = 0.118$

A seguir, são apresentados os resultados obtidos na simulação 1 visando determinar qual a melhor temperatura inicial e tempo de cozimento, tendo como referência dados de literatura e industrial.

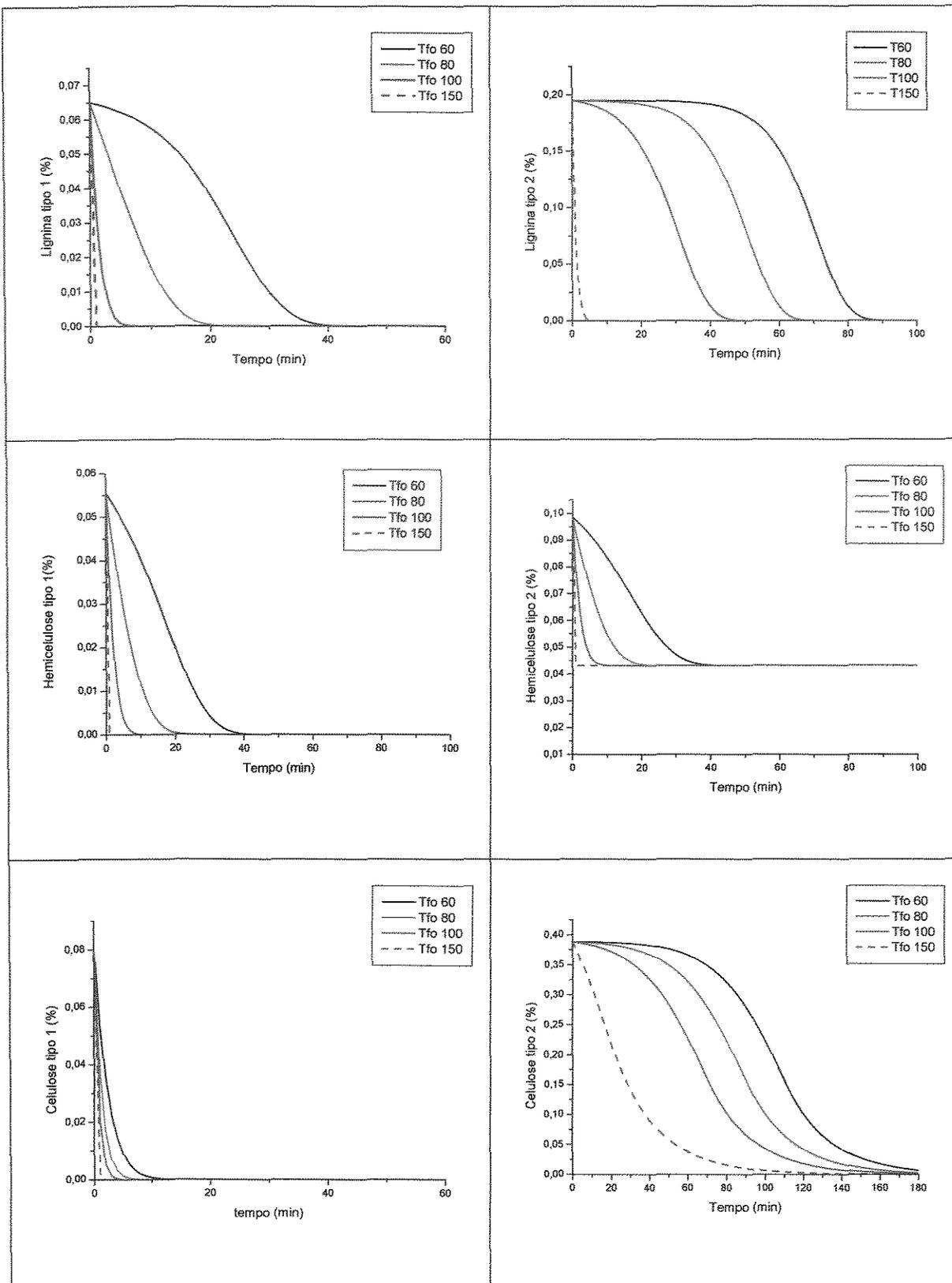


Figura 4.3: Resultados gráficos da simulação 1

A partir dos gráficos apresentados pela Figura 4.3, pode-se concluir que a temperatura inicial que melhor se ajustou ao modelo é a de  $T_{fo} = 80^{\circ}\text{C}$  com um tempo de cozimento de 90 min. Esses dados de entrada se baseiam nos trabalhos de Gustafson et al. (1983), Jiménez et al. (1989), Li et al. (2000), Mirams e Nguyen (1994) e Saltin et al. (1992). Temperaturas muito baixas ( $T_{fo} = 60^{\circ}\text{C}$ ) prolongam o tempo de cozimento e podem danificar a polpa. O inverso também pode ocorrer, ou seja, para  $T_{fo}$  acima de  $80^{\circ}\text{C}$  o tempo de cozimento é bem menor o que prejudica a impregnação do licor no cavaco.

Na literatura, o comportamento qualitativo da lignina e álcali efetivo é apresentado pelo gráfico a seguir, juntamente com o comportamento da temperatura ao longo do digestor.

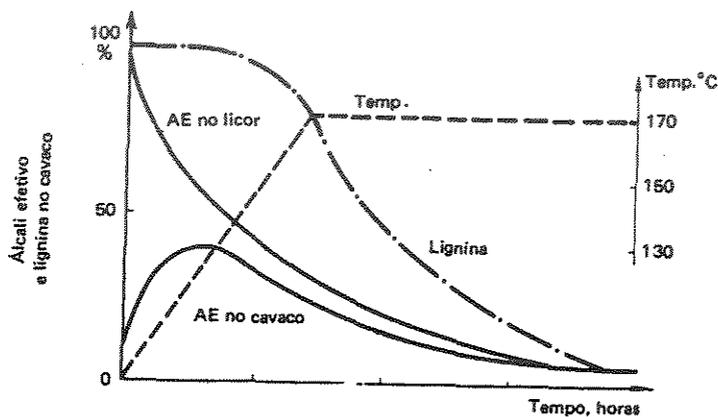


Figura 4.4: Consumo de álcali e remoção da lignina durante cozimento kraft descontínuo  
(Fonte: SENAI/IPT)

A partir da Figura 4.4 acima, pode-se observar que as curvas de lignina obtidas através das simulações apresentadas na Figura 4.3 possuem semelhante comportamento qualitativo ao encontrado na literatura com  $T_{fo} = 80^{\circ}\text{C}$  e tempo de cozimento de 90 min, como já mencionado.

Dias e Correa (1980) citaram que a temperatura recomendada no processo Kraft é de  $165^{\circ}\text{C}$  a  $170^{\circ}\text{C}$ , sendo que acima de  $170^{\circ}\text{C}$  há degradação da polpa. Logo, os cuidados nas temperaturas mais elevadas devem ser maiores para evitar a reprecipitação de lignina e as perdas no rendimento depurado. A reação de deslignificação só se processa numa velocidade industrialmente interessante em uma certa faixa de temperatura (normalmente de  $160^{\circ}\text{C}$  a  $175^{\circ}\text{C}$ , LWARCEL). Temperaturas abaixo de  $170^{\circ}\text{C}$  aparentemente não causam vantagens no rendimento e acima de  $180^{\circ}\text{C}$  a celulose torna-se suscetível à degradação. Por

esta razão, deve-se utilizar uma temperatura intermediária. Segundo Tran (2002), o cozimento a 165°C produz uma celulose com o rendimento total mais alto, índice de rasgo mais baixo e o índice de tração mais alto. Portanto neste trabalho a temperatura final é conservada a 170°C durante tempo necessário para promover a solubilização da lignina e permitir a separação das fibras. Como a temperatura e o tempo estão diretamente relacionadas, para uma temperatura máxima de 170°C o tempo é de 90 min, isto é explicado pela equação da  $T_{fo}$  da Tabela 4.2.

Ainda observando-se a Figura 4.3, pode-se dizer que as temperaturas acima de  $T_{fo} = 80^{\circ}\text{C}$  apresentaram um rápido consumo dos carboidratos ao longo do tempo. Segundo Robertsen et al. (1991), o aumento da temperatura acelera tanto a taxa de deslignificação quanto à degradação dos carboidratos, o que não é desejável. Este fato é um incentivo a novas pesquisas na área de cozimento que tenham como objetivo a obtenção de um mesmo grau de deslignificação com temperaturas mais baixas, evitando assim, o alto nível de degradação a fim de se obter polpas com melhores propriedades de resistência. O comportamento qualitativo e quantitativo dos gráficos obtidos com as simulações pode ser comparado com os artigos de Mirams e Nugyen (1994), Vanchinathan e Krishnagopalan (1995) e Gustafson et al. (1983).

#### **4.3.1.2 Variando a Temperatura Inicial e Mantendo o Tempo de Cozimento Constante**

A escolha da curva de celulose para sua observação se deve ao fato de que a mesma apresentou melhor visualização do seu esgotamento em função da variação da temperatura inicial do digestor, mantendo-se o tempo de cozimento constante. Logo, para a simulação 02, será somente analisada o comportamento da curva de celulose do tipo 2 quando o tempo de cozimento é mantido constante (180min) e a temperatura inicial de entrada sofre variação ( $T_{fo}$  varia de 60°C a 140°C).

A seguir, pela Figura 4.5, pode-se dizer que, quando a temperatura inicial de entrada do digestor é muito alta ( $T = 140^{\circ}\text{C}$ ), a celulose tipo 2 é rapidamente esgotada. Para a temperatura de 140°C com um tempo de 90 min, ao longo do digestor a mesma atinge uma temperatura final de 230°C. Segundo Neto et al. (2000), na temperatura acima de 170°C

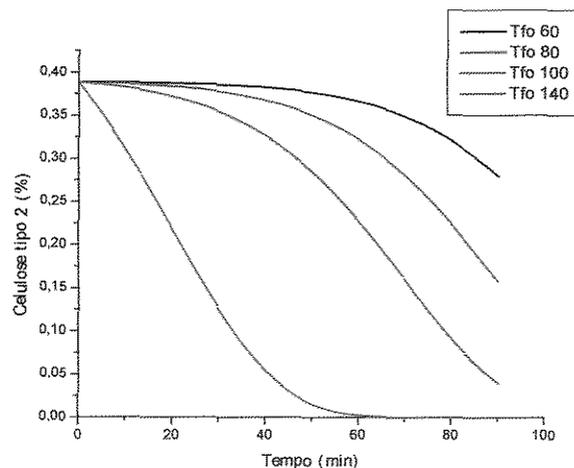
ocorrem danos à qualidade da polpa (degradação e perda de rendimento) o que não é aceitável, e aumento do custo de operação, pois o vapor é um dos insumos de alto custo nas fábricas de celulose. Segundo Colodette et al. (2001), temperaturas muito altas (acima de 190<sup>0</sup>C) exigem uma boa impregnação e cavacos finos. O mesmo ainda afirma que para temperaturas muito baixas, o rendimento para celulose não varia significativamente em cozimento uniformes.

Para a simulação 2 os dados de entrada são apresentados pela Tabela 4.5 abaixo e as concentrações dos constituintes da madeira são mantidas as mesmas apresentadas pela Tabela 4.1.

**Tabela 4.5: Dados de entrada para simulação 2**

Densidade	0.6 kg/dm <sup>3</sup>	Tempo cozimento final	180 min
Espessura	3 mm	Tempo cozimento	90min
Porosidade	0.59	Tempo amostragem	1 min
Razão Licor/Madeira (VLW)	4/1 l/kg	Concentração Álcali leitura	31.0 g/l Na <sub>2</sub> O de AE
Tfo	Varia °C	Concentração Sulfeto leitura	26%

Abaixo segue o resultado da simulação 2 para a celulose tipo 2, variando-se a temperatura e mantendo-se o tempo de cozimento constante.



**Figura 4.5: Celulose tipo 2 versus tempo de cozimento**

### 4.3.1.3 Mantendo a Temperatura Inicial Constante e Variando o Tempo de Cozimento

A simulação 03 tem como objetivo observar o comportamento das curvas de celulose ao longo do digestor quando a temperatura inicial é mantida constante ( $T_{fo} = 80^{\circ}\text{C}$ ) e somente o tempo de cozimento sofre variação. Como já citado anteriormente, a temperatura inicial de  $80^{\circ}\text{C}$  foi à temperatura que melhor se ajustou ao modelo, baseada na literatura.

A curva de celulose tipo 2 foi escolhida para a simulação 3 por apresentar a melhor visualização do seu esgotamento ao longo do tempo.

Os dados de entrada para a simulação 3 encontram-se nas Tabelas 4.6 e 4.7, sendo que as concentrações dos constituintes da madeira são mantidas as mesmas apresentadas pela Tabela 4.1.

Tabela 4.6: Temperatura inicial *versus* Tempo de Cozimento

Tfo ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo de cozimento (min)
80	15
80	35
80	45
80	75
80	90

Tabela 4.7: Dados de entrada para simulação 3

Densidade	0.6 kg/dm <sup>3</sup>	Tempo cozimento final	180 min
Espessura	3 mm	Tempo cozimento	<i>Varia</i> min
Porosidade	0.59	Tempo amostragem	1 min
Razão Licor/Madeira (VLW)	4/1 l/kg	Concentração Álcali leitura	31.0 g/l Na <sub>2</sub> O de AE
Tfo	80 $^{\circ}\text{C}$	Concentração Sulfeto leitura	26%

A seguir são apresentados os resultados da simulação 3 nas Figuras 4.6 e 4.7.

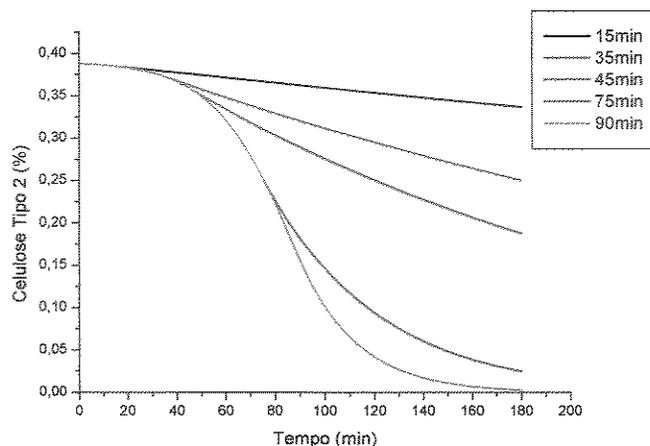


Figura 4.6: Gráfico de Celulose tipo 2 *versus* tempo de cozimento

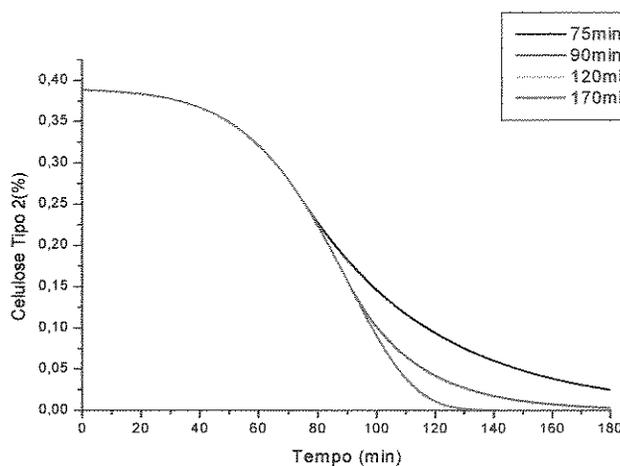


Figura 4.7: Gráfico de Celulose Tipo 2 *versus* tempo de cozimento

Pela Figura 4.6, pode-se dizer que para tempos de cozimento muito baixo a celulose é consumida mais lentamente e, para tempos maiores, ocorre rápido consumo dos carboidratos. Como já citado anteriormente, os tempos de cozimento em digestores batelada variam de 15-20 até 120-150 minutos. Na Figura 4.7, para tempos de cozimento acima de 90 min, o comportamento das curvas são similares, pois estão sobrepostas e ocorre o completo esgotamento da celulose. Isso pode ser observado pelo fato da curva de celulose no tempo de 120 min se sobrepor à outra de 170 min.

