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

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE DIGESTORES KRAFT DESCONTÍNUOS UTILIZANDO REDES NEURAIS E MODELO HÍBRIDO-INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS EM TEMPO REAL

Autora: Natascha Vigdis Polowski

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas, 2009

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

P767m

Polowski, Natascha Vigdis
Modelagem e otimização de digestores kraft descontínuos utilizando redes neurais e modelo hibrido-integração de processos em tempo real / Natascha Vigdis Polowski. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Lignocelulose. 3. Redes neurais (Computação). 4. Eucalipto. 5. Autoclaves. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling and optimization of descontinuous kraft digesters using neural networks and hybrid model-integration of processes in real time
Palavras-chave em Inglês: Kraft process, Lignocellulose, Neural networks (Computer science), Eucalyptus, Autoclaves
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Doutor em Engenharia Química
Banca examinadora: Song Won Park, Carlos Eduardo Vaz Rossel, Daniel Ibraim Atala, Reginaldo Guirardelo
Data da defesa: 26/06/2009
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Natascha Vigdis Polowski e aprovada em 26 de junho de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. – Rubens Maciel Filho

Prof. Dr. Song Won Park

DEQ/USP

Prof. Dr. Carlos Eduardo Rossell

CTBE

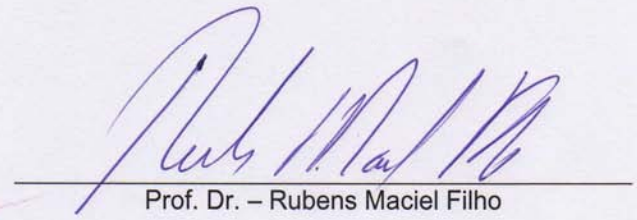
Prof.Dr. Daniel Ibraim Atala

CTC

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

FEQ/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Prof. Dr. – Rubens Maciel Filho

AGRADECIMENTOS

"*Quando uma pessoa se decide a melhorar suas condições de vida e sabe disciplinar sua mente, com vontade inabalável em direção ao seu objetivo, tudo de bom e oportuno virá a seu encontro: bons livros, bons amigos, criaturas simpáticas e outros meios que lhe ajudarão a realizar seus justos desejos***".** *James Allen*

Não tenho palavras para agradecer o apoio desprendido pelas pessoas que me amam e que me incentivaram a terminar o Doutorado na Unicamp. Foi uma conquista pessoal de superação e determinação. De coração, agradeço a minha Família (minha mãe Neiva e minha irmã Danielle) por me incentivarem e pelas palavras de apoio.

Agradeço a minha querida professora Maria da Graça Videira Sousa Carvalho (Universidade de Coimbra – Portugal) por ter me ensinado a parte experimental sobre os testes relacionados ao cozimento e por ter me orientado em 2007, no RAIZ.

Ao Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ), pelo fornecimento de cavacos para os testes experimentais e pela disponibilização dos equipamentos envolvidos no cozimento.

Agradeço ao Laboratório de Celulose e Papel (LCP) do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), aos professores Alfredo Mokfienski, José Luiz Colodette e José Livio Gomide.

Ao meu ex-professor da PUC-PR, Eduardo Dechechi que desprendeu de tempo após o expediente, para me ajudar com os softwares desenvolvidos no doutorado. Agradeço a sua esposa por ter permitido que o senhor me orientasse no período que fiquei em Curitiba.

Aos meus amigos do LOPCA (Mylene, Rodrigo, Delba, Caliane, Elmer, Betânea) pelas palavras de conforto, amizade e otimismo.

Aos professores Maria Regina e Rubens pelo apoio e incentivo para terminar a Tese.

À FAPESP pelo apoio financeiro viabilizando a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos três modelos para predição de Número Kappa (Modelo Determinístico, Modelo Neural e Modelo Híbrido). O Modelo determinístico inclui transferência de massa e reações cinéticas intrínsecas baseadas em reações paralelas de lignina, celulose e hemicelulose. Este 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). O modelo é específico para polpa de eucalipto (fibra curta) e digestor batelada. Umas das contribuições para este modelo proposto foram às inclusões de reações para lignina, hemicelulose e celulose total, carboidratos, além do Número Kappa. Para Modelo Determinístico foram utilizados dados experimentais coletados no RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel e dados gerados pelas simulações. As variáveis operacionais utilizadas como dados de entrada foram: espessura, temperatura inicial, álcali efetivo, relação licor madeira, tempo de cozimento, densidade e porosidade.

O Modelo Determinístico também foi desenvolvido para digestor contínuo e foi validado com dados industriais para fibra curta de eucalipto. A modelagem feita para um digestor batelada é a mesma que para um digestor contínuo, sendo que no contínuo existem de 3 a 4 etapas dentro do equipamento. Por conseguinte, o digestor contínuo é modelado como se fosse um batelada só que fracionadamente (temperaturas e tempos para cada estágio do equipamento e de forma seqüencial).

Neste trabalho foi empregado um método de otimização (Programação Quadrática Sucessiva) para definir o procedimento de operação no digestor contínuo permitisse a obtenção do produto (polpa) com teores inferiores a 1,5 % de lignina residual. Industrialmente este valor está em torno de 3 % de lignina residual.

O Modelo Neural proposto é do tipo "feedforward" e com treinamento por retropropagação. Para este modelo as variáveis de entrada (inputs) foram temperatura, álcali efetivo e Fator H. A variável de saída (output) é o Número Kappa. A quantidade de neurônios ocultos foi definida pelo modelo neural que apresentou o menor erro para o

conjunto de validação e treinamento. O número de interações também foi definido a partir do menor erro gerado pelas simulações. Este modelo foi validado com dados industriais e experimentais.

O Modelo Híbrido utilizou como variáveis de entrada Kappa Neural e Teórico, temperatura e Fator H e a variável de saída é o Número Kappa Híbrido. Este foi validado com dados industriais.

Os modelos apresentados (Determinístico, Neural e Híbrido) são ferramentas úteis para as fábricas de celulose e papel, uma vez que existe a possibilidade de serem aplicados para simulação de processos, otimização e controle. Os modelos podem ser testados para diferentes condições operacionais sem alterar a produção. Além de possibilitarem melhor controle de algumas variáveis no processo fabril, isto, sem perda de qualidade do produto. Neste estudo a rede neural e os modelos cinéticos apresentaram resultados equivalentes.

Palavras-chaves: Número Kappa, Modelo Determinístico, Modelo Neural e Modelo Híbrido.

ABSTRACT

In this work three models were developed for prediction of Kappa number (Deterministic Model, Neural and Hybrid Model). The Deterministic Model includes mass transfer and reaction kinetics based on intrinsic parallel reactions of lignin, cellulose and hemicellulose. This divides the process of Delignification in 3 stages or phases, with the 3 phases correspond to 3 different types of lignin (initial, bulk and residual). The model is specific to the eucalyptus pulp (short fiber) and batch digester. One of the contributions to this proposed model were the inclusion of reactions for lignin, cellulose and hemicellulose total, carbohydrates, than the Kappa number. Deterministic model was used for experimental data collected in the RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel and data generated by simulations. The operating variables used as input data were: thickness, initial temperature, effective alkali, liquor ratio wood, the cooking time, density and porosity.

The Deterministic Model was developed for continuous digester, and was validated with industrial data for short fiber eucalyptus. The modeling done for a batch digester is the same as for a continuous digester, which are continuous in 3 to 4 steps inside the equipment. Wherefore the continuous digester is modeled as a single batch that fractionation (temperatures and times for each stage of the equipment and sequential manner).

This study employed a method of optimization (Successive Quadratic Programming) to define the procedure for operation in continuous digester allowed to obtain the product (pulp) with levels below 1.5% of residual lignin. Industrially this value is around 3% of residual lignin.

The Neural Model is proposed as "feedforward" and training by backpropagation. For this model the input variables were temperature, effective alkali and H-Factor. The variable output is the Kappa number. The number of hidden neurons was defined by the neural model that showed the smallest error for the set of validation and training. The

number of interactions was also determined from the smallest error generated by simulations. This model was validated with experimental and industrial data.

The hybrid model used as input variables and Kappa Neural theoretical, temperature, and factor H and the output variable is the number Kappa Hybrid. This was validated with industrial data.

The models presented (deterministic, Neural and Hybrid) are useful tools for the manufacture of pulp and paper, since there is the possibility to be applied to simulation of processes, optimization and control. The models can be tested for different operating conditions without changing the output. Besides, allowing better control of some variables in the manufacturing process, ie without loss of quality of product. In this study, the neural network and the kinetic models showed similar results.

Keywords: Kappa number, Deterministic Model, Neural Model and Hybrid Model.

NOMENCLATURA

A	Concentração de álcali no líquido	mol/L
A, B	Constantes para uma determinada reação	Adimensional
Ac	Percentual de Acetil	% na madeira
A_0	Constante	Adimensional
a,b,c	Ordem cinética da reação	Adimensional
B_W	Número de Biot	Adimensional
C_1 e C_2	Celulose tipo 1 e 2	%(madeira seca)
C_i	Concentração da espécie i na fase cavaco	Adimensional
C_{ib}	Concentração da espécie i na fase líquida	Adimensional
D	Difusividade	cm^2/min
D_i	Difusividade da espécie i	cm^2/min
E	Energia de Ativação	cal/mol, kJ/mol
E	Quantidade de extrativos presentes na madeira	% (madeira seca)
$ECCSA_r$	Seção capilar transversal efetiva na direção radial	Adimensional
k_1, k_2	Constantes cinéticas	Adimensional
H_1 e H_2	Hemicelulose tipo 1 e 2	% (madeira seca)
L	Percentual de Lignina	% na madeira
L_1 e L_2	Lignina tipo 1 e 2	% (madeira seca)
$[OH^-]$	Concentração de álcali efetivo	mol/L
R	Constante de Gás	cal/molK, J/molK
Ra_i	Taxa de reação da espécie i	Adimensional
[S]	Concentração de Sulfeto	mol/L
S	Fração de sólidos	Adimensional
$[HS^-]$	Concentração de hidrosulfeto	mol/L
t	Tempo	min
T	Temperatura	K
V_c	Volume do cavaco	m^3
V_0	Volume do inicial do líquido	m^3
x	Distância da frente de penetração	Adimensional

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

- Letras Gregas

α_i	Difusividade da espécie i	Adimensional
δ	Profundidade da frente de penetração	Adimensional
ρ	Densidade da madeira	kg/dm^3
ε	Porosidade	Adimensional
μ_{licor}	Viscosidade do Licor	cP
$\mu_{w,298}$	Viscosidade da água a 298K	cP
μ_w	Viscosidade da água	cP

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE **1**
1.1 Objetivos 1
1.2 Organização da Tese 2

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **4**
2.1 Introdução 4

2.2 Principais Tipos de Fibras de Eucalyptus para a Fabricação de Celulose no Brasil 5
2.3 Fibras que Podem ser Utilizadas no Processo Kraft 6
2.3.1 Cinética dos Constituintes da Madeira 13
2.3.1.1 Reações da Lignina 15
2.3.1.2 Reações dos Carboidratos 19
2.3.1.3 Extrativos 20

2.4 Processo Kraft 22
2.4.1 Ciclo de Recuperação de Produtos Químicos 35
2.4.2 Fluxograma Geral de Obtenção de Celulose e Papel 36

2.5 Modelo Determinístico 37
2.5.1 Modelo de Vroom (1957) 40
2.5.2 Modelo de Jiménez e Gustafson (1989) 41
2.5.2.1 Equações do Modelo 42
2.5.3 Modelo de Mirams e Nguyen (1994) 43
2.5.3.1 Equações do Modelo 45
2.5.4 Modelo de Vanchinathan e Krishnagopalan (1995) 46
2.5.4.1 Equações do Modelo 47
2.5.5 Modelo de Jian Li et al (2000) 47
2.5.5.1 Equações do Modelo 49
2.5.6 Modelo de Saltin (1992) para Digestor Contínuo 51
2.5.6.1 Equações do Modelo 53
2.5.7 Discussão Sobre os Modelos Estudados 55

2.6 Otimização SQP 57
2.6.1 Estrutura em Uma Camada 58
2.6.2 Estrutura em Duas Camadas 60

2.7 Introdução às Redes Neurais 63
2.7.1 Arquitetura de RNA'S 69
2.7.2 Aprendizado 71
2.7.3 Função de Ativação 73
2.7.4 Retropropagação (Backpropagation) 74