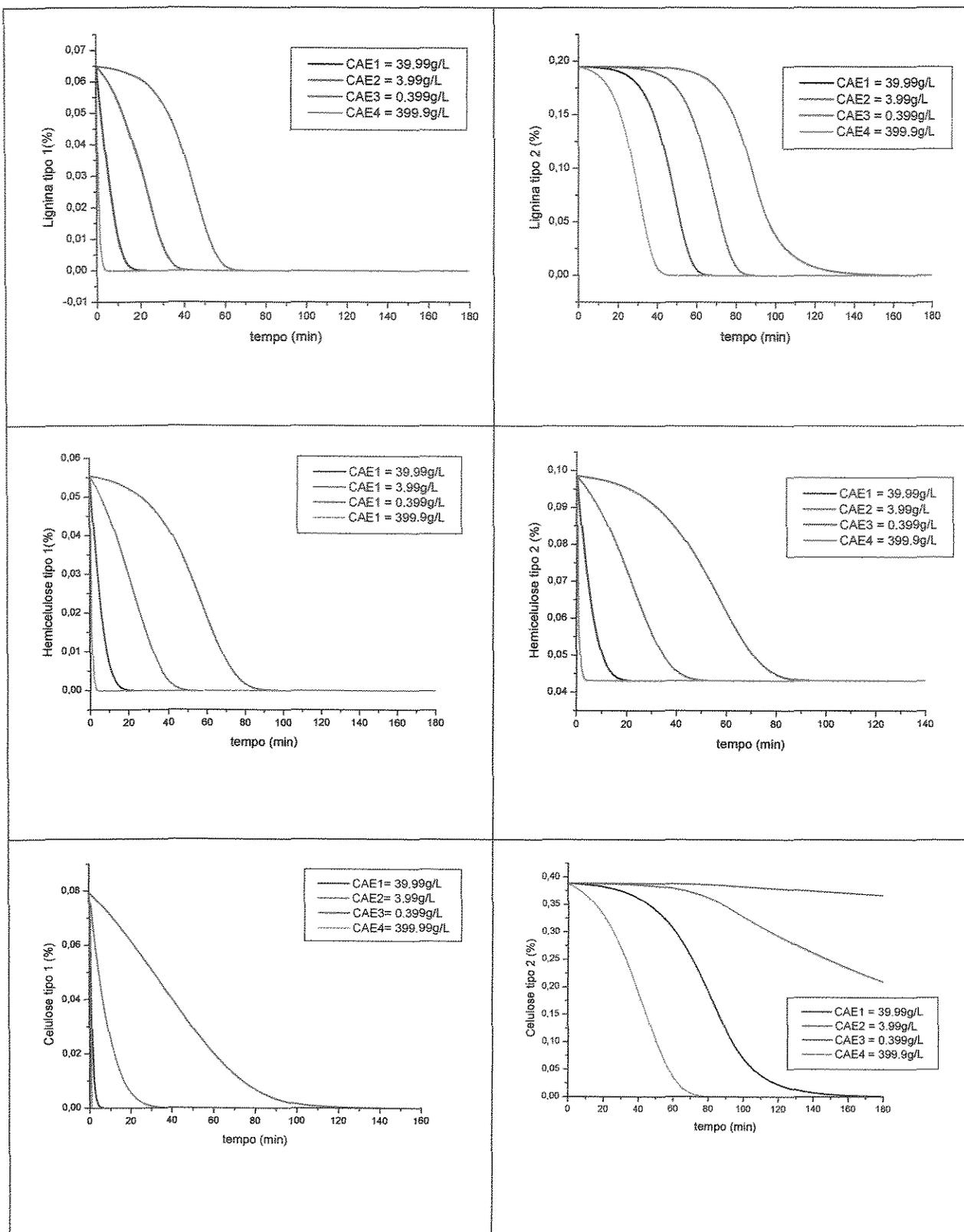


Figura 4.8: Resultados gráficos da simulação 4

A carga de álcali é consumida por diversas reações e não só exclusivamente na deslignificação. A partir da Figura 4.8, pode-se concluir que, no início do processo o consumo de álcali é mais intenso, decaindo com o prosseguimento do mesmo. De acordo com o artigo de Mirams e Ngyuen (1994), o valor de referência para as simulações é CAE1 = 39,99 g/L de NaOH. Para concentrações muito baixas de álcali (CAE2 e CAE3), seu consumo ao longo do tempo é lento, e segundo Kazi et al. (1997), em concentrações muito baixas de álcali ocorre o prolongamento do tempo de cozimento sem o melhoramento da pasta. Para concentrações muito alta de álcali (CAE4), ocorre rápido esgotamento dos constituintes da madeira ao longo do tempo, sendo visualizada por uma queda acentuada e segundo Bugager et. al.(1980), a utilização de cargas alcalinas mais elevadas faz aumentar a velocidade de deslignificação (para uma dada temperatura de reação), obtendo-se, assim, menores valores de número Kappa para um mesmo tempo de reação.

Tran (2002) afirma que o uso de alta concentração, isto é, a baixa relação licor/madeira, resulta em uma menor necessidade de evaporação do licor negro, com economia de vapor, e em redução da eficiência da caustificação devido ao aumento da concentração do licor branco. Ainda de acordo com Almeida e Silva (1997), a produção de polpa Kraft sofre forte interferência da matéria-prima através da carga alcalina utilizada, apresentando expressivo efeito no rendimento gravimétrico depurado. Carvalho (1999), também citou que a carga alcalina a ser aplicada no cozimento é determinada pela concentração dos reagentes utilizados e o valor desta é dependente do tipo de madeira e das condições que irão ser combinadas (temperatura, tempo e sulfidez) para atingir o grau de deslignificação desejado.

### 4.3.3 Análise da Variação dos Constituintes da Madeira

No Capítulo 2, são apresentadas às proporções química dos materiais lignocelulósicos. A partir dos dados apresentados na Tabela 4.10 (que foram normalizados) e de acordo com os dados fornecidos por uma das empresas (caso 1 e caso 2), serão apresentados os resultados da simulação 5 que irão mostrar como as alterações dos constituintes da madeira afetam os dados de saída do digestor.

Tabela 4.10: Dados de entrada para os constituintes da madeira

	Lignina	Hemicelulose	Celulose	Extrativos
Dissertação	1.1304	0.6696	2.0347	0.5130
Caso 1	1.0208	1.0271	2.1739	$8.0869 \times 10^{-2}$
Caso 2	1.0186	0.9996	2.1739	0.1556

Como já citado anteriormente, as proporções para a lignina são 25% para o tipo 1 e 75% lignina para o tipo 2, para a hemicelulose a proporção é de 36% e 64% e para a celulose é de 17% e 83%. Abaixo, são apresentados os valores utilizados na simulação e os resultados obtidos.

- Lignina tipo 1
  - $L1 = 0.25 \times 1.1304$
  - $L1 \text{ caso1} = 0.25 \times 1.0208$
  - $L1 \text{ caso2} = 0.25 \times 1.0186$
- Lignina tipo 2
  - $L2 = 0.75 \times 1.1304$
  - $L2 \text{ caso1} = 0.75 \times 1.0208$
  - $L2 \text{ caso2} = 0.75 \times 1.0186$
- Hemicelulose tipo 1
  - $H1 = 0.36 \times 0.6696$
  - $H1 \text{ (caso1)} = 0.36 \times 1.0271$
  - $H1 \text{ (caso2)} = 0.36 \times 0.9996$
- Hemicelulose tipo 2
  - $H2 = 0.84 \times 0.6696$
  - $H2 \text{ (caso1)} = 0.84 \times 1.0271$
  - $H2 \text{ (caso2)} = 0.84 \times 0.9996$
- Celulose tipo 1
  - $C1 = 0.17 \times 2.0347$
  - $C1 \text{ (caso1)} = 0.17 \times 2.1739$
  - $C1 \text{ (caso2)} = 0.17 \times 2.1739$
- Celulose tipo 2
  - $C2 = 0.83 \times 2.0347$
  - $C2 \text{ (caso1)} = 0.83 \times 2.1739$
  - $C2 \text{ (caso2)} = 0.83 \times 2.1739$

- Extrativos

$$E = 0.5130$$

$$E (\text{caso 1}) = 8.0869 \times 10^{-2}$$

$$E (\text{caso 2}) = 0.1556$$

Para a simulação 5, serão utilizados os dados de entrada apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Dados de entrada para simulação 5

Densidade	0.6 kg/dm <sup>3</sup>	Tempo cozimento final	180 min
Espessura	3 mm	Tempo cozimento	90 min
Porosidade	0.59	Tempo amostragem	1 min
Razão Licor/Madeira VLW	4.0 l/kg	Concentração Álcali leitura	31 g/l Na <sub>2</sub> O de AE
Tfo	80 <sup>o</sup> C	Concentração Sulfeto leitura	26%

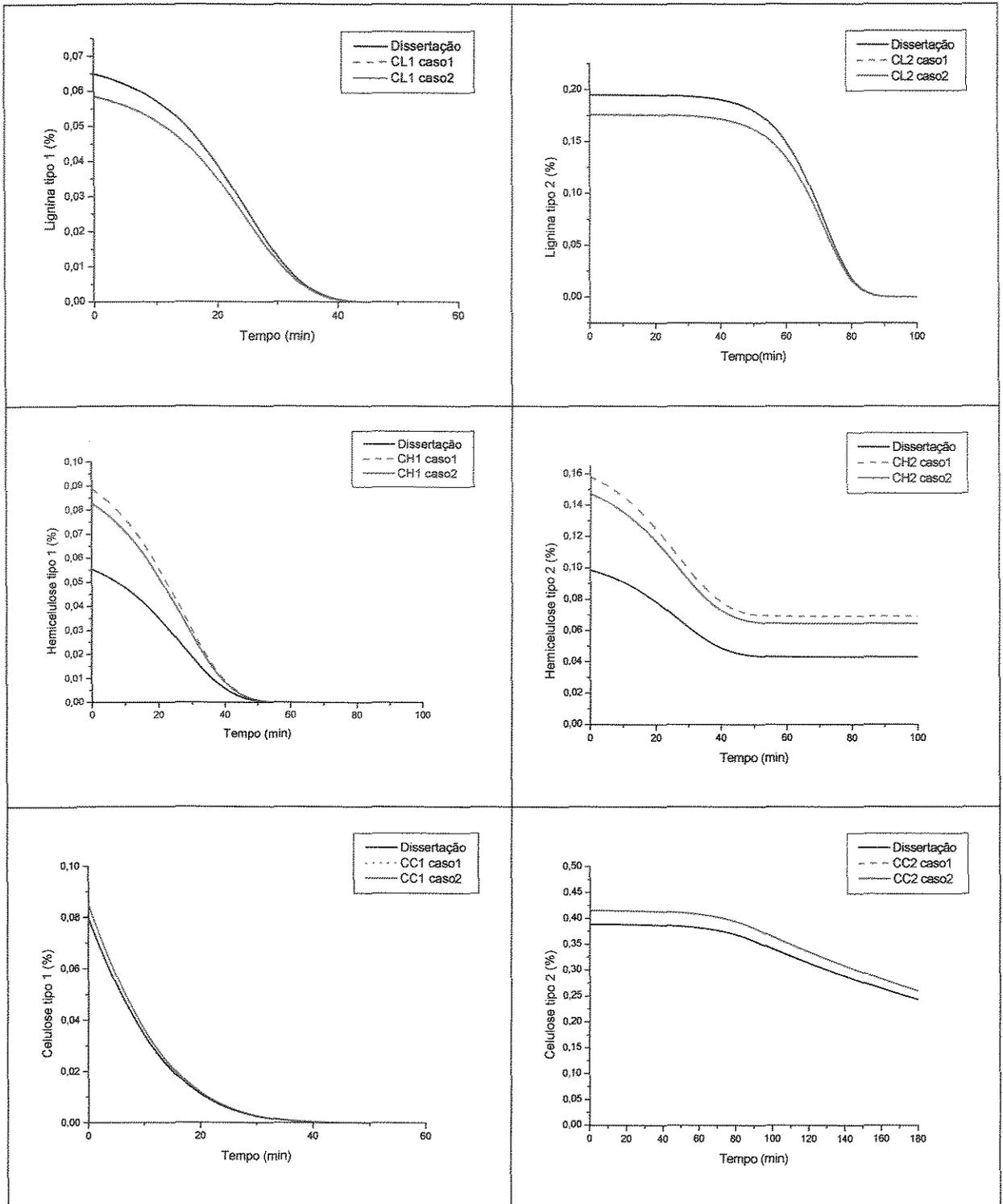


Figura 4.9: Resultados gráficos da simulação 5

Para a simulação 5, foram utilizados os dados da Tabela 4.10 e 4.11. Para o caso da Dissertação, a simulação utilizou os valores de referência para os constituintes da madeira retirados do artigo de Mirams e Nguyen (1994). As simulações descritas como caso 1 e caso 2 foram baseadas em dados industriais normalizados. A partir da Figura 4.9, pode-se observar que um período de até 100 min de reação foi suficiente para todo consumo de lignina, hemicelulose e celulose presentes na madeira e que as simulações com os dados da empresa e os da literatura apresentaram comportamento qualitativo semelhante, validando o modelo.

As propriedades da madeira como densidade básica, lignina, celulose, hemicelulose e extrativos, constituem-se em características de maior impacto sobre custo e sobre a produtividade para a indústria de polpa Kraft de *Eucalyptus*. Os teores de lignina e extrativos são considerados como características químicas fundamentais, uma vez que influenciam diretamente o consumo de álcali, rendimento da deslignificação e o potencial de produção industrial. O teor de lignina de uma madeira deve ser considerado como um parâmetro fundamental no processo de escolha da matéria-prima a nível industrial, pois exerce influência direta e importante sobre o consumo de álcali, rendimento da deslignificação, potencial de produtividade industrial no digestor e, principalmente, o nível de qualidade do produto final.

A cinética da deslignificação descrita segundo a abordagem utilizada neste modelo apresenta perfil semelhante aos obtidos pela técnica clássica das três fases, onde a primeira fase é mais branda, a fase intermediária é mais drástica e a deslignificação mais efetiva é a fase residual, representada por um perfil suave refletindo queda na velocidade da reação devido à baixa concentração de reagentes e lignina na madeira.

No artigo de Christensen et al. (1983), podemos observar que as curvas de celulose, lignina e hemicelulose possuem semelhante comportamento qualitativo comparados com os obtidos através da simulação apresentada na Figura 4.9. Entretanto, o autor não subdivide esses componentes da madeira. Abaixo seguem os gráficos do artigo a motivo de comparação, entretanto, não foi possível uma comparação quantitativa, pois o autor não forneceu todos os dados operacionais do processo.