2.7.5 Modelagem Híbrida com Redes Neurais Artificiais 75

2.8 Conclusão 77

CAPÍTULO 3 – DIGESTOR BATELADA 78
3.1 Introdução 78

3.2 Modelo Proposto para o Digestor Batelada 79
3.2.1 Equações do Modelo 81
3.3 Diagrama de Bloco para Resolução do Modelo Desenvolvido 82

3.4 Resultados do Modelo Determinístico para o Digestor Batelada 83
3.4.1 Temperatura e Tempo de Cozimento 85
3.4.1.1 Diferentes Temperaturas Iniciais para um Tempo de Cozimento Constante 85

3.5 Análise dos Dados da Literatura e Dados Industriais 93
3.5.1 Diferentes valores para Relação Licor/ Madeira e Temperatura Inicial 93
3.5.2 Diferentes Composições da Madeira 96

3.6 Condições Operatórias do Digestor Batelada para Cozimentos Realizados no Raiz 99
3.6.1 Fluxograma 101
3.6.2 Rampa dos Perfis de Temperatura para o Digestor Batelada 102
3.6.3 Dados experimentais do Cozimento Batelada 103
3.6.4 Tabela de Resultados dos Cozimentos Batelada Convencional 105
3.6.4.1 Resultados Relacionando o IK pelo AE em Diferentes Tempos de Cozimento 107
3.6.4.2 Resultados relacionando o IK pela Temperatura em Diferentes AE 109
3.6.4.3 Resultados Relacionados ao IK pelo Fator H em diferentes AE 112
3.6.5 Redes Neurais para Digestor Batelada com Dados Coletados no RAIZ 113
3.6.5.1 Número de Interações 115
3.6.5.2 Valores para Taxa de Aprendizagem (MI) e para Termo de Momentum (MO) 115
3.6.5.3 Número de Neurônios na Camada Oculta 116
3.6.5.4 Parâmetros Obtidos 117
3.6.5.5 Resultados para Validação do Modelo 118
3.6.5.6 Resultado para Treinamento do Modelo 119

3.7 Conclusão 120

CAPÍTULO 4 – DIGESTOR CONTÍNUO 121
4.1 Introdução 121

4.2 Tipos de Cozimento Contínuo 122

4.3 Modelagem para o Digestor Contínuo 125
4.3.1 Tempo e Temperatura para Zona de Impregnação 126
4.3.2 Tempo e Temperatura para Zona de Aquecimento 131
4.3.3 Tempo e Temperatura para Zona de Cozimento 131

4.3.4 Tempo e Temperatura para Zona de Lavagem 132
4.4 Modelo Estatístico 133
4.4.1 Planejamento Fatorial para Temperatura Inicial (Tfo), Álcali Efetivo (AE), Tempo de Cozimento (Tcozimento) e Espessura do Cavaco (Ct) 136
4.4.2 Análise da Espessura do Cavaco (CT), Temperatura Inicial (Tfo) e o Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO) 138
4.4.3 Análise do Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO), do Álcali Efetivo (AE) e da Espessura (CT) 140
4.4.4 Analise da Temperatura Inicial (Tfo), do Álcali Efetivo (AE) e da Espessura (CT) 142
4.4.5 Análise da Temperatura Inicial (Tfo), do Álcali Efetivo (AE) e o Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO) 144

4.5 Otimização para o Digestor Contínuo 147
4.5.1 Otimização das Variáveis Carga Alcalina, a Temperatura e o Tempo de Cozimento em Função do Rendimento da Polpa 148
4.5.2 Simulações para a Carga Alcalina 150
4.5.3 Redes Neurais 152
4.5.4 Modelo Neural para Digestor Contínuo 152
4.5.4.1 Coleta de Dados para o Digestor Contínuo 155
4.5.4.2 Definição da Arquitetura Neural 155
4.5.4.3 Definição da Quantidade de Neurônios Ocultos 156
4.5.4.4 Seleção do Modelo Neural 156
4.5.4.5 Desenvolvimento do Modelo Neural 156
4.5.5 Desenvolvimento da Rede Neural para Digestor Contínuo 158
4.5.6 Escolha dos parâmetros a serem utilizados na Rede Neural 160
4.5.6.1 Número de Interações 160
4.5.6.2 Valores para Taxa de Aprendizagem (MI) e para Termo de Momentum (MO) 160
4.5.6.3 Número de Neurônios na Camada Oculta 161
4.5.6.4 Parâmetros Obtidos 162
4.5.7 Modelo Híbrido utilizando dados para Digestor Contínuo 163
4.5.8 Resultados do Modelo Neural, Modelo Determinístico e Modelo Híbrido para Digestor Contínuo 164
4.5.8.1 Zona de Impregnação 164
4.5.8.2 Zona de Aquecimento 167
4.5.8.3 Zona de Cozimento 169

4.6 Conclusão 172

CAPÍTULO 5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 173
5.1 Introdução 173

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros 174
5.2.1 Ácido Hexeneurônico (HexA) 174
5.2.2 Controle DMC 175

5.3 Conclusão 177

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 177

ANEXO A 189

ANEXO B 197

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Eucalyptus urograndis com 30 dias 6
Figura 2.2: Araucária 7
Figura 2.3: Morfologia da Madeira e da Fibra (Fonte: MOKFIENSKI, 2009) 8
Figura 2.4: Aspectos Anatômicos da Madeira (Fonte: MOKFIENSKI, 2009) 9
Figura 2.5: Parte da Estrutura Química da Celulose (Fonte: ROWELL et. al, 2005) 10
Figura 2.6: Microfibrilas (Fonte: KNOWPULP) 11
Figura 2.7: Origem da Celulose (Fonte: GUIMARÃES, 2004) 11
Figura 2.8: Unidades Monoméricas (Fonte: KLOCK, 2006) 12
Figura 2.9: Precursores Primários da Lignina (Fonte: KLOCK, 2006) 13
Figura 2.10: Composição do Licor Negro Fraco Extraído do Digestor. (Fonte: SENAI—CETCEP) 14
Figura 2.11: Reações de Deslignificação (GOMIDE, 2009) 16
Figura 2.12: Fases da Reação da Lignina em Função do Tempo (Fonte: ARACRUZ CELULOSE) 18
Figura 2.13: Estrutura da Lignina (Fonte: KLOCK, 2006) 18
Figura 2.14: Classificação dos Componentes Estranhos da Madeira (Fonte: KLOCK, 2006) 21
Figura 2.15: Composição da Química da Madeira (Fonte: KLOCK, 2006) 21
Figura 2.16: Indústria de Celulose (Fonte: ARACRUZ CELULOSE) 23
Figura 2.17: Processo de obtenção da celulose (Fonte: ARACRUZ CELULOSE) 24
Figura 2.18: Florestas a Matéria-prima (Fonte: ARACRUZ CELULOSE) 25
Figura 2.19: Preparo da Madeira – Fluxograma Básico (Fonte: MOKFIENSKI, 2009) 26
Figura 2.20: Análise dos Cavacos 27
Figura 2.21: Digestor Batelada e Contínuo (Fonte: KOWPULP) 27
Figura 2.22: Lavador tipo DDWs (Fonte: ANDRITZ) 28
Figura 2.23: Concentração do Licor Negro na Evaporação (Fonte: SENAI – CETCEP) 29
Figura 2.24: Evaporadores de Múltiplos-Efeitos (Fonte: ARACRUZ CELULOSE) 29
Figura 2.25: Evaporador Tipo MVR (Fonte: ABRINOX) 30
Figura 2.26: Planta de Evaporação Tipo LTV (Fonte: ABRINOX) 30
Figura 2.27: Caldeira de Recuperação (Fonte: SENAI- CETCEP) 31
Figura 2.28: Caustificação e Calcinação (Fonte: SENAI- CETCEP) 32
Figura 2.29: Forno de Cal (Fonte: SENAI - CETCEP) 32
Figura 2.30: Polpa de celulose Branqueada (Fonte: KOWPULP) 35
Figura 2.31: Ciclo de Recuperação de Produtos Químicos (Fonte: CASEY,1980) 35

Figura 2.32: Fluxograma geral de obtenção de celulose e papel (Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA. Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica. São Paulo: IPT, 1988) 36
Figura 2.33: Tipo de Escoamento nas Diferentes Partes do Digestor Contínuo 51
Figura 2.34: Esquema e Otimização em Uma Camada 59
Figura 2.35: Esquema e Otimização em Duas Camadas 62
Figura 2.36: Comparação do Modelo Biológico com Modelo Neural 63
Figura 2.37: Constituintes da Célula Neural 63
Figura 2.38: Organização do Sistema Nervoso 64
Figura 2.39: Sistema Nervoso - visão Engenharia 65
Figura 2.40: Modelo de um Neurônio Clássico 65
Figura 2.41: Organização em Camadas de uma RNA 69
Figura 2.42: Rede de uma Única Camada 70
Figura 2.43: Rede de Múltiplas Camadas 70
Figura 2.44: RNA tipo Feedforward 70
Figura 2.45: RNA tipo Feedback 71
Figura 2.46: Fases da Rede MLP 72

Figura 3.1: Fluxograma do Modelo Determinístico 83
Figura 3.2: Esquema das Composições da Madeira 84
Figura 3.3: Lignina Tipo 1 x Tempo 87
Figura 3.4: Lignina Tipo 2 x Tempo 87
Figura 3.5: Lignina Removida Durante Cozimento Kraft (McDONOUGH, 1998) 88
Figura 3.6: Lignina Total x Tempo 89
Figura 3.7: Hemicelulose Total x Tempo 90
Figura 3.8: Glucomannan and Xylan no Processo Kraft (AURELL e HARTLER, 1965) 91
Figura 3.9: Celulose Total x Tempo 91
Figura 3.10: Carboidratos x Tempo 92
Figura 3.11: Carboidratos x Lignina 93
Figura 3.12: Rendimento de carboidrato versus lignina para Madeira de Pinus (VIRKOLA, 1983; TUNC, 2003) 93
Figura 3.13: Carboidrato Total x Tempo 95
Figura 3.14: Lignina Total x Tempo 95
Figura 3.15: Carboidratos Total x Tempo 98
Figura 3.16: Celulose Total x Tempo 98
Figura 3.17: Lignina Total x Tempo 98
Figura 3.18: Lignina x Tempo (AGUIAR, 2000) 98
Figura 3.19: Hemicelulose Total x Tempo 99
Figura 3.20: Hemicelulose x Tempo (CHRISTENSEN et al., 1983) 99
Figura 3.21: Fluxograma Cozimento Batelada 102
Figura 3.22: Comportamento da Rampa de Temperatura 103
Figura 3.23: Seqüência para Determinação do Número Kappa 105
Figura 3.24: Relação entre IK e AE no tempo de 70min 107
Figura 3.25: Relação entre IK e AE no tempo de 90min 107
Figura 3.26: Relação entre IK e AE no tempo de 110 min 108
Figura 3.27: Relação entre IK e Temperatura de Cozimento no tempo de 70min 109
Figura 3.28: Relação entre IK e Temperatura de Cozimento no tempo de 90min 109

Figura 3.29: Relação entre IK e Temperatura de Cozimento no tempo de 110min 110
Figura 3.30: Relação entre IK e Fator H no tempo de 70min 112
Figura 3.31: Relação entre IK e Fator H no tempo de 90min 112
Figura 3.32: Relação entre IK e Fator H no tempo de 110min 113
Figura 3.33: Esquema da Rede Neural adotada no Trabalho 114
Figura 3.34: Visualização dos Erros em Função do Número de Neurônios na Camada Oculta 117
Figura 3.35: Comportamento da RN Juntamente com os Dados Experimentais para Validação 118
Figura 3.36: Comportamento da RN Juntamente com os Dados Experimentais para Treinamento 119