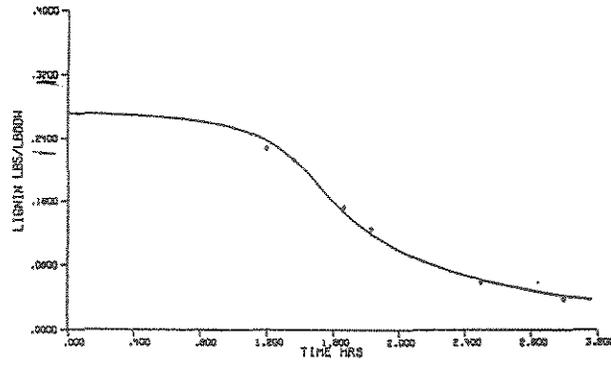


Figura 4.10: Gráfico lignina *versus* tempo (Christensen et al., 1983)

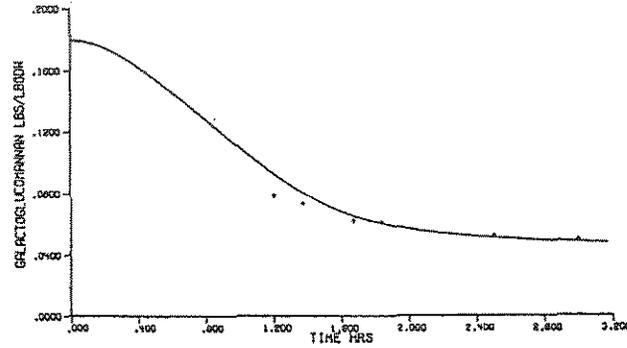


Figura 4.11: Gráfico Hemicelulose *versus* tempo (Christensen et al., 1983)

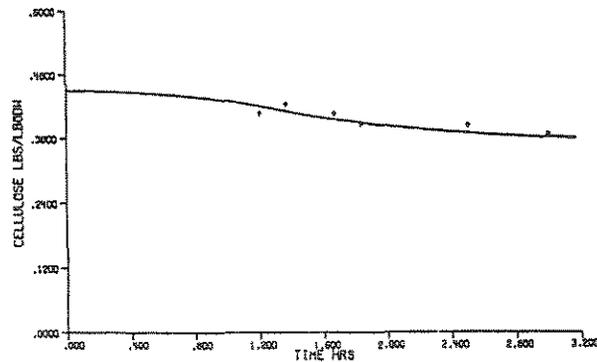


Figura 4.12: Gráfico Celulose *versus* tempo(Christensen et al., 1983)

#### 4.3.4 Influência da Razão Licor/Madeira nos Constituintes da Madeira

Como já citado anteriormente, a razão licor/madeira é uma variável associada com a operação de cozimento. Na prática industrial, esta razão é empregada normalmente de 3:1 a 4:1 (Lima et al., 1988a, 1988b) e na empresa LWARCEL é dada por 3,8:1 L/kg. Segundo Aguiar (2000), é necessário manter uma certa relação entre a quantidade de licor e de madeira para garantir a completa impregnação dos cavacos. Para o eucalipto, segundo Pacini (1978), a proporção é acertada comumente, entre 3.2 e 4.0 L/kg de madeira seca. O uso de uma menor relação licor/madeira é vantajoso para reduzir a quantidade de vapor necessário para aquecer o digestor até a temperatura desejada e para manter uma alta concentração de sólidos dissolvidos no licor negro, reduzindo a carga nos evaporadores do sistema de recuperação. A relação licor/madeira é importante para se garantir a completa impregnação dos cavacos.

Na literatura, não foi encontrada variação significativa no valor numérico da razão licor/madeira. Como exemplo, são apresentados alguns valores na Tabela 4.12, a seguir.

Tabela 4.12: Dados da relação licor/madeira encontrados na literatura.

<b>Autores</b>	<b>Relação Licor/ Madeira</b>
Jiménez et al. (1989)	4:1 L/kg
Vanchinathan et al. (1994)	5:1 L/kg
Li et al. (2000)	4:1 L/kg
Mirams e Nguyen (1994)	4:1 L/kg
Christensen et al. (1983)	4:1 L/kg
Matthews (1979)	5:1 L/kg
Aurell e Hartler (1965)	4:1 L/kg
Zhu et al. (2002)	5:1 L/kg
Sansigolo et al.(2002)	3,8:1 L/kg

Para se observar o comportamento dos constituintes da madeira mediante alteração na relação licor/madeira, segue simulação 6. Os dados de entrada são fornecidos pela Tabela 4.13 e na Tabela 4.14 encontram-se os valores para a Razão Licor/Madeira (VLW).

Tabela 4.13: Dados de entrada para simulação 6

Densidade	0.6 kg/dm <sup>3</sup>	Tempo cozimento final	180 min
Espessura	3 mm	Tempo cozimento	90 min
Porosidade	0.59	Tempo amostragem	1 min
Relação Licor/Madeira (VLW)	Varia L/kg	Concentração Álcali leitura	31 g/l Na <sub>2</sub> O de AE
Tfo	80 <sup>o</sup> C	Concentração Sulfeto leitura	26%

Tabela 4.14: Valores da Razão Licor/Madeira (VLW)

	Razão Licor/Madeira (L/kg)
Caso 1	3:1
Caso 2	4:1
Caso 3	5:1

Com a simulação 6, pode-se concluir que não foi observada variação significativa ao se alterar os valores de VLW nos constituintes da madeira sendo que as curvas ficaram sobrepostas. A seguir, para ilustração segue somente a simulação da celulose tipo 1.

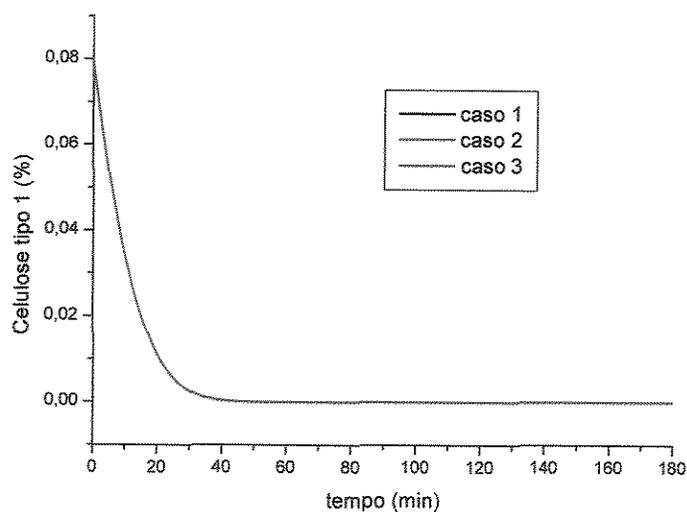


Figura 4.13: Gráfico da variação da razão licor/madeira na celulose tipo 1

### 4.3.5 Influência da Espessura nas Concentrações de Álcali e Sulfeto

Cavacos superespessos têm um efeito moderado sobre a uniformidade da celulose (Gustafson et al., 2002). As principais desvantagens de dimensões menos apropriadas dos cavacos são: polpação não-uniforme, aumento do teor de rejeitos, diminuição do rendimento depurado, pasta de baixa qualidade, aumento do custo de produção e problemas de manuseio; cavacos e placas fora da especificação podem causar entupimentos no sistema de transporte pneumático, alimentadores; os finos trazem conseqüências como menores rendimentos em pasta e uma piora nas propriedades físicas do licor (Akhtaruzzaman e Virkola, 1979). Apesar de os cavacos maiores fornecerem pastas com menor proporção de fibras cortadas, a tendência atual consiste na utilização de cavacos menores, pois favorecem a penetração do licor.

Entre as variáveis associadas à madeira, a dimensão dos cavacos é a mais manipulável, pois é fundamental para a qualidade da impregnação do licor (Aguiar et al., 1987). Se a impregnação for incompleta, ao final do cozimento haverá rejeitos, o que provoca uma queda de rendimento e maior teor de lignina, o que reduz a branqueabilidade. Além disso, produzirão uma polpa com propriedades físicas inferiores (Gustafson et al., 2002).

De acordo com as equações adotadas pelo modelo determinístico, a espessura influencia diretamente as concentrações de álcali e sulfeto. Por conseguinte, as concentrações de álcali influenciam a hemicelulose tipo 1 e tipo 2 e a celulose tipo 1 e tipo 2; e as concentrações de sulfeto influenciam a lignina tipo 1 e tipo 2. A seguir, na Tabela 4.15 são apresentados os valores da espessura encontrados na literatura.

Tabela 4.15: Valores de espessura encontrados na literatura

Literatura	Espessura (mm)
Egas et al. (2002)	6
Costanza et al. (2001)	3 e 6
Mirams e Nguyen (1994)	3
Li et al. (2000)	3 e 10
Jiménez e Gustafson (1989)	5 e 10
Akhtaruzzaman e Virkola (1979)	3, 7 e 12

Com o objetivo de se visualizar o comportamento das concentrações de álcali e sulfeto ao se alterar o valor da espessura, segue a simulação 7, na qual os dados de entrada obedecem a Tabela 4.16 e 4.17.

Tabela 4.16: Dados de entrada para simulação 7

Densidade	0.6 kg/dm <sup>3</sup>	Tempo cozimento final	180 min
Espessura	<i>Varia</i> mm	Tempo cozimento	90 min
Porosidade	0.59	Tempo amostragem	1 min
Razão Licor/Madeira (VLW)	4:1 L/kg	Concentração Álcali leitura	31 g/l Na <sub>2</sub> O de AE
Tfo	80°C	Concentração Sulfeto leitura	26%

Tabela 4.17: Valores da Espessura

	Espessura (mm)
Caso 1 (padrão)	3
Caso 2	15
Caso 3	25

A seguir, são apresentados os gráficos da simulação 7 para concentração de álcali e sulfeto.

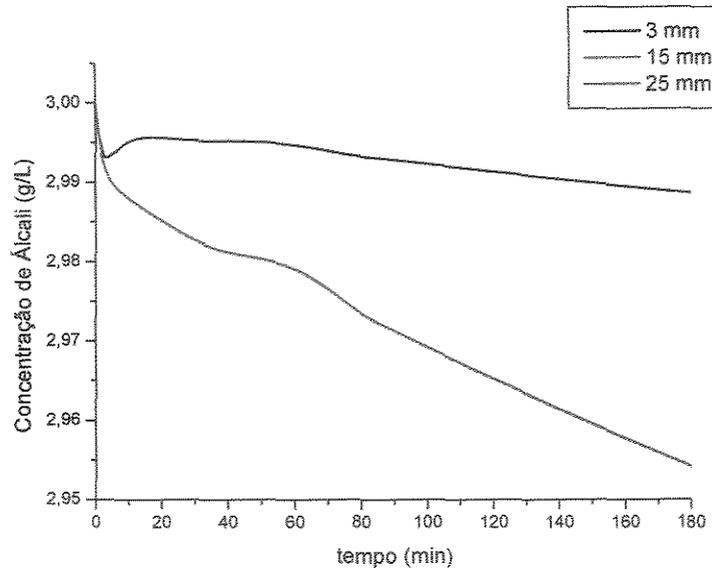


Figura 4.14: Concentração de Álcali *versus* tempo

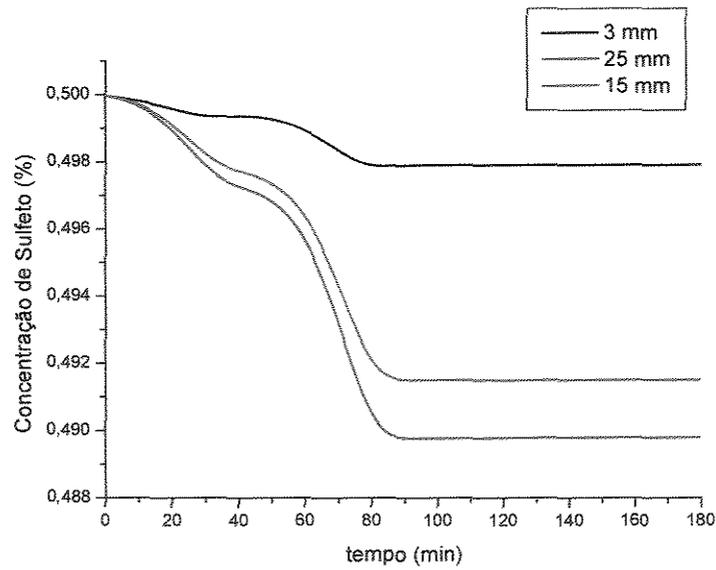


Figura 4.15: Concentração de Sulfeto *versus* tempo

A variação do valor da espessura pode ser observada com mais nitidez somente nas curvas de concentração de álcali e sulfidez. Nos constituintes da madeira (Lignina, Celulose e Hemicelulose) essa mudança não apresentou variação significativa, dificultando sua visualização. Na Figura 4.14, para espessuras com valores acima do padrão (3mm) apresentaram um consumo mais rápido de álcali ao longo do tempo. Esse fato também pode ser observado na Figura 4.15, no qual para a espessura com valores acima de 3 mm a concentração de sulfeto apresentou queda acentuada. Como já citado anteriormente na seção 4.2.3, a importância do sulfeto ( $\text{NaS}^{\ominus}$ ) é que o mesmo facilita a dissolução da lignina e, portanto, um aumento na sulfidez aumenta a taxa de deslignificação, o rendimento e a qualidade da celulose (Aguiar, 2000). Portanto, aumentos da sulfidez, do tempo ou da temperatura de cozimento resultam em aumento na formação de TRS (Total Reduced Sulfur) o que não é desejável.

Segundo Aguiar (2000), cavacos muito grandes podem não ser totalmente cozidos, aumentando a quantidade de rejeitos e, portanto, diminuindo rendimento. Ou então demandam um tempo maior de cozimento, havendo então maior degradação nas extremidades e, portanto, uma grande desuniformidade na polpa final. Alguns estudos indicam que as propriedades físicas são otimizadas para cavacos com espessura entre 4 e 6 mm; na indústria, normalmente são aceitos cavacos entre 2 e 8 mm. Em madeiras mais porosas, como o eucalipto, a impregnação é mais rápida (Mirams e Nguyen, 1994).

De acordo com Mokfienski et al. (2003), fibras com menores espessuras de parede e maiores diâmetros de lúmen têm maior potencial de colapso, facilidade de refino, maior área de contato entre fibras na formação da folha de papel e, logo, maior resistência mecânica. A resistência mecânica, associada à opacidade, constitui-se no principal atributo de qualidade de papéis de escrita e impressão, também chamados de papéis refinados.

#### **4.3.6 Influência da Densidade Básica na Concentração de Álcali**

Como já citado anteriormente, a densidade é a relação entre a massa e o volume de um corpo. É um parâmetro de qualidade complexo, pois varia radial e longitudinalmente numa mesma árvore, entre árvores de mesma espécie, entre espécies, com a idade, espaçamento e local dos plantios (De Alencar et al., 2001). Estudos feitos por Dias et al. (1991) mostraram que as madeiras com densidades na faixa de  $0,470 - 0,490 \text{ g/cm}^3$

proporcionam o maior rendimento do processo Kraft. Segundo Almeida e Silva (1997), a densidade é um parâmetro insuficiente para indicar o possível comportamento da madeira ante o processo de polpação, mesmo estando associada à composição química.