Figura 4.1: Peneiras de Extração 124
Figura 4.2: Tipos de Cozimento 124
Figura 4.3: Esquema das Zonas de um Digestor Contínuo (Fonte: SENAI- CETCEP) 126
Figura 4.4: Sentido da Impregnação nos Cavacos (Fonte: SENAI—CETCEP) 127
Figura 4.5: Comparação do Cavaco com uma Parede (Fonte: SENAI- CETCEP) 128
Figura 4.6: Vaso de Impregnação e Digestor Contínuo (Fonte: SENAI- CETCEP) 128
Figura 4.7: Lignina Total x tempo 130
Figura 4.8: Carboidrato Total x tempo 130
Figura 4.9: Diagrama Esquemático da Utilização da Metodologia de Planejamento Fatorial 135
Figura 4.10: Pareto para das variáveis CT, Tfo, tCOZIMENTO para CL 140
Figura 4.11: Pareto para as Variáveis tCOZIMENTO, AA, CT, para CL 142
Figura 4.12: Pareto para as Variáveis Temperatura Inicial, AE e tCOZIMENTO 144
Figura 4.13: Pareto para as Variáveis Tfo, AA, tCOZIMENTO para CL 146
Figura 4.14: Comportamento do AE ao Longo do Tempo para os Carboidratos 151
Figura 4.15: Etapas dentro de um Digestor Contínuo (Fonte: KNOWPULP) 153
Figura 4.16: Foto de um Digestor Contínuo (Fonte: KNOWPULP) 153
Figura 4.17: Esquema da Rede Neural Adotada no Trabalho 157
Figura 4.18: Esquema do Modelo Neural 159
Figura 4.19: Escolha do Número de Neurônios na Camada Oculta 162
Figura 4.20: Esquema do Modelo Híbrido 163
Figura 4.21: Zona de Impregnação do Digestor (Fonte: KNOWPULP) 165
Figura 4.22: Comportamento do Número Kappa Teórico vs Temperatura 166
Figura 4.23: Comportamento dos Modelos Neural, Híbrido e dados Industriais para Zona de Impregnação 167
Figura 4.24: Comportamento do Número Kappa Teórico vs Temperatura 168
Figura 4.25: Comportamento dos Modelos Neural, Híbrido e dados Industriais para Zona de Aquecimento 169
Figura 4.26: Comportamento do Número Kappa Teórico ao Longo do Tempo 170
Figura 4.27: Comportamento dos Modelos Neural, Híbrido e dados Industriais para Zona de Cozimento 171

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição Média de Madeiras de Coníferas e Folhosas 10
Tabela 2.2: Processos de Polpação 24

Tabela 3.1: Composição da Madeira 84

Tabela 3.2: Variáveis de Entrada do Digestor na Literatura 85
Tabela 3.3: Dados de Entrada para Diferentes Tfo 87
Tabela 3.4: Dados Industriais e Dados da Literatura 94
Tabela 3.5: Dados da Relação Licor/Madeira Encontrados na Literatura 94
Tabela 3.6: Diferentes Composições para a Madeira 96
Tabela 3.7: Dados de Entrada para Simulação 97
Tabela 3.8: Resultados Obtidos com os Cozimentos Batelada Convencional 106
Tabela 3.9: Efeito das Variáveis de Cozimento (Fonte: CARVALHO, 1999) 111
Tabela 3.10: Resultados para Escolha dos Números de Interações 115
Tabela 3.11: Resultado para Escolha dos Valores de MI e MO 116
Tabela 3.12: Dados de Entrada para as Simulações com Valores Fixos 116
Tabela 3.13: Resultados das Simulações 116
Tabela 3.14: Parâmetros a Serem Utilizados como Padrão para Futuras Simulações 117

Tabela 4.1: Tempo de Impregnação e Temperatura para dados retirados da Literatura e Industriais 129
Tabela 4.2: Dados de Entrada para Simulação na Zona de Impregnação 129
Tabela 4.3: Planejamento Fatorial Completo para 3 Variáveis 136
Tabela 4.4: Matriz de Planejamento Experimental Segundo Planejamento Fatorial Simples 23 para CT, Tfo, tCOZIMENTO e Concentração de Lignina Total (CL) 139
Tabela 4.5: Efeitos Estimados das Variáveis CT, Tfo, tCOZIMENTO para CL 139
Tabela 4.6: ANOVA para as Variáveis CT, Tfo, tCOZIMENTO para CL 139
Tabela 4.7: Matriz de Planejamento Experimental Segundo Planejamento Fatorial Simples 23 para tCOZIMENTO, AE, CT para CL 141
Tabela 4.8: Efeitos Estimados das Variáveis tCOZIMENTO, AE, CT, para CL 141
Tabela 4.9: ANOVA para as variáveis tCOZIMENTO, AE, CT, para CL 141
Tabela 4.10: Matriz de Planejamento Experimental Segundo Planejamento Fatorial Simples 23 para Tfo, AE e CT 143
Tabela 4.11: Efeitos estimados das variáveis Tfo, AE e tCOZIMENTO para CL 143
Tabela 4.12: ANOVA para as Variáveis Tfo, AE e tCOZIMENTO para CL 143
Tabela 4.13: Matriz de planejamento experimental segundo planejamento fatorial simples 23 para Tfo, AA e Tcozimento, para resposta CL 145
Tabela 4.14: Limites Inferiores e Superiores 145
Tabela 4.15: Efeitos Estimados das Variáveis Tfo, AE, tCOZIMENTO para CL 145
Tabela 4.16: ANOVA para as Variáveis Tfo, AE e tCOZIMENTO para CL 146
Tabela 4.17: Classificação dos Processos de Polpação com Base no Rendimento da Polpa 148
Tabela 4.18: Otimização para as Variáveis Tfo, AE e tcozimento até Lignina Residual de 1,5% 149
Tabela 4.19: Resultados para Escolha dos Números de Interações 160

Tabela 4.20: Resultado para Escolha dos Valores de MI e MO 161
Tabela 4.21: Dados de Entrada para as Simulações com Valores Fixos 161
Tabela 4.22: Resultados das Simulações 161
Tabela 4.23: Parâmetros a serem Utilizados como Padrão para Futuras Simulações 163
Tabela 4.24: Dados de Entrada para Simulação na Zona de Impregnação 165
Tabela 4.25: Dados de Entrada para Simulação na Zona de Aquecimento 170

Capítulo 1

Objetivos e Organização da Tese

1. 1 Objetivos

- Revisão Bibliográfica com ênfase no Processo Kraft, nos trabalhos de Modelagem Determinística, Modelos Híbrido e Redes Neurais;

- Simulação computacional visando caracterizar o comportamento do digestor batelada e contínuo (Modelo Determinístico);

- Otimização para o digestor Kraft Contínuo usando o método de Programação Quadrática Sucessiva (SQP);

- Desenvolvimento do software que utiliza a Rede Neural do tipo "feedforward", com treinamento por retropropagação.