Para a simulação 8, os dados da Tabela 4.18 foram extraídos do artigo de Mokfienski (2003), Mirams e Nguyen (1994) e também da empresa Lwarcel. Os dados de entrada seguem a Tabela 4.19 a seguir. De acordo com as equações adotadas pelo modelo determinístico, a densidade influencia diretamente a concentrações de álcali, sendo este o parâmetro analisado.

Tabela 4.18: Valores da Densidade Básica

Densidade Básica	Valores (kg/dm <sup>3</sup> )
Caso 1 (Mokfienski, 2003)	0.365
Caso 2 (Lwarcel)	0.457
Caso 3 (Mokfienski, 2003)	0.544
Caso 4 (Mirams e Nguyen, 1994)	0.600

Tabela 4.19: Dados de entrada para a simulação 8

Densidade	Varia kg/dm <sup>3</sup>	Tempo cozimento final	180 min
Espessura	3 mm	Tempo cozimento	90 min
Porosidade	0.59	Tempo amostragem	1 min
Razão Licor/Madeira (VLW)	4:1 L/kg	Concentração Álcali leitura	31 g/l Na <sub>2</sub> O de AE
Tfo	80°C	Concentração Sulfeto leitura	26%

A seguir, é apresentado o resultado da simulação 8.

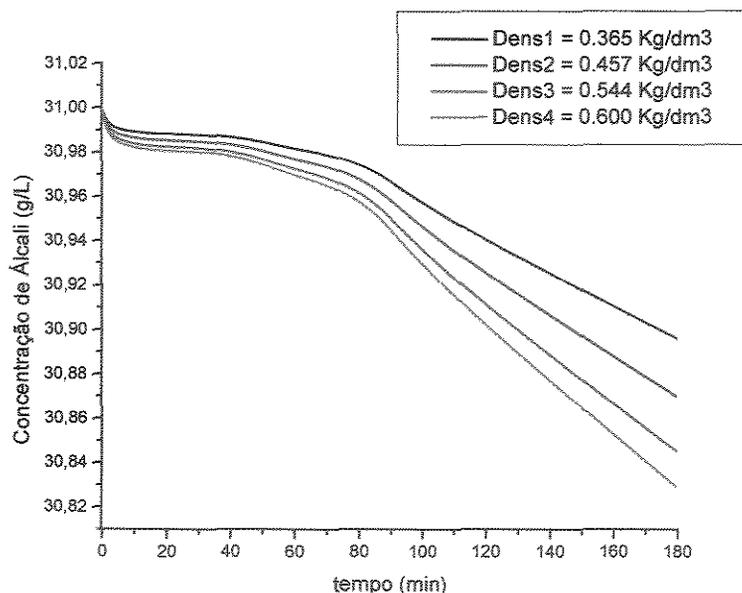


Figura 4.16: Concentração de Álcali *versus* tempo

A densidade básica da madeira é normalmente expressa em gramas ou quilogramas de madeira seca por centímetro cúbico ou por decímetro cúbico de madeira verde, respectivamente, é um fator econômico importante para o cozimento. De acordo com a Figura 4.16, para densidades baixas (0,365 kg/dm<sup>3</sup> e 0,457 kg/dm<sup>3</sup>) a concentração de álcali é consumida mais lentamente ao longo do tempo. Segundo Mokfienski et al. (2003), madeiras com densidades mais baixas apresentam rendimentos mais altos e maiores viscosidades, entretanto tiveram consumo de álcali comparativamente menores que as de alta densidade, uma vez que os rendimentos são mais brandos, com maior preservação dos carboidratos e viscosidade.

Para densidades altas (0,544 kg/dm<sup>3</sup> e 0,600 kg/dm<sup>3</sup>) ocorre consumo mais rápido de álcali ao longo do tempo. Segundo Mirams e Nguyen (1994) a densidade assume valor de 0,6 kg/dm<sup>3</sup>, sendo este o valor adotado ao longo da dissertação. De acordo com Mokfienski et al. (2003), nos projetos de melhoramento florestal e nos critérios de projeto de novas fábricas de celulose, são contempladas madeiras de eucalipto com densidades superiores a 0,500 g/cm<sup>3</sup>, sendo mais atrativas em termos de produtividade.

## 4.4 Conclusão

Neste capítulo, foram apresentados o modelo matemático utilizado com suas principais considerações e as equações de diferentes constituintes do balanço de massa, juntamente com o fluxograma do modelo.

A partir dos dados operacionais de entrada, foram realizadas diversas simulações visando o comportamento dinâmico do digestor e a influência dos diversos parâmetros operacionais e de projeto neste comportamento. Além disso, procurou-se comparar os resultados obtidos com os dados industriais e de literatura, observando-se uma boa concordância qualitativa.

No próximo capítulo, serão apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 5

# Considerações Finais e Sugestões para Trabalhos

### 5.1 Considerações Finais

O modelo 7determinístico utilizado foi capaz de prever satisfatoriamente de forma qualitativa o comportamento dinâmico do digestor de maneira semelhante à realidade industrial. No entanto, há ainda a necessidade de aprimorar o modelo visando obter as propriedades da celulose necessárias a se obter um produto de alta qualidade. Foi observado que a temperatura e o tempo de cozimento são os fatores que mais afetam a deslignificação e o modelo também necessitou de pouco tempo computacional para a sua solução, mostrando seu potencial para ser aplicado em tempo real.

### 5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugere-se, em trabalhos futuros, desenvolver um simulador fenomenológico do processo de fabricação da polpa celulósica para Digestores Contínuo e Batelada para processo Kraft que venha a abranger todos os tipos de processos encontrados na prática. Para isto, pretende-se utilizar modelos determinísticos conforme apresentados no Capítulo 2. A finalidade do desenvolvimento destes modelos matemáticos é a obtenção de um simulador para utilização em tempo real em uma fábrica de celulose, visando previsões de propriedades do produto desta fábrica, como referência para a definição de políticas operacionais e otimização do processo, através da manipulação das variáveis operacionais.

Uma abordagem complementar que também pode ser desenvolvida é a proposta de um Modelo Híbrido através do acoplamento das equações fenomenológicas com Redes Neurais. O objetivo das Redes Híbridas é produzir um modelo para o processo mais flexível que as técnicas clássicas de estimação de parâmetros, e que generalize e extrapole melhor que as redes caixa-preta, bem como sejam mais confiáveis e mais fáceis de interpretar. As Redes Neurais são modelos multivariáveis e não lineares formados por elementos processadores chamados neurônios artificiais onde tais elementos recebem sinais de entrada da rede e/ou de outros neurônios (Lima et al., 2000).

O que se observa é o desenvolvimento de um modelo híbrido que não necessita de todo o detalhamento dos modelos fenomenológicos e, portanto apresenta vantagens em termos de tempo computacional de execução, comparado com o modelo fenomenológico (determinístico), especialmente com relação à implementação em problemas de otimização e controle em tempo real. Finalmente, pretende-se implantar estratégias de controle e otimização visando uma operação segura e eficiente do processo, conforme as exigências de mercado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, H. C., Modelagem de digestores kraft contínuo: redes neurais e modelo híbrido, Tese de Mestrado, LOPCA-FEQ-UNICAMP, 2000.
- AGUIAR, H. C.; MACIEL FILHO, R.; Simulação do processo de polpação de celulose em um digestor contínuo, XXV ENEMP- Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos, SP, 1997.
- AKHTARUZZAMAN, A. F. M.; VIRKOLA, N. E.; Influence of chip dimensions in kraft pulping: Part I, *Paper ja Puu*, 61(9): 578 – 80, 1979.
- AL-AWAMI, L.; SIDRAK, Y.; BETTAYEB, M.; Classical and dynamic matrix control of kamyir digesters- A comparative study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, n.38, p.3950-3956, 1999.
- ALMEIDA, J. M.; SILVA, D. J.; Inclusão de um novo e importante parâmetro potencial de seleção de eucalipto para produção de polpa kraft., *In: Conferência IUFRO sobre Sivicultura e melhoramento de Eucaliptos*, v.3, p. 228 – 233, 1997.
- AROS, N.; CIPRIANO, A.; Simulador dinâmico de um digestor continuo kamyir para ambiente Matlab/Simulink, *Revista Papers*, v.1, n.1, 2000.
- ASSIS, T. F.; SILVA, D. J.; A situação do *Eucalyptus globulus* na Riocell, Guaíba: Riocell, p. 6 (Relatório Técnico, n. 1330), 1996.
- ASSUMPCÃO, R. M.V.; Química da madeira. S. ed, p.36, 1977.
- AURELL, R.; HARTLER, N.; *Svensk Papperstion*, n.68, p.59, 1965.
- BAN, W.; LUCIA, L. A; Melhorado a polpação Kraft mediante licores de pré-tratamento não convencionais, com maior teor de sulfeto; *O Papel /TAPPI Journal- Especial III*, n.1, p.21-29, 2003.
- BAUM, G. A.; Engenharia de fibras; a chave para a transformação da indústria; *TAPPI Journal/Solutions/ O Papel*, p.16-21, 2002.
- BORLEW, P. B.; MILLER, R., L.; Chip tichness: a critical dimension in kraft pulping, *Tappi*, 53(11): 2107 – 2111, 1970.
- BUGAJER, S.; CAHEN, R.; LIMA, A. F., PINHO, M. R. R.; Fator H – parâmetro válido para polpação de eucalipto?, *O Papel*, São Paulo, 40(3), p.35 – 49, 1979.
- BUGAGER, S.; LIMA, A. F.; PINHO, M. R. R.; Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto, *O Papel*, São Paulo, 41(2), p.41-47, 1980.

- CASTRO, A. A. M.; FERREIRA, L.M. G. A; SOARES, M. A. R.; EGAS, A. P.; Reduction of AOX in the bleach plant of a pulp mill, *Environ. Sci. Technol*, n. 35, p. 4390-4393, 2001.
- CARVALHO, M. G. V. S.; Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*, Tese (Doutorado em Engenharia Química – Universidade de Coimbra), 1999.
- COLODETTE, J. L; GOMIDE, J.L.; ROBLES, Y. A. M.; ALMEIDA, J. M.; MEHELMAN, S. K.; Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da popa kraft de eucalipto, 34<sup>o</sup> Congresso Anual de Celulose e Papel, outubro, 2001.
- COSTANZA, V.; COSTANZA, P.; Diffusion and reaction in isothermal pulping digesters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.40, p.3965-3972, 2001.
- CHAI, X.S.; LIU, P. H.; ZHU, J. Y.; Analysis of volatile organic sulphur compounds in kraft liquors by full evaporation headspace gas chromatography. *Journal of Pulp and Paper Science*, v.26, n.5, p.167-172, 2000.
- CHRISTENSEN, T.; ALBRIGHT, L.F.; WILLIAMS, T. J.; A kinetic mathematical model for the kraft pulping of wood, In: ANUAL MEETING, 1983 *Tappi Proceedings*, p.239-246,1983.
- DE ALENCAR, G. S. B.; BARRICHELLO, L. E. G.; SILVA JR., F. G.; Qualidade da madeira de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e seleção precoce, In: 34<sup>o</sup>. Congresso Anual da ABTCP, São Paulo, SP, 2001.
- DIAS, R. L. V.; CORREA, S. A. C.; Contribuição para o efeito de variáveis do cozimento em propriedades da polpa de *Eucalyptus grandis*. In: Congresso Anual da ABTCP, 13, p. 5-18, 1980.
- DIAS, V. R. L.; SILVA JR. E.; Pulp and Paper properties as influenced by wood density – same species and age of *Eucalyptus*, *Internatinal Paper Physics Conference*, UK, 1991.
- EGAS, A. P. V.; SIMÃO, J. P. F.; COSTA, I. M. M.; FRANCISCO, S. C. P.; CASTRO, J. A. A.; Experimental Methodology for Heterogeneous Studies in Pulping of Wood, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 41, p. 2529-2534, 2002.
- EVANS, J. C.; Batch digester heat displacement system reduces steam consumption. *Pulp and Paper*, 63(7): p. 132, 1989.
- FONSECA, S. M.; OLIVEIRA, R. C.; SILVEIRA, P.N.; Seleção da árvore industrial – procedimentos, riscos, custos e benefícios. *Revista Árvore*, v.20, n.1, p. 65-89, 1996.

- FREDDO, A.; FOELKEL, C. E. B.; Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose Kraft branqueada, *Ciência Florestal*, v.9, n.1, p. 193-209, 1999.
- GOES, E.; A floresta portuguesa: sua importância e descrição das espécies de maior interesse, *Portucel*, p. 259, 1991.
- GUSTAFSON, R.R.; SLEICHER, C.A.; MCKEAN.W. T.; FINLAYSON, B. A.; Theoretical Model of the Kraft Pulping Process, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 22(1):87, 1983.
- GUSTAFSON, R.R.; WALKUSH,K.; Aplicação de modelos de cozimento para investigar o desempenho de digestores contínuos comerciais, *Tappi Journal/Solutions- Especial O Papel*, n.2,p. 3-15, dezembro, 2002.
- HAGGLUND, E.; HEDLUND, R.; Investigation concerning the soda and sulphate pulp cooking process, *Papier – Fabr.*, 30(4): p.49-53, 1932.
- KAZI, K.M.F.; GAUVIN, P.J.; CHORNET, E.; A difusion model for impregnation of lignocellulosic materials, *Tappi Journal*, v.80, n.11, p.209-219, november,1997.
- KERR, A.; UPRICHARD, J. ; *Appita*, 30(1): 48, 1976.
- KUBES et al., Viscosities of unbleached alkaline pulps II The G- factor, *J. Wood Chem. Technol*, v.3, p.313, 1983.
- JIAN, L.; MOESER, G.; ROEN, L.; Nonuniform of carbohydrate degradation during kraft pulping – measurement and modeling using a modified G- factor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p.916-921, 2000.
- JIMÉNEZ, G.; GUSTAFSON, R.R.; MCKEAN, W. T.; Modelling incomplete penetration of kraft pulping liquor, *Journal of Pulp and Paper Science*, v.15, n.3, p.j-110-j115,1989.
- LAURY, L., Obtenção da polpa celulósica e recuperação de produtos químicos, SENAI/CETCEP, Telêmaco Borba – PR, 25 a 6 de julho, 2001.
- LEONEL, M. H., Desempenho do setor em 2003 e perspectiva para 2004, *O Papel*, n.1,p.15, janeiro, 2004.
- LI, J.; MOSER, G.; ROEN, L.; Nonuniformity of carbohydrate degradation during Kraft Pulping – measurement and modeling using a modified G- Factor; *Ind. Eng. Chem. Res.*, n.39, p. 916-921, 2000.
- LIMA F.; RODÉS, L.; PHILIPP, P.; *Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*,v.1, 2.ed., IPT,1988 a.