- Desenvolvimento do Modelo Híbrido associando-o ao modelo determinístico e ao de Rede Neural, sendo o principal objetivo predizer o Número Kappa;

- Simulação computacional visando caracterizar o comportamento dinâmico do digestor em batelada através do uso dos modelos determinísticos, por redes neurais e através do modelo híbrido. Possibilidade dos modelos matemáticos serem validados com dados industriais;

- Validação dos Modelos Determinístico, Neural e Híbrido com dados experimentais e industriais para digestor batelada e contínuo.

1.2 Organização da Tese

Capítulo 1 abrange a introdução da dissertação, os objetivos, as principais contribuições desta pesquisa e a apresentação da forma como a dissertação está organizada.

Capítulo 2 apresenta os principais temas abordados na dissertação juntamente com revisão da literatura. Conceitos básicos e fundamentais sobre a polpa celulósica, ressaltando assim a descrição simplificada do Processo Kraft. Breve descrição sobre os equipamentos mais utilizados na polpação alcalina, dando ênfase ao Digestor Batch que é o caso-estudo. Também apresenta os Modelos determinísticos estudados na revisão da literatura, bem como o a Definição sobre o Modelo Neural e Híbrido. Além dos conceitos sobre otimização e Programação Quadrática Sucessiva (SQP).

Capítulo 3 apresenta o desenvolvimento do modelo determinístico para digestor batelada, utilizando a fibra de Eucalipto que é dominante no Brasil. Também são citados algumas variáveis utilizadas no processo e os resultados obtidos a partir das diversas simulações comparando-as com os encontrados na literatura. Apresenta o Modelo Neural para os dados de Digestor Batelada validados com dados experimentais coletados no RAIZ – Portugal.

No **Capítulo 4** são fornecidos os conceitos sobre Digestor Contínuo bem como os resultados obtidos a partir das simulações no qual os mesmos foram comparados com os encontrados na literatura e com dados industriais. Apresenta o Modelo Neural e Modelo Híbrido validado com dados industriais.

O **Capítulo 5** apresenta sugestões para Trabalhos futuros para a determinação do Número Kappa numa pasta, pois a mesma é fortemente influenciada pela espécie de madeira e pelo tipo de cozimento. Dentre as principais influências temos o ácido Hexenurônico (HexA) que também é oxidado pelo Permanganato de Potássio. Também é sugerido o trabalho com utilização do DMC para futuro controle do Número Kappa.

O **Anexo A** apresenta as definições sobre as terminologias usadas neste trabalho e que estão relacionadas com o Processo Kraft.

O **Anexo B** apresenta a descrição das atividades realizadas em Viçosa, no LCP (Cozimento Compact Cooking) e em Portugal no Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ) para o Cozimento Batelada.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

O **Capítulo 2** descreve os principais tipos de fibras utilizadas para produção de celulose Kraft, o conceito sobre o Processo Kraft, bem como as definições para os constituintes da madeira (Lignina, Celulose, Hemicelulose e Extrativos).

Neste capítulo, são apresentados os modelos determinísticos estudados além do Modelo Proposto que teve como base o de MIRAMS e NGUYEN (1994). Isto, devido ao Modelo ter sido desenvolvido para Digestor Batelada usando fibra de Eucalipto. O Modelo Proposto foi acrescido 4 equações diferenciais parciais, uma para celulose total, hemicelulose total, lignina total e carboidratos.

Nesta Revisão Bibliográfica se define a técnica de otimização usada no Digestor Contínuo (Programação Quadrática Sucessiva – SQP), juntamente com o conceito sobre a função objetivo. Bom como, conceitos sobre as Redes Neurais Artificiais, citando sua classificação (Camada de Entrada, Camadas Intermediárias ou Ocultas e Camada de Saída).

2.2 Principais Tipos de Fibras de *Eucalyptus* para a Fabricação de Celulose no Brasil

Ao longo dos tempos, o Brasil vem-se caracterizando como um grande produtor de celulose, principalmente fibra curta de eucalipto, possuindo fábricas modernas que estão, cada vez mais, procurando avanços tecnológicos. O Brasil apresenta sua principal vantagem comparativa, em relação aos grandes *players* mundiais, em função, principalmente, de suas condições climáticas, do avançado estágio da engenharia florestal brasileira e do melhoramento e a genética florestal. Em nosso país, um eucalipto precisa de 7 anos para crescer, enquanto as florestas de outras regiões da América do Sul demoram 12 anos. Em 2009, o Brasil passou à posição de sexto maior produtor mundial de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos, do Canadá, da China, da Finlândia e da Suécia, tendo agora ultrapassado o Japão.

No Brasil, a primeira fábrica de papel foi instalada na Bahia, em 1843. Esta não suportou a concorrência do papel estrangeiro e logo foi à falência. O Brasil foi o primeiro país a usar a celulose retirada dos eucaliptos. A Companhia Paulista de Estradas de Ferro, através de Edmundo Navarro de Andrade, mandou para os Estados Unidos, ao Forest Products Laboratory, em Madison, estado de Wiscosin, algumas toras de eucalipto, a fim de verificar a possibilidade de se obter celulose.

As espécies mais utilizadas na produção de celulose de fibra curta no Brasil correspondem aos *Eucalyptus grandis, E. saligna, E. urophylla, E. robusta, E. globulus e o E. alba* sendo que as espécies *E. deanei, E. dunnii e E. cloeziana*, apresentam grande potencial. O nome eucalipto deriva do grego: ***eu*** (= bem) e ***kalipto*** (= cobrir), referindo-se à estrutura globular arredondada de seu fruto, caracterizada pela tampa que protege as suas sementes.

No Sudeste do Brasil as espécies de *E. grandis* e *E. urophylla* tiveram maior importância devido ao rápido crescimento e adequação ao processo de polpação. A madeira de clone de híbrido destes dois tipos de eucalipto é vulgarmente denominada "*Eucaliptus urograndis*". No Sul do Brasil os tipos de fibras curta mais utilizadas são *E. saligna* e *E. globulus.*

Uma das principais espécies de eucalipto utilizadas nos reflorestamentos brasileiros é *Eucalyptus urograndis*, clone um híbrido interespecífico proveniente do cruzamento do

Eucalyptus urophylla x Eucalyptus grandis, que apresenta boas características quanto à adaptação aos diferentes sítios florestais e, além disso, é mais produtivo e/ou apresenta melhor característica da madeira (MONTANARI et. al, 2007). A Figura 2.1 apresenta o *Eucalyptus urograndis* com 30 dias.