- LIMA F.; RODÉS, L.; PHILIPP, P.; Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica, v.2, 2.ed., IPT, 1988 b.
- LIMA, E. L.; VIEIRA, O.; Técnicas de controle avançado aplicadas à indústria de celulose e papel, Congresso Iberoamericano de Investigación em Celulosa y Papel, 2000.
- MATHEISON, B. A.; GUSTAFSON, R. R.; RDH pulping of southern hardwoods. *Tappi Journal*, Atlanta, 79(5):p.180-187, 1996.
- MATTHEWS, C. H.; Carbohydrate Losses at High Temperature in Karft Pulping; *Svensk Papperstion*, n.77, p.458, 1979.
- MARCOCCIA, B.; STROMBERG, B.; PROUGH, J.R.; Obtendo maior aumento no rendimento para hardwood com cozimento Lo-Solids: um estudo em progresso, *Proceedings, Tappi Pulping Conference*, Montreal, oct.1998.
- MARQUES, A .R.; FOELKEL, C. E. B.; OLIVEIRA, L. M.; Otimização da relação tempo-temperatura na produção de celulose Kraft de *Eucalyptus urophylla* de origem híbrida. In: Anais do XII Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, P. 5-15, 1979.
- MILITZ, H.; MEIJER, M.; HAEMERS, S; COBBEN, W.; Surface Energy Determinations of Wood: Comparison of Methods and Wood Species, *Langmuir*, v.16, p.9352-9359, 2000.
- MCLEOD, J. M.; The strength potencial of unbleached kraft pulps. *Pulp and Paper Canada*, 88(9): p. 103 – 107, 1999.
- MIRAMS, S.; NGUYEN, K. L.; Application of Predictive Kinetic Models in Eucalypt Kraft Pulping, *International Pan Pacific Conference, Tappi Proceedings*, p.73-82, 1994.
- MOKFIENSKI, A .; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; Importância da Densidade e do Teor de Carboidratos totais da Madeira de Eucalipto no Desempenho da Linha de Fibra, 34<sup>o</sup> Congresso Anual de Celulose e Papel, 2003.
- MORTHA, G.; SARKANEN, K.; GUSTAFSON, R.; *Tappi*, 75(11):99, 1992.
- NETO, H. F.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; GOMIDE, J. L.; Estudos de Otimização do Perfil de Temperatura na Polpação RDH de *Eucalyptus grandis*; Congresso Internacilnal de Celulose e Papel, ABTCP – TAPPI, 2000.
- PACINI, P.; Cozimento – processo sulfato de eucalipto no Brasil; *O Papel*, 39(7):35 – 40, 1978.
- ROBERTSEN, S.; LONNBERG, B., The Effects of Concentration and Temperature, *Pap.Puu*, 73(7)635, 1991.

- RYDHOLM, S., *Pulping Process*, Wiley: New York, p. 294. 1965.
- SALTIN, J.F., A Predictive Dynamic Model for Continuous Digesters, *Pulping Conference, Tappi Proceedings*, p. 261-268, 1992.
- SANSIGOLO, C.A.; FILHO, J. N. C.; GARCIA, J. N.; BARREIROS, R.M.; Optimization model for selection of *Eucalyptus grandis* matrix trees, *Scientia Forestalis*, n.61, p.25-39, jun.2002.
- SARKANEN, K. V.; HRUTFIORD, B. F.; JOHANSON, L.N.; Kraft odor. *Tappi Journal*, v.53, p. 766-783, 1970.
- SHIMOYAMA, V. R. S.; BARRICHELO, L. E. G.; Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica de madeira de *Eucalyptus sp*, In: Congresso Anual da ABTCP, 24. Anais, São Paulo: ABTCP, p. 23 – 36, 1991.
- SMOOK; G. A .; Handbook for Pulp & Paper Technologists; Angus Wilde Publications Inc.; 2.ed; p.6 ; 1999.
- TIKKA, P.; KOVASIN, K.; Dissolution of wood components in black liquor-started Displacement kraft batch cooking, 7<sup>th</sup>. Intern. Symp. Wood Pulping Chem. Proc. v.1, p.362, 1988.
- TRAN, A.V.; Efeito da temperatura de cozimento sobre a fabricação de celulose kraft de madeira de fibra curta, *Tappi Journal/Solutions- Especial O Papel*, n.2, p.22-32, dezembro, 2002.
- VASCO DE TOLEDO, E. C.; Modelagem e controle de reatores de leito fixo, Tese de Doutorado, LOPCA – FEQ- UNICAMP, 1999.
- VANCHINATHAN, S.; KRISHNAGOPALAN, G. A.; Kraft delignification kinetics based on liquor analysis, *Tappi Journal*, v.78, n.3, 1995.
- VROOM, K. E.; The 'H' Factor: A Means of Expressing Cooking Times and Temperature as a Single Variable, *Pulp Pap. Mag. Can.*, 58, n.3, p. 228, 1957.
- ZOGBI, O; Superávit do setor deve atingir US\$2,5 bilhões em 2003; *Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel*, ano LXIV, n.12, p.44 - 45, 2003.
- ZHU, J.Y.; YOONG, S. H.; LIU, P. H.; CHAI, X.S.; Metanol formation during alkaline wood pulping; *Tappi Journal*, v.38, n.7, 2000.
- ZHU, J. Y.; CHAI, X.S.; PAN, X.J.; LUO,Q.; Quantification and Reduction of Organic Sulfur Compound Formation in a Commercial Wood Pulping Process; *Environ. Sci. Technol*, v.36, p. 2269-2272, 2002.

## APOSTILAS

Apostila Tecnologia de Celulose – CETCEP, 2002.

Introdução aos processos de obtenção de celulose e fabricação de papel, ABTCP/ Núcleo Técnico, p.1-13, setembro de 1999.

5<sup>o</sup> Seminário de meio ambiente em indústrias de processo, ABTCP, Ribeirão Preto – SP, 06 e 07 de junho, 2002.

Manual de processo básico – Aracruz Celulose, junho, 2002.

Processo básico – Aracruz Celulose, 1989.

Monitoramento ambiental - Aracruz Celulose, 1998.

Treinamento específico sobre digestor “A e B” – Aracruz Celulose, setembro, 2001.

Manual de operação – Kvaerner Pulping, dezembro, 2001.

## Apêndice A

### Processo Kraft ou Sulfato

#### A.1 Descrição do Processo Kraft ou Sulfato

##### A.1.1 Ciclo de Cozimento Kraft e Recuperação Química

Estão ilustradas na Figura A1 o Ciclo de Cozimento Kraft e Recuperação Química, este processo consiste de seis etapas: Cozimento, Lavagem, Evaporação, Combustão, Caustificação e Calcinação.

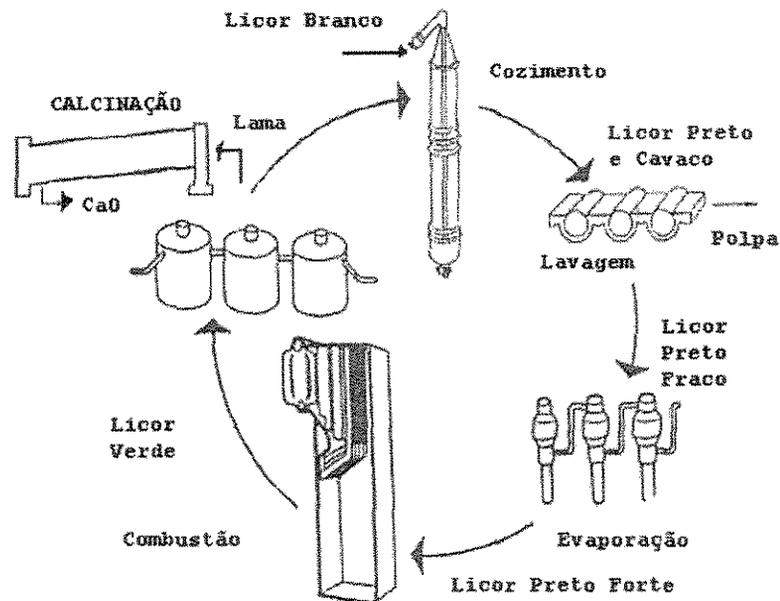


Figura A.1: Cozimento Kraft e Ciclo de Recuperação do Licor Branco

### A.1.1.1 Etapas do Processo Kraft:

Abaixo será dada uma breve explicação sobre as etapas do Processo Kraft.

- *Cozimento:*

A madeira e o licor branco sofrem uma reação no digestor a uma temperatura aproximada de 170<sup>0</sup>C para a produção da polpa Kraft, resultando na geração do licor preto fraco (Apostila Tecnologia de Celulose – CETCEP, 2002).

- *Lavagem:*

Lavagem é a separação do licor negro fraco das fibras celulósicas. A Lavagem da polpa de celulose, após o cozimento, é realizada em todos os tipos de processos e tem por objetivo separar materiais solubilizados para utilização como combustível; remover o licor residual que poderia contaminar a pasta durante etapas subseqüentes do processamento e recuperar reagentes utilizados no cozimento (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002).

- *Evaporação:*

A Evaporação é o primeiro estágio do ciclo de recuperação do licor branco, sendo seu objetivo principal aumentar a concentração do licor preto fraco de 15% até 70% de sólidos secos. A função dos Evaporadores é a de concentrar o licor negro obtido do sistema de lavagem de pasta a uma densidade tal que, quando injetado na fornalha de recuperação, ignifique e continue a queimar por força da matéria orgânica que contém (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002).

- *Caldeira de Recuperação:*

A Caldeira de Recuperação ou Fornalha de Recuperação é o segundo estágio do ciclo de recuperação de produtos químicos depois da evaporação. A Fornalha de Recuperação tem três funções básicas: recuperar os reagentes inorgânicos em forma apropriada para reuso; recuperar a energia, em forma de vapor; abater ou eliminar a poluição, tanto do ar como das águas (Castro et al., 2001).

A Caldeira de Recuperação recebe o licor negro forte (concentrado) da planta de evaporação para ser queimado na fornalha através dos aspersores. A caldeira auxiliar recebe os cavacos que não estavam com o tamanho ideal e que foram separados pelo

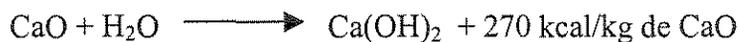
peneiramento, esses formam a pilha de biomassa servindo de fonte de energia para a Caldeira de Recuperação.

Alimentação de ar primário, secundário e terciário formam o sistema de ar de combustão. Os gases de combustão, formados na queima do licor, fluem em contracorrente com o fluxo de vapor/ água e entram nos Precipitadores Eletrostáticos, onde é feita a separação das cinzas. O fundido (smelt, constituído de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) flui através de bicas para o tanque de dissolução e é diluído com licor branco fraco e/ou água e enviado para o Tanque de Dissolução do Smelt, seguindo então para as plantas de Caustificação, como licor verde (cor verde característica pela presença de sulfeto de ferro) (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002).

- *Caustificação:*

A etapa final do ciclo de recuperação do licor branco é conhecida como Caustificação (é um processo complexo e heterogêneo) e envolve a adição de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) ao licor verde para converter o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), produzindo o licor branco. O licor branco é separado da lama formada no processo e enviada ao digestor como licor de cozimento. A cal é lavada para recuperar soda e é queimada (calcinação) para formar o óxido de cálcio que é reciclado. A reação de Caustificação se processa em duas etapas:

O óxido de cálcio, inicialmente reage com a água pura para formar o hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  com liberação de calor, sendo essa reação denominada hidratação ou apagamento, ou extinção da cal ("slaking") e corresponde a:



O hidróxido de cálcio reage com o carbonato de sódio para formar o hidróxido de sódio, sendo essa reação denominada caustificação ("causticizing"), ou simbolicamente:



Embora apresentada em dois estágios, as reações, na realidade, se sobrepõe à parte da caustificação ocorrendo simultaneamente com a hidratação da cal.

Após a separação nos filtros, o licor branco forte é estocado para alimentar os digestores e a lama de cal segue para o Forno de Cal.

Os objetivos da Planta de Caustificação são: produzir licor branco de alta qualidade a partir do licor verde adicionado-se cal queimada; recuperar químicos dos dregs e enviar lama de cal com alto teor de sólidos secos para o Forno de cal.

A eficiência da Caustificação depende da concentração dos compostos de sódio no licor verde; soluções mais diluídas promovem conversões relativas maiores (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002).

- *Calcinação (Forno de Cal):*

O processo de lama de cal tem como finalidade recuperar a lama de carbonato de cálcio, proveniente do processo de caustificação, através da calcinação do carbonato do carbonato de cálcio nos Fornos de cal.

A lama de cal proveniente da planta de Caustificação passa por filtros de pré-camada para ser queimada no Forno de Cal, transformando-se em cal. A lama de cal é alimentada no forno, passando por três zonas, sendo a primeira zona para alimentar a umidade (zona de correntes ou zona de evaporação), a segunda para pré-aquecimento e a terceira para calcinação.

*Zona de Secagem:* é equipada com correntes para a troca de calor. A transferência de calor é aumentada com movimento alternado das correntes mergulhando dentro do material úmido que se agregada, formando uma camada em torno do mesmo. Outra finalidade das correntes esta ligada à formação das partículas, isto é, da granulometria adequada, a fim de que não haja, por aglomeração dos pedaços a torta que foi quebrada na rosca alimentadora, a formação de blocos que obstruem o fluxo no interior do forno e sobrecarregam o moinho na descarga do forno, a fim de obter uma lama de qualidade inferior.

*Zona de Pré-aquecimento:* é revestida com tijolos refratários, onde a maior quantidade de calor possível deve ser a retirada dos gases, antes que estes se dirijam a zona de correntes. Entre esta zona e a zona de calcinação, a temperatura deve ser controlada. Caso comece a esfriar ou aquecer demasiadamente, deve-se corrigir a temperatura antes que se produza cal pouco cozida.

*Zona de Calcinação:* Zona que ocorre a transformação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e desprendimento de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ). Reação de calcinação:



Para ocorrer esta reação, há necessidade de alta temperatura, ao redor de  $1100^\circ\text{C}$ .

Anéis no Forno de Cal é um problema persistente em muitas fábricas de celulose tipo “Kraft”. Ela limita a capacidade de produção do forno de cal, e, nos casos mais sérios, pode provocar paradas não programadas para limpeza. Os anéis também podem causar sérios danos mecânicos ao forno, como deformação e rachadura da carcaça associada com acúmulo maciço de lama.

O surgimento de Anéis pode estar relacionado quanto à formação de partículas da lama de cal ou da cal de produto que aderem às paredes do forno e subseqüentemente tornam-se duras e resistentes à ação abrasiva do movimento de deslizamento/tamboramento dos grânulos (pelletes) da cal de produto. A aderência das partículas à parte do forno é atribuída à fusão de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , na lama.

O endurecimento dos depósitos em forma de anel é causado principalmente pela recarbonação, que ocorre quando a temperatura do anel está abaixo da temperatura de calcinação da lama de cal. As impurezas da lama de cal, o enxofre no combustível, e a sintetização de partículas nas temperaturas mais altas tem impacto pequeno sobre o endurecimento dos anéis quando comparado com a recarbonação. Do ponto de vista prático, os anéis ocorrem como resultado de uma combinação de alto teor de sódio na lama de cal e instabilidade de operação do forno de cal (Manual de Processo Básico Aracruz, 2002).

Na Figura A2 a seguir, é apresentado o esquema do Ciclo de Recuperação Química.



conferem à pasta alvura mais estável. Para produção de papel de qualidade superior e alvura elevada, é necessária uma remoção da lignina e de outras impurezas. Neste caso o Branqueamento torna-se um processo de purificação, afetando mais diretamente outras propriedades da pasta celulósica.

Esse processo consiste em vários estágios, onde a polpa gradativamente é branqueada com o consumo de reagentes químicos, tais como: dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, soda e alguns aditivos.

O objetivo do Branqueamento de pastas químicas é a obtenção de um grau de alvura elevada e estável nas pastas, com o custo mínimo dos reagentes e equipamentos utilizados, sem prejuízo das características físico - mecânicas do produto (Apostila Tecnologia de Celulose – CETCEP, 2002).

Após a etapa de branqueamento a polpa celulósica segue para a secagem e finaliza seu processo na máquina de papel caso o objetivo seja a formação de produtos derivados da celulose como papel para fins sanitários, cartões e cartolinas, papéis para embalagem e papéis para impressão.

#### **A.1.1.3 Fluxograma da Fabricação do Papel**

A preparação da massa segue a seguinte seqüência de fabricação:

- *Desagregação da celulose:*

A celulose em folhas ou em tabletes é desagregada em um equipamento chamada desagregador, que nada mais é que um liquidificador doméstico de proporções gigantescas (Introdução aos Processos de Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel- ABTCP, 1999).

- *Refinação:*

A refinação consiste em submeter às fibras de celulose a uma reação de corte, esmagamento ou fibrilação. A fibrilação aumenta a superfície em contato com o meio que é a água (Introdução aos Processos de Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel- ABTCP, 1999).

- *Preparação da Receita:*

Depois de refinada, a pasta celulósica entra em um tanque de mistura ou tanque de preparo de receita. Nesse tanque, a celulose é misturada com os demais componentes

(cargas, químicos e aditivos) os quais farão parte da receita do papel (Introdução aos Processos de Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel- ABTCP, 1999).

- *Depuração:*

Depuração é o nome dado a operação de limpeza da mistura de celulose com os demais componentes da receita. Destina-se a retirar corpos estranhos, sujeiras, bolos de massa ou fibras enroladas que são indesejáveis para a aparência e finalidade da folha (Introdução aos Processos de Obtenção de Celulose e Fabricação de Papel- ABTCP, 1999).

- *Máquina de Papel:*

Quando a polpa chega à caixa de entrada da máquina de papel, seu conteúdo de água excede 97%. A mistura é lançada sob a forma de um jato fino e uniforme sobre uma tela móvel chamada de tela formadora. A ação filtrante desta tela formadora, combinada com um sistema de vácuo, extrai a maior parte da água contida na polpa formando assim a folha de papel. A folha é prensada entre rolos para remover mais água. A folha então atravessa a seção de secagem onde entra em contato com cilindros enormes que estão geralmente aquecidos com vapor, extraindo a maior parte da água restante através da evaporação. No final da máquina, o papel é enrolado em enormes mandris (rolo jumbo), que são rebobinados e segmentados em rolos menores, seguindo para a seção de conversão ou de acabamento.

De posse de "pequenas bobinas" (quando comparadas ao rolo jumbo), o acabamento é o setor da fábrica responsável pela conversão em folhas cortadas (tipo expediente) e pela embalagem de todos os produtos acabados. Para este processo dispõe de modernos equipamentos que são responsáveis pelo corte, empacotamento e paletização dos papéis de expediente, onde a bobina é cortada em folhas formato padrão(A4, Ofício II, etc.). Hoje em dia devido ao alto grau de tecnologia na maioria das fábricas toda a produção é realizada, automaticamente, sem contato manual (Lima et al.1988a, 1988b).

Na Figura A3 é apresentado o esquema de uma máquina de papel e na Figura A .4 segue o processo de fabricação do papel.

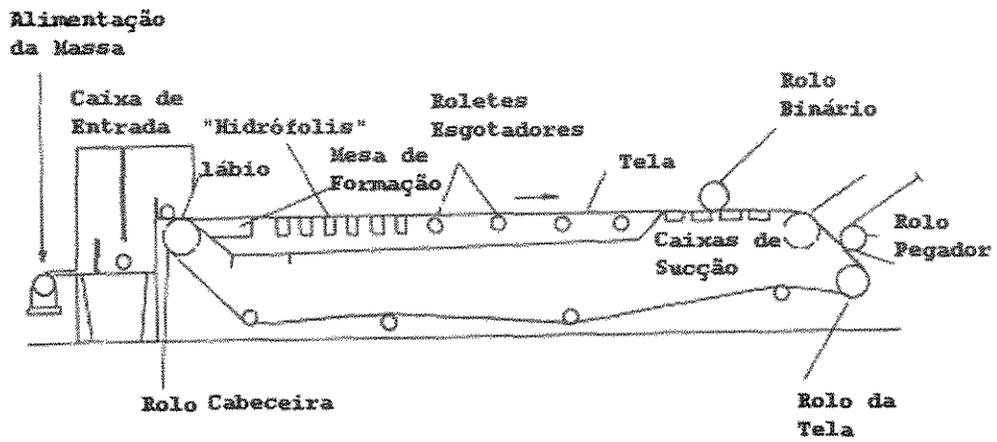


Figura A .3: Máquina Fourdrinier

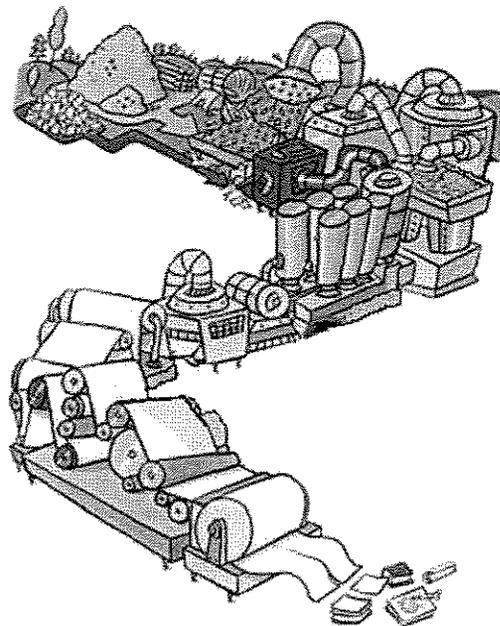


Figura A .4 : Fabricação do Papel (Fonte: Celulose on Line)

Abaixo, na Figura A.5, é apresentado o fluxograma simplificado do processo de obtenção da polpa celulósica.

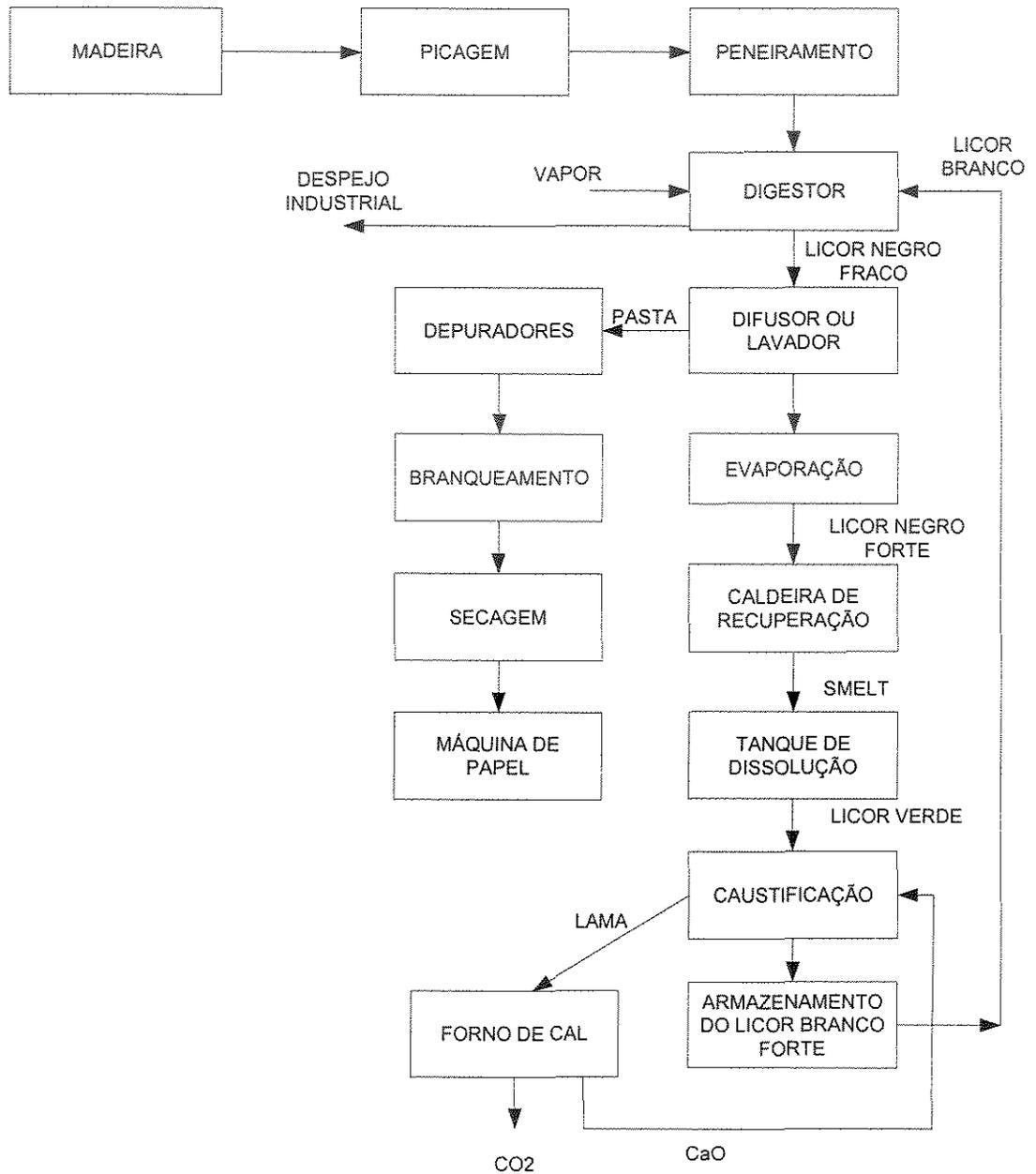


Figura A. 5: Fluxograma Simplificado do Processo Kraft

## A.2 Polpação RDH (Rapid Displacement Heating)

A indústria de celulose está cada vez mais focada em maior eficiência de deslignificação do processo Kraft, devido a pressões ambientais e de mercado. O crescimento dos processos Kraft descontínuos tem se tornado uma realidade. Este fato é devido às modernas modificações realizadas em tais processos, combinando a versatilidade de operação dos digestores descontínuos com a economia de energia dos digestores contínuos. Os digestores descontínuos oferecem algumas vantagens em relação aos contínuos, como alta tolerância a variações de cavaco, facilidade de operação e menor variação no número Kappa (variável que mede o grau de lignina residual na polpa).

Atualmente, polpas de alta qualidade podem ser produzidas por processos descontínuos modificados, com as seguintes vantagens (Tikka, 1988).

- 60% menos em consumo de energia,
- primeiro estágio de lavagem dentro do digestor,
- deslignificação intensiva,
- resistência melhorada, com cerca de 15% a mais no índice de rasgo.

O processo RDH (Rapid Displacement Heating) é um dos principais processos de cozimento Kraft descontínuo modificado. Esse processo reutiliza o licor negro quente de cozimentos anteriores, possibilitando substancial economia de energia. A principal vantagem do processo RDH é a diminuição do consumo de vapor, cerca de 70%, quando comparado com os processos descontínuos convencionais. Esta economia de vapor resulta do menos tempo para se atingir a temperatura de cozimento (Evans, 1989). Entretanto, as modernas tecnologias dos processos Kraft modificados não eliminam nem mesmo diminuem a inevitável formação dos compostos reduzidos de enxofre (TRS), como a metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), o dimetilssulfeto ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) e o dimetildissulfeto ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ), que são corrosivos e responsáveis pelo odor característico (Colodette et al., 2001).

No sistema RDH, a remoção de lignina é mais rápida, permitindo produzir polpas com números Kappa mais baixos, resultando em aumento de produção, redução na demanda de reagentes químicos no branqueamento e, conseqüentemente, na diminuição da carga poluente da planta de branqueamento (Young, 1989), citado por Matheison e Gustafson (1996).

Segundo McLeod (1999), a descarga convencional a quente dos digestores resulta em perda de resistência das fibras. No processo RDH, a polpa, ao final do cozimento, é descarregada a frio, o que não compromete a sua resistência.

O sistema de polpação do processo RDH consiste de vários tanques acumuladores de licor negro (A, B, C1 e C2), tanque de licor branco, tanque de filtrado de lavagem (displacement tank) e tanque de descarga. A Figura A6 mostra um esquema básico do processo RDH com somente um digestor.

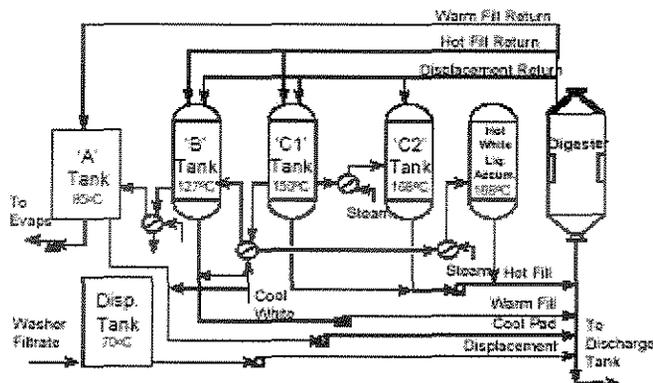


Figura A.6: Esquema de operação do processo RDH (Fonte: Beloit Corporation)

O processo de polpação Kraft RDH inicia-se de “Carregamento do Licor Morno (warm fill)” que é deslocado, a seguir, pelo licor quente no estágio de “Carregamento do Licor Quente (hot fill)”. O digestor é, então, aquecido até a temperatura máxima de cozimento, durante o estágio denominado “Tempo até Temperatura (TTT)”, e mantido nessa temperatura no estágio “Tempo à Temperatura (TAT)” até o término do cozimento. Ao final do cozimento, o licor negro quente é deslocado por um filtrado de lavagem frio (estágio de “Deslocamento”) e enviado para acumuladores de licor negro. O licor negro quente, além de aquecer o licor branco, é reutilizado nos cozimentos posteriores. Após o deslocamento, os cavacos cozidos no digestor são bombeados para o tanque de descarga. Com alguns detalhes adicionais, as etapas do cozimento RDH podem ser resumidas da seguinte forma:

- *Carregamento dos cavacos (Chip Fill):*

Essa operação envolve o carregamento dos cavacos de madeira dentro do digestor. Durante o carregamento, vapor e licor podem ser usados para aumentar a compactação dos cavacos dentro do digestor.

- *Carregamento de Licor Morno (Warm Fill):*

Essa operação é usada para encher o digestor hidraulicamente com licor negro morno do tanque 'B'. Adicionalmente, dependendo da espécie de madeira que está sendo polpeada, uma certa porcentagem de licor branco (do tanque de estocagem de licor branco frio) é adicionada nesta operação. O fluxo excedente do digestor é enviado para o tanque 'A'. Após a operação de carregamento de licor morno, o digestor é pressurizado pela bomba que injeta este licor, com o objetivo de melhorar a impregnação dos cavacos. Este estágio oferece os seguintes benefícios: remoção de ar do digestor, impregnação sob pressão dos cavacos de madeira, neutralização dos ácidos da madeira, adsorção de sulfeto pelos cavacos (o que aumenta a seletividade do cozimento) e elevação mais rápida da temperatura do digestor e dos cavacos.