Figura 2.1: *Eucalyptus urograndis* com 30 dias

2.3 Fibras que Podem ser Utilizadas no Processo Kraft

A maioria das fibras utilizadas na fabricação de pastas celulósicas e papel pertencem ao reino vegetal. Podemos dividir as fibras em matérias -primas fibrosas e não fibrosas.

- **Fibras Vegetais:**

• Árvores (madeira) – principal fonte Brasil: Eucalyptus spp., Pinus, Araucária, Acácia, Gmelina e diversas espécies nativas.

• Fibras recicladas – aparas

• Não-madeira: algodão, sisal, bagaço-de-cana, bambú, linho, juta, ramí, crotalária, abacá, carnaúba (folhas), cânhamo, bananeira (pseudo-caule), palhas de cereais.

- **Fibras Animais –** Lã.

- **Fibras Minerais -** Asbestos, Vidro.

- **Fibras Artificiais -** Rayon (Celulose regenerada), Nylon (Poliamidas), Orlon (Poliacrílicos) e Dacron (Poliesters).

Quanto à origem, as fibras são classificadas em curtas e longas. A fibra curta é originada das folhosas, chamadas de madeiras duras ("***Hardwood***"). O eucalipto é a maior fonte de matéria-prima de fibra curta. Esse tipo é utilizado, em sua maioria, para a produção de papéis de impressão e de escrever. A fibra longa provém das coníferas, que são denominadas madeiras moles ("***Softwood***"). No Brasil, o "***Pinus taeda***" e o "***Pinus elliottii***" são os maiores provedores de fibra longa. Esse tipo é mais utilizado para a fabricação de papéis destinados a embalagens, em que se exigem melhores propriedades de resistência mecânica (DEON, 2001). A **Araucaria *angustifólia*** também conhecida como Pinheiro do Paraná (Figura 2.2) é nativa do sul do Brasil. Esta também é um exemplo de fibra longa e possui alta qualidade para fabricação de celulose.

Figura 2.2: Araucária

As espécies mais utilizadas no Brasil na produção de celulose de fibra curta (folhosas) correspondem aos *Eucalyptus grandis, E. saligna, E. urophylla, E. robusta,* sendo que as espécies *E. deanei, E. dunnii e E. cloeziana*, apresentam grande potencial; já na produção de celulose de fibra longa (coníferas) as espécies *Pinus elliottii* var. *elliottii, P. taeda,* e *P. caribaea*. No Brasil a única espécie nativa de coníferas utilizada é o Pinho do

Paraná, *Araucaria angustifolia*, que é empregada em pequena escala na fabricação de pasta celulósica, principalmente pasta mecânica (KLOCK, 2006). Na Figura 2.3 temos a morfologia de coníferas e folhosas.

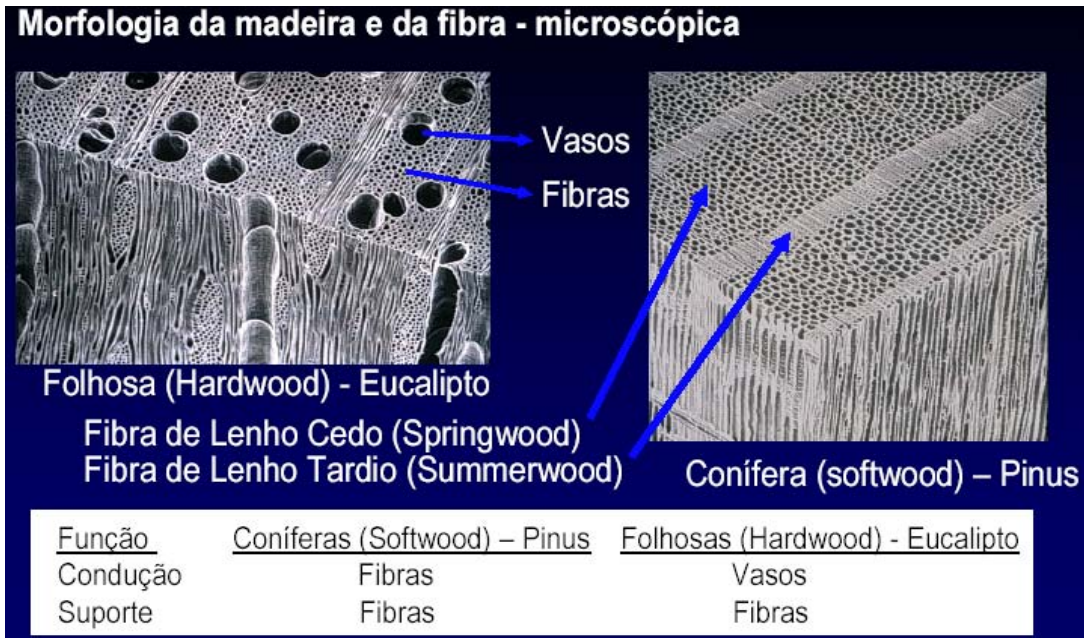


Figura 2.3: Morfologia da Madeira e da Fibra (Fonte: MOKFIENSKI, 2009)

A composição química da madeira desempenha um papel econômico no processo de produção de polpa. Madeiras com maiores teores de lignina podem exigir um maior consumo de álcali durante a polpação, gerando, conseqüentemente, maiores teores de sólidos para queima na caldeira (SANTOS, 2005).

A madeira, que é o xilema secundário, e a casca interna, floema secundário, são produzidas por uma camada composta por apenas uma célula de espessura que é denominado câmbio vascular, cuja localização se encontra entre a madeira e a casca. As células do câmbio são vivas e capazes de se dividirem repetidas vezes. A madeira é composta por células mortas denominadas de cerne. A porção da madeira do tronco com células de parênquima vivas é a porção mais externa que é chamada de alburno. Os aspectos anatômicos da madeira são apresentados na Figura 2.4.