- *Carregamento de Licor Quente (Hot Fill):*

Nessa operação, licores negros quente dos tanques 'C1' e 'C2' são injetados dentro do digestor juntamente com o licor branco acumulador de licor branco quente. O fluxo excedente do digestor é enviado para o tanque 'B' até que seu volume seja alcançado, sendo o restante enviado para o tanque 'C1'. Ao final desta etapa, a temperatura média do digestor está cerca de 10<sup>0</sup>C abaixo da temperatura de cozimento. Os benefícios desta etapa são: adsorção de sulfeto pelos cavacos de madeira, elevação da temperatura do digestor até próximo à temperatura de cozimento e remoção dos produtos de reação da etapa anterior.

- *Tempo até Temperatura (TTT) e Tempo à Temperatura (TAT):*

Nessa etapa, o conteúdo do digestor é aquecido até a temperatura de cozimento. Tanto vapor direto ou indireto podem ser usados para aquecer o licor. O licor é retirado do interior do digestor por meio de peneiras, localizadas na região central, e, após aquecimento no trocador de calor pelo uso de vapor, é retornado ao digestor pelo fundo e pelo topo do

mesmo. Uma vez alcançada a temperatura de cozimento, a adição de vapor é alcançado. Os benefícios desse estágio são: curto espaço de tempo para atingir a temperatura de cozimento, baixo uso de vapor, aumento da taxa de reação na fase de deslignificação principal devido à maior concentração de álcali e alta concentração de álcali residual o que diminui a condensação de lignina.

- *Deslocamento (Displacement):*

A operação de deslocamento é usada para deslocar o licor de cozimento quente do digestor para os acumuladores de licor negro. O filtrado de lavagem do tanque de deslocamento é bombeado no fundo do digestor. O licor que sai do digestor é enviado primeiramente para o tanque 'C2' até completar o volume desejado. O deslocamento continua, sendo o licor negro do digestor enviado para o tanque 'C1' e, finalmente, para o tanque 'B'. O estágio de deslocamento resulta nos seguintes benefícios: o digestor e seu conteúdo são mantidos a baixa temperatura, os licores de cozimento quente são efetivamente recuperados para a reutilização e os digestores podem ser usados para estocagem de polpa após deslocamento.

- *Descarga por Bombeamento (Pumpout):*

Etapa na qual a polpa dentro do digestor está a baixa temperatura e pode ser bombeada para o tanque de descarga. Durante a descarga, é feita uma diluição da polpa no fundo do digestor. A ação de descarga a frio resulta nos seguintes benefícios: baixa taxa de descompressão dos cavacos e eliminação dos danos mecânicos dos cavacos.

Poucos são os estudos para os processos descontínuos modificados. Sabe-se que a temperatura e o tempo de cozimento afetam a velocidade de deslignificação, o rendimento e a qualidade da celulose. A maioria dos trabalhos refere-se ao efeito isolado de variáveis em propriedades específicas da polpa celulósica e as interações entre as variáveis são, em geral, negligenciadas. Estudos sobre a influência das condições de polpação na constituição química, na qualidade e na branqueabilidade da polpa celulósica são escassos, especialmente para madeira de eucalipto.

### A.3 Algumas Definições Utilizadas no Processo de Cozimento

**ALCALI ATIVO:** no processo soda é apenas o NaOH e no sulfato a soma NaOH + Na<sub>2</sub>S, geralmente expressos em termos Na<sub>2</sub>O.

**ALCALI TOTAL:** no processo soda é a soma NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>S + NaSO<sub>4</sub>, geralmente expressos em termos de Na<sub>2</sub>O.

**BRANQUEABILIDADE:** termo usado para descrever a maior ou menor facilidade de branqueamento de uma celulose depois da operação de cozimento. É determinado pelo número de cloro ou pelo número de permanganato.

**BRANQUEAMENTO:** ou alveijamento, é o tratamento químico, geralmente em vários estágios, que se dá à celulose depois do cozimento, depuração e realizado lavagem, à pasta mecânica depois do desfibramento, ou em alguns casos, às asparas depois da desagregação, com a finalidade de descolorir ou remover os materiais corantes não celulósicos existentes na massa, aumentando a alvura do produto final. Isto é feito pela ação de agentes oxidantes tais como cloro, hipoclorito de sódio ou cálcio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ou agentes redutores tal como o hidrosulfito de zinco, muito usado para alvejar a pasta mecânica. Nas grandes instalações, os produtos químicos são adicionados a massa em vários estágios, ficando esta em torres de retenção apropriadas, com uma lavagem por lavadores a vácuo entre cada estágio.

**CAVACO:** Pedacos de madeira cortados em um picador, de formato e tamanho adequados para o cozimento e conseqüente obtenção de celulose.

**CELULOSE:** é um carboidrato de alto peso molecular, sendo o principal material sólido constitutivo da madeira e de certos vegetais fibrosos. Sob o ponto de vista da indústria de celulose e papel, é o que grandes quantidades de lignina e outros vegetais fibrosos depois que grandes quantidades de lignina e outros carboidratos que não celulose, foram removidos por operações de cozimento e sucessivamente branqueamento. Em menor escala, mais por traduções acadêmica.

**CELULOSE DE FIBRA CURTA:** é a celulose obtida de vegetais, cujo comprimento de fibra é de um e dois milímetros. Nesta classe estão as madeiras duras ou folhudas, das quais em nosso país, o eucalipto é a mais usada, e as palhas e resíduos agrícolas, dos quais o bagaço de cana é o mais usado.

**CELULOSE DE FIBRA LONGA:** é a celulose obtidas de vegetais, cujo comprimento de fibra é em média acima de três milímetros. As madeiras coníferas estão nesta classe, indo o seu comprimento de fibra até cerca de 5 ou 6 milímetros, e as fibras têxteis, tais como, algodão, linho, sisal, caroá, rami, etc., que ultrapassam até a um centímetro. Das madeiras de fibra longa, a mais usada no país é o pinheiro do Paraná.

**CELULOSE SULFATO:** é a celulose produzida pelo processo sulfato. O licor de cozimento é hidróxido de sódio com sulfeto de sódio e os produtos químicos são facilmente e economicamente recuperáveis em uma instalação de recuperação. As perdas são repostas geralmente pela adição de sulfato de sódio, o que originalmente deu nome ao processo. Quando este era feito visando uma celulose de alto rendimento e resistência, chamava-se a celulose de Kraft. Este termo é hoje empregado indistintamente como equivalente da celulose sulfato. A resistência da celulose sulfato é mais elevada que a dos demais processos, porém sua cor é mais escura, o que leva ao emprego de vários estágios de branqueamento para alvejá-la sem perda de resistência. A celulose de sulfato semi-branqueada é muito empregada atualmente, em substituição a celulose sulfato não branqueada.

**COZIMENTO:** operação que se faz com, os materiais celulósicos fibrosos, tais como madeiras, fibras têxteis e resíduos agrícolas, tratando-os com produtos químicos apropriados, geralmente com auxílio de pressão e temperatura, com o objetivo específico de remover, grande parte dos materiais não celulósicos, principalmente lignina, e produzir uma celulose adequada à sua utilização normal.

**COZINHADOR:** digestor ou autoclave são aparelhos apropriados para o cozimento da celulose, onde se coloca o material a ser cozido, e os produtos químicos sob pressão e temperatura apropriados. Podem ser de aquecimento direto ou indireto, e estacionários ou rotativos. Atualmente estão sendo muito empregado os cozinhadores contínuos.

**COZINHADOR CONTÍNUO:** é aquele em que o material fibroso é alimentado continuamente por um alimentador especial, e extraído pela outra extremidade por meio de uma válvula extratora. Atualmente estão sendo muito empregados para grandes instalações de cozimento de madeira, os cozinhadores verticais de grande porte.

**COZINHADOR DE AQUECIMENTO DIRETO:** é o cozinhador onde o aquecimento com vapor é feito diretamente dentro da autoclave.

**COZINHADOR DE AQUECIMENTO INDIRETO:** é o cozinhador onde o aquecimento é feito fora da autoclave, isto é, o licor de cozimento é extraído pelo fundo, aquecido em um permutador de calor e injetado quente novamente para dentro da autoclave.

**COZINHADOR ESTACIONÁRIO:** é o cozinhador fixo não rotativo. Normalmente os cozinhadores usados para madeira são verticais, cilíndricos, estacionários.

**COZINHADOR ROTATIVO:** são os cozinhadores providos de rotação, normalmente esféricos ou cilíndricos horizontais, muito usados para fibras têxteis, palhas e resíduos agrícolas.

**DEPURAÇÃO:** fase do processo de fabricação da celulose entre a lavagem e o branqueamento, onde as impurezas tais como palitos são separados da celulose nos depuradores, geralmente rotativos, e a areia separada em separadores centrífugos.

**DIGESTOR:** o mesmo que o cozinhador.

**EVAPORAÇÃO:** operação do sistema de recuperação, onde a licor negra oriundo da lavagem da massa depois de cozida é concentrada para permitir sua queima na caldeira de recuperação. É feita nos evaporadores de efeito múltiplo. O licor final deve ter um teor de sólidos de 50 a 60 % para possibilitar uma boa queima.

**EVAPORADOR DE MÚLTIPLO EFEITO:** é o nome dado ao equipamento usado para evaporar água da licor negro proveniente da lavagem, permitindo sua queima posterior na caldeira de recuperação. Constam geralmente de até seis unidades interligadas, verticais, de longos tubos retos nas quais a lixívia passa internamente nos tubos em contra-corrente com

o vapor obtido no efeito anterior. No último efeito aplica-se vácuo. Normalmente a concentração final obtida nos evaporadores de múltiplo efeito é de 50 a 55% de sólidos.

**FIBRA:** é o nome que se dá à célula unitária do crescimento vegetal, de formato cilíndrico afinado nas extremidades, que é a unidade da celulose usada para fabricação de papel.

**FORNO DE CAL:** é o forno usado nos sistemas de caustificação para calcinar o carbonato de cálcio da lama de cal, permitindo a recuperação da cal que é usado para caustificar o licor verde no processo sulfato.

**HOLOCELULOSE:** é termo usado para designar toda a fração de carboidrato do material celulósico depois de removida lignina.

**IMPREGNAÇÃO:** termo usado para descrever o tratamento dado às toras ou cavacos de madeira ou a outros materiais fibrosos, no qual se faz às fibras absorverem um produto químico, a quente ou a frio, com auxílio de pressão ou não, antes do cozimento ou do desfibramento.

**LICOR:** o mesmo que lixívia.

**LIGNINA:** parte da composição do vegetal, que não é um carboidrato usualmente determinado como resíduo deixado pela hidrólise com um ácido forte do material vegetal, depois que outros extratos tais como ceras, resinas, tanino, etc., foram removidos. É um material amorfo, de alto peso molecular, predominantemente aromático. As coníferas de um modo geral apresentam um teor de lignina de 26% a 34%, enquanto que as madeiras duras geralmente têm de 16 a 24%. A lignina é grandemente removida no processo de cozimento ao passo que na fabricação de pasta mecânica ela permanece intacta. Pelas seqüências de branqueamento, ela é descolorida ou quase totalmente removida para tornar a celulose a mais alva possível.

**LIXÍVIA BRANCA:** ou licor branco no processo sulfato, é o nome dado ao licor resultante da caustificação do licor verde, e usado nos digestores para o cozimento.

**LIXÍVIA NEGRA:** ou licor negro é o nome dado ao licor recuperado na lavagem depois do cozimento.

**LIXÍVIA VERDE:** ou licor verde é o nome dado ao licor do processo sulfato, resultante da diluição em água dos produtos recuperados na caldeira de recuperação, antes de serem caustificados.

**MADEIRAS DE CONÍFERAS:** é o termo genérico aplicado às madeiras, extraídas de certo tipo de árvores da classe ginosperma. Seus frutos têm a forma cônica e suas folhas, que não caem no inverno nas zonas temperadas, são de formato afilado. A celulose obtida desta classe de madeira é de fibras longas. Em nosso país a madeira de conífera mais usada é a do pinheiro do Paraná.

**MADEIRAS DURAS:** ou folhudas, é o termo genérico aplicado às madeiras extraídas de certo tipo de árvores da classe angiosperma. Suas folhas são largas e geralmente caem no inverno nas zonas temperadas. A celulose obtida desta classe de madeira é de fibras curtas. Em nosso país o eucalipto é a madeira dura mais usada para fabricação de celulose.

**NÚMERO KAPPA:** é o número de permanganato medido em condições controladas e corrigido para ser o equivalente a 50% do consumo da solução de permanganato em contato com a amostra testada. Indica o grau de deslignificação da celulose em uma escala mais ampla que o número de permanganato.

**SODA:** o mesmo que hidróxido de sódio. Álcali obtido da eletrólise do cloreto de sódio ou sal de cozinha, usado no cozimento nos processos alcalinos, isto é, no processo soda e sulfato.

**SULFATO DE SÓDIO:** Na caldeira de recuperação é usado para recompor as perdas no processo sulfato, que tem este nome por sua causa. Ela é reduzida em presença do carbono, formando o sulfeto de sódio e desprendendo gás carbônico.

**SULFETO DE SÓDIO:** produto formado na caldeira de recuperação no processo sulfato, pela redução em presença do carbono do sulfato de sódio. Forma com o hidróxido de sódio a lixívia branca ou licor de cozimento do processo sulfato.

**SULFIDEZ:** no processo sulfato é a relação entre sulfeto de sódio e a soma de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio.

**UMIDADE DA CELULOSE:** é a diferença entre o peso da amostra considerada e o peso da mesma amostra seca em estufa até peso constante, em condições específicas, segundo método de amostragem e precisão determinados. Comercialmente ela é usada para calcular o peso seco ao ar e o peso seco absoluto.

**VISCOSIDADE:** é a propriedade da celulose expressa pela medida da viscosidade de uma solução da mesma em um solvente adequado em condições específicas. A viscosidade está diretamente ligada ao grau de polimerização das moléculas de celulose, portanto, à resistência física das fibras.

## Apêndice B

### Métodos Matemáticos

#### B.1 Definições sobre o Método de Colocação Ortogonal

Neste apêndice faz-se a descrição da aplicação do método da colocação ortogonal ao modelo de Mirams e Nguyen (1994), visando a discretização da variável espacial relacionada com o tamanho do cavaco.

De uma forma genérica o modelo (já discutido no Capítulo 4) pode ser apresentado da seguinte forma por equações diferenciais ordinárias e parciais:

$$\frac{dA}{dt} = -R_i \quad (\text{B.1})$$

onde  $i$  refere-se aos reagentes: lignina do tipo 1 (L1) e do tipo 2 (L2), hemicelulose do tipo 1 (H1) e do tipo 2 (H2) e celulose do tipo 1 (C1) e do tipo 2 (C2).

$$A_i(0) = A_0 \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \frac{1}{CT^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial B}{\partial x} \right) - R_2 \quad (\text{B.3})$$

A equação (B.3) é para os reagentes  $\text{OH}^-$  e  $\text{HS}^-$ .

$$D = 60 \times 10^{-4} T^{1/2} \exp\left(\frac{-223 \times 10^3}{RT}\right) \cdot [1.24 \times 10^{-2} - 1.12 \times 10^{-4} (L + H + C + E)] \quad (\text{B.4})$$

Com as seguintes condições de contorno iniciais:

$$\left. \frac{\partial B}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$\left. \frac{\partial B}{\partial t} \right|_{x=1} = \frac{-D}{CT^2} \frac{\varepsilon}{\rho(l_w - \varepsilon/\rho)} \frac{\partial B}{\partial x}, \quad x=1 \quad (\text{B.6})$$

$$B(0) = B_0 \quad (\text{B.7})$$

Aplicando colocação ortogonal, temos o seguinte sistema de equações ordinárias:

$$\begin{cases} \frac{dA_i}{dt} = -Rw_l(A_i) \\ A_i(0) = A_0 \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

$$\left\{ \frac{dB_i}{dt} = \sum_{j=0}^{N+1} A_{ij} \alpha_j \cdot \sum_{k=0}^{N+1} A_{jk} B_k + \alpha_i \sum B_j C_j - R_i \right. \quad 1 \leq i \leq N \quad (\text{B.9})$$

Condição de Contorno em  $x = 0$ :

$$\sum_{j=0}^{N+1} A_{0,j} B_j = 0 \quad (\text{B.10})$$

Condições de Contorno em  $x = 1$ :

$$\frac{dB_{N+1}}{dt} = \alpha_{N+1} \beta \sum_{j=0}^{N+1} A_{N+1,j} B_j \quad (\text{B.11})$$

onde,

A e B são as matrizes da primeira e segunda derivadas do método da colocação ortogonal i número de pontos de colocação o qual varia de 0 à N+1, onde 0 representa condição de contorno em  $x = 0$  e N+1 em  $x = 1$ .

$$\alpha = \frac{D}{CT^2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{\varepsilon}{\rho(l_w - \varepsilon/\rho)}$$

Portanto, após a discretização do modelo temos um sistema de equações ordinárias e mais uma equação algébrica linha, equação 10.

A equação 10 permite calcular a concentração em  $x = 0$  em função das demais concentrações ao longo do cavaco.

No cavaco do componente A, utilizou-se em valor médio de B através do teorema do valor médio. Com isso, obtendo-se um valor médio ao longo do comprimento do cavaco. A integração ao longo do tempo das equações diferenciais ordinárias é feita pelo integrador LSODE, o qual permite obter o comportamento dinâmico do digestor.

Finalizando, a integração conjunta da discretização espacial (colocação ortogonal) e integração temporal (LSODE) é chamada Método das Linhas, o qual se mostrou satisfatório

na obtenção de resultados concordantes com a literatura e indústria conforme apresentado no Capítulo 4.

## B.2 Método de Newton

O método de Newton é talvez o método mais conhecido para a resolução de um sistema de equações não lineares. É uma extensão do Método de Newton-Rapson, para a solução de uma única equação.

Um sistema de  $n$  variáveis pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \tag{B.12}$$

Onde  $f_j(x_1, x_2, \dots, x_n)$  são funções lineares em  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Se

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_2 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad F = \begin{pmatrix} f_1(x) \\ \vdots \\ f_2(x) \end{pmatrix}$$

o sistema de equações não lineares acima pode ser representado na forma:  $F(x) = 0$

O método de Newton para encontrar o zero de uma função linear (Newton – Rapson) pode ser estendido para resolver o sistema (4.19). Neste caso uma iteração do método é dada por:  $x^{k+1} = x^k + s^k$ , onde  $s^k = -J(x^k)^{-1}F(x^k)$  ou  $J(x^k)s^k = -F(x^k)$ .

$J(x^k)$  é a matriz Jacobiana de  $F(x)$  calculada em  $x^k$ , ou seja:

$$C = (c_{\partial ij}) = J(x^k) = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1(x^k)}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1(x^k)}{\partial x_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n(x^k)}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n(x^k)}{\partial x_n} \end{vmatrix}$$

### B.3 Método de Gauss - Jordan

O algoritmo da redução de Gauss – Jordan é um método para resolver séries de equações lineares simultâneas.

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned}$$

Ou em notação matricial:  $\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{b}$

O procedimento consiste dos seguintes passos:

- 1) Formar uma matriz dos coeficientes aumentada  $n \times (n+1)$

$$C = (c_{\partial ij}) = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{1n} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & a_{2n} & b_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{nn} & b_n \end{bmatrix}$$

- 2) Selecionar o primeiro elemento pivô. Utilizando a estratégia do pivô diagonal, os elementos pivô serão os elementos diagonais da matriz aumentada  $c_{kk}$ . Assim o primeiro elemento pivô é  $c_{11}$  e  $k = 1$ . A fila á qual o elemento pivô pertence é chamada de fila pivô, e a coluna pivô.
- 3) Normalizar a fila pivô. Todos os elementos da fila pivô são divididos pelo elemento pivô.

- 4) Zerar a coluna pivô. Para cada fila  $i$ , excluindo a fila pivô, o elemento na coluna pivô  $c_{kk}$  é usado para multiplicar os elementos da fila pivô, e os produtos formados são subtraídos individualmente dos elementos correspondentes na fila  $i$  ( $c_{ij} \leftarrow c_{ij} - c_{ik}c_{kj}$ , para cada elemento  $j$  da fila  $i$ ). Repete-se o procedimento para todas as filas, exceto a fila pivô.
- 5) Passar para o elemento pivô seguinte.

Ao final do procedimento, a matriz resultante apresentará a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & c_{1,n+1} \\ 0 & 1 & 0 & c_{2,n+1} \\ 0 & 0 & 1 & c_{n,n+1} \end{bmatrix}$$

e a solução é dada pelo vetor  $x$

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{1,n+1} \\ c_{2,n+1} \\ c_{n,n+1} \end{bmatrix}$$

## B.4 Métodos de Runge – Kutta

Os métodos de Runge – Kutta são algoritmos explícitos para calcular  $y(x)$  ou  $\frac{dy}{dx}$  em pontos entre  $x_i$  e  $x_{i+1}$ . Eles são utilizados tanto para problemas de valores iniciais, como para problemas de valores de contorno. Uma abordagem mais ampla sobre problemas com valores iniciais e valores de contorno será considerada. A fórmula geral dos métodos de Runge – Kutta é dada por:

$$u_{i+1} = u_i + \sum_{j=1}^M W_j K_j \tag{B.13}$$

Onde:

$$K_j = hf \left( x_i + c_j h, u_i + \sum_{l=1}^{j-1} a_{jl} k_l \right) \quad e \quad c_1 = 0 \tag{B.14}$$

O método de Runge – Kutta de primeira ordem é o método de Euler, e os métodos Runge – Kutta mais utilizados são os métodos de Runge – Kutta de 4ª ordem.

Pode-se dizer que os métodos de Runge – Kutta de ordem p se caracterizam pelas três propriedades:

- 1) São de passo um.
- 2) Não exigem o cálculo de qualquer derivada de  $f(x,y)$  pagam, por isso, o preço de calcular  $f(x,y)$  em vários pontos.
- 3) Após expandir  $f(x,y)$  por Taylor para função de duas variáveis em torno de  $(x_n, y_n)$  e agrupar os termos semelhantes, sua expressão coincide com a do método de série de Taylor de mesma ordem.

#### B.4.1 Runge – Kutta 2ª ordem

$$u_{i+1} = u_i + h[K_1 + K_2] \quad i=0,1,\dots,N-1 \quad (\text{B.15})$$

$$K_1 = f(x_i, u_i) \quad (\text{B.16})$$

$$K_2 = u_i + hf(x_i, u_i) \quad (\text{B.17})$$

#### B.4.2 Runge – Kutta 3ª ordem

$$u_{i+1} = u_i + \frac{h}{6}[k_1 + 4k_2 + k_3] \quad i = 0,1,\dots,N-1 \quad (\text{B.18})$$

$$K_1 = f(x_i, u_i) \quad (\text{B.19})$$

$$K_2 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, u_i + \frac{hK_1}{2}\right) \quad (\text{A.20})$$

$$K_3 = f(x_i + h, u_i + 2hK_2 - hK_1) \quad (\text{B.21})$$

### B.4.3 Runge – Kutta 4ª ordem

$$u_{i+1} = u_i + \frac{h}{6}[K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4] \quad i = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{B.22})$$

$$K_1 = f(x_i, u_i) \quad (\text{B.23})$$

$$K_2 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, u_i + \frac{hK_1}{2}\right) \quad (\text{B.24})$$

$$K_3 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, u_i + \frac{hK_2}{2}\right) \quad (\text{B.25})$$

$$K_4 = f(x_i + h, u_i + hK_3) \quad (\text{B.26})$$

### B.4.4 Runge – Kutta – Gill

$$u_{i+1} = u_i + \frac{(K_1 + K_2)}{6} + \frac{(bK_2 + dK_3)}{3} \quad i = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{B.27})$$

$$K_1 = h \cdot f(x_i, u_i) \quad (\text{B.28})$$

$$K_2 = h.f\left(x_i + \frac{h}{2}, u_i + \frac{K_1}{2}\right) \quad (\text{B.29})$$

$$K_3 = h.f\left(x_i + \frac{h}{2}, u_i + aK_1 + bK_2\right) \quad (\text{B.30})$$

$$K_4 = h.f\left(x_i + h, u_i + cK_2 + dK_3\right) \quad (\text{B.31})$$

$$a = \frac{\sqrt{2}-1}{2} \quad b = \frac{2-\sqrt{2}}{2} \quad c = -\frac{\sqrt{2}}{2} \quad d = \frac{\sqrt{2}+2}{2} \quad (\text{B.32})$$

#### B.4.5 Runge – Kutta – Fehlberg

$$u_{i+1} = u_i + \left( \frac{25}{216} K_1 + \frac{1408}{2565} K_3 + \frac{2197}{4104} K_4 - \frac{K_5}{5} \right) \quad i = 0, 1, \dots, N-1 \quad (\text{B.33})$$

$$u_{i+1}^* = u_i + \left( \frac{16}{135} K_1 + \frac{6656}{12825} K_3 + \frac{28561}{56430} K_4 - \frac{9}{50} K_5 + \frac{2}{55} K_6 \right) \quad (\text{B.34})$$

Onde:

$u_{i+1}$  é calculado usando passo  $h$

$u_{i+1}^*$  é calculado usando passo  $h/2$

$$K_1 = h.f(x_i, u_i) \quad (\text{B.35})$$

$$K_2 = hf\left(x_i + \frac{h}{4}, u_i + \frac{K_1}{4}\right) \quad (\text{B.36})$$

$$K_3 = hf \left( x_i + \frac{3h}{8}, u_i + \frac{3K_1}{32} + \frac{9K_2}{32} \right) \quad (\text{B.37})$$

$$K_4 = hf \left( x_i + \frac{12h}{13}, u_i + \frac{1932}{2197} K_1 - \frac{7200}{2197} K_2 + \frac{7296}{2197} K_3 \right) \quad (\text{B.38})$$

$$K_5 = hf \left( x_i + h, u_i + \frac{439}{216} K_1 - 8K_2 + \frac{3680}{513} K_3 - \frac{845}{4104} K_4 \right) \quad (\text{B.39})$$

$$K_6 = hf \left( x_i + \frac{h}{2}, u_i - \frac{8}{27} K_1 + 2K_2 - \frac{3544}{2565} K_3 + \frac{1859}{4104} K_4 - \frac{11}{40} K_5 \right) \quad (\text{B.40})$$

## B.5 Quadratura Gaussiana

A aproximação numérica de uma integral definida pode ser representada pela seguinte expressão:

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{j=1}^N w_j f(x_j) \quad (\text{B.41})$$

Que é comumente conhecida como quadratura Gaussiana, pois tais fórmulas foram primeiramente estudadas por Gauss. Os  $w_j$  são  $N$  pesos positivos dados aos  $N$  valores da função  $f(x_j)$ . Se  $x_j$  e  $w_j$  não são fixos, então temos  $2N$  parâmetros que poderiam ser usados para definir um polinômio de grau  $N-1$ .

Pode ser demonstrado que se  $f(x)$  é um polinômio de grau  $2N-1$  ou menor, então a integral (B.41) torna-se exata quando os  $N$  pontos  $\{x_j\}$ , nos quais a função  $f(x)$  e os pesos devem ser avaliados, são tomados como as raízes de polinômios ortogonais de grau  $N$  sobre o intervalo  $[a,b]$ . Quando a função  $f(x)$  é um polinômio de grau  $N$  e os pontos de quadratura  $\{x_j\}$  são conhecidos, os pesos são facilmente determinados substituindo-se  $f(x) = x_i$ ,  $i = 0, 1, \dots, N$  em (B.41). Desta forma:

$$e_i = \sum_{j=1}^N w_j x_j^i \quad i=0,1,\dots,N \quad (\text{B.42})$$

$$e_i = \int_a^b x^i dx = \frac{b^{i+1} - a^{i+1}}{i+1} \quad (\text{B.43})$$

A solução desse conjunto de equações fornecerá então os pesos  $\{w_j\}$

Uma forma mais geral da equação (B.41) poderá incluir uma função ponderada  $w(x)$ .

$$\int_a^b w(x) f(x) dx = \sum_{j=1}^N w_j f(x_j) \quad (\text{B.44})$$

Para cada escolha da função ponderada  $w(x)$ , obtém-se um conjunto diferente de pesos  $\{w_j\}$  na quadratura. Quando a função ponderada  $w(x)$  toma a forma da função ponderadora usada na definição do polinômio ortogonal correspondente, as expressões obtidas para computar os pesos  $\{w_j\}$  da quadratura são chamadas de quadratura de Gauss-Jacobi, Gauss-Legendre, Gauss-Laguerre, Gauss-Chebyshev e Gauss-Hermite.

### B.5.1 Quadratura de Radau

A utilização de um ponto de quadratura extra em  $x = 0$  ou  $x = 1$  foi feita por Radau. No caso da avaliação da integral:

$$\int_0^1 w(x) f(x) dx = \sum_{j=1}^N w_j f(x_j) + w_{N+1} f(x_{N+1}) \quad (\text{B.45})$$

com  $w(x) = (1-x)^\alpha x^\beta$  pela fórmula de Radau incluindo o limite  $x = 1$ , a escolha correta dos  $N$  pontos de quadratura interiores devem ser os zeros de  $P_N^{(\alpha+1,\beta)}(x)$ . Para polinômios de grau menor ou igual a  $2N$ , a quadratura de Radau fornece a integral exata. Para o caso de utilização do limite  $x = 0$  como ponto de quadratura extra para avaliar:

$$\int_0^1 w(x)f(x)dx = w_0f(x_0) + \sum_{j=1}^N w_jf(x_j) \quad (\text{B.46})$$

A escolha correta dos N pontos de quadratura interiores devem ser os zeros de  $P_N^{(\alpha, \beta+1)}(x)$ .

### B.5.2 Quadratura de Lobatto

A utilização de dois pontos extras de quadratura em  $x = 0$  e  $x = 1$ , foi feita por Lobatto. A avaliação da integral:

$$\int_0^1 (1-x)^\alpha x^\beta f(x)dx = w_0f(x_0) + \sum_{j=2}^N w_jf(x_j) + w_{N+2}f(x_{N+2}) \quad (\text{B.47})$$

Pela fórmula de Lobatto produz exatamente a integral (B.47) se  $f(x)$  é um polinômio de grau  $2N+1$  ou menor, onde os N pontos de quadratura interiores são dados como os zeros de polinômios de Jacobi  $P_N^{(\alpha+1, \beta+1)}(x)$ .