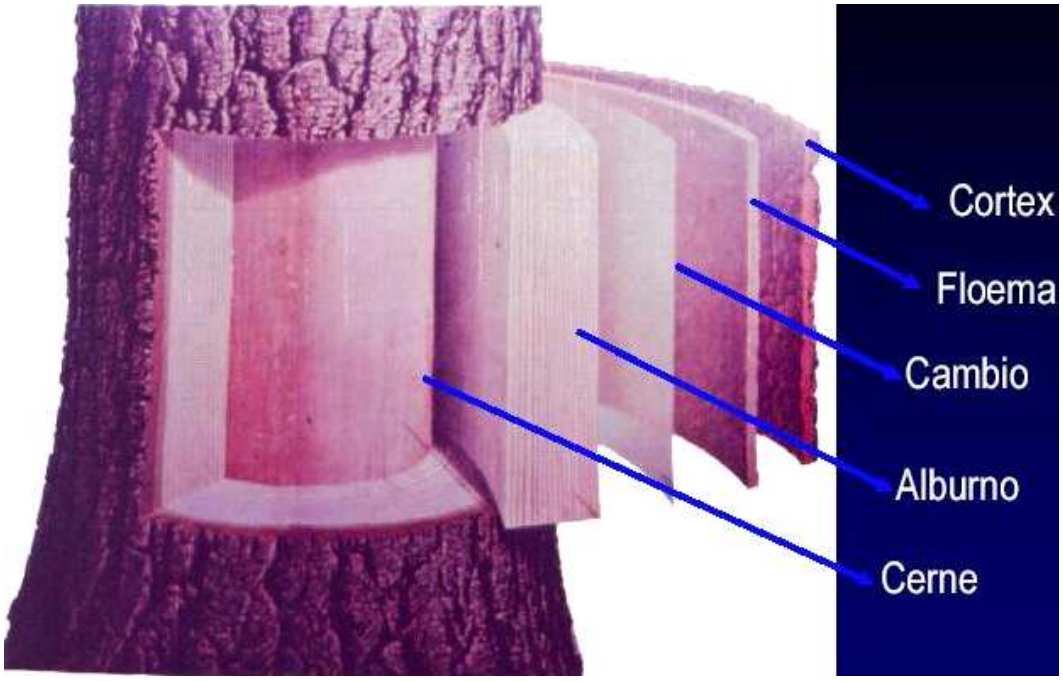


Figura 2.4: Aspectos Anatômicos da Madeira (Fonte: MOKFIENSKI, 2009)

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 (POLOWSKI, 2004).

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%). A

Nesta ordem de magnitude os componentes são subdivididos em:

- Componente estrutural: CELULOSE;
- Componentes sub-estruturais: POLIOSES (hemiceluloses) e LIGNINA.

A lignina é um polímero de estrutura amorfa que funciona como uma "cola", mantendo unidas as fibras de celulose. Esse material é obtido fervendo, sob pressão, partículas de madeira misturadas a uma solução de sulfeto de sódio. Tabela 2.1 apresenta a composição dos constituintes da madeira nas coníferas e folhosas.

Tabela 2.1: Composição Média de Madeiras de Coníferas e Folhosas

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2%	45 ± 2%
Polioses	27 ± 2%	30 ± 5%
Lignina	28 ± 2%	20 ± 4%
Extrativos	5 ± 3%	3 ± 2%

- **Celulose:**

A celulose é um composto natural existente nos vegetais, de onde é extraída, podendo ser encontrada nas raízes, tronco, folhas, frutos e sementes. A celulose é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, e é formada por unidades de monossacarídeos β - D glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1e 4, originando um polímero linear. (MACDONALD, R.D. e FRANKLIN, J.N., 1969).

A existência de celulose como o material mais comum na parede celular das plantas foi primeiramente reconhecido por Anselm Payen em 1838. Durante muito tempo foi aceito que a celulose é um polímero de cadeia longa, linear de alto peso molecular composto pela repetição unidades de glucose, um açúcar simples. Atualmente, considera-se que os monômeros formadores da celulose são as D-glucopiranoses, ligadas entre si por ligações β-(1→4)-glucosídicas (ROWELL et. al, 2005).

Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supra molecular, preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais. A celulose possui coloração branca e sua estrutura química é idêntica em todos os vegetais (D'ALMEIRA, 1988). A Figura 2.5 mostra uma parte da estrutura da celulose.

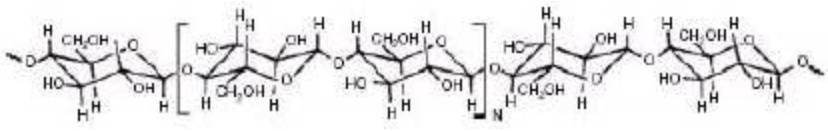


Figura 2.5: Parte da Estrutura Química da Celulose (Fonte: ROWELL et al., 2005)

Durante o crescimento da árvore as moléculas de celuloses estão arranjadas em forma de fios ordenados, chamados de microfibrilas (Figura 2.6), os quais por sua vez, estão organizados em elementos estruturais maiores que recobrem a parede celular das células da madeira chamados de macrofibrilas (MILLER, 2005), conforme mostra a Figura 2.7.

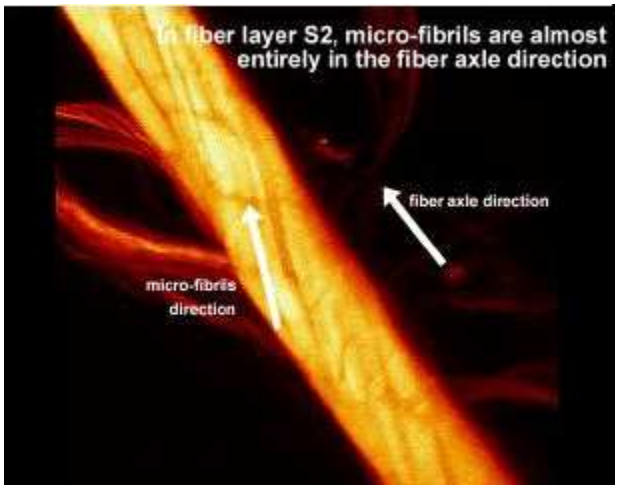


Figura 2.6: Microfibrilas (Fonte: KNOWPULP)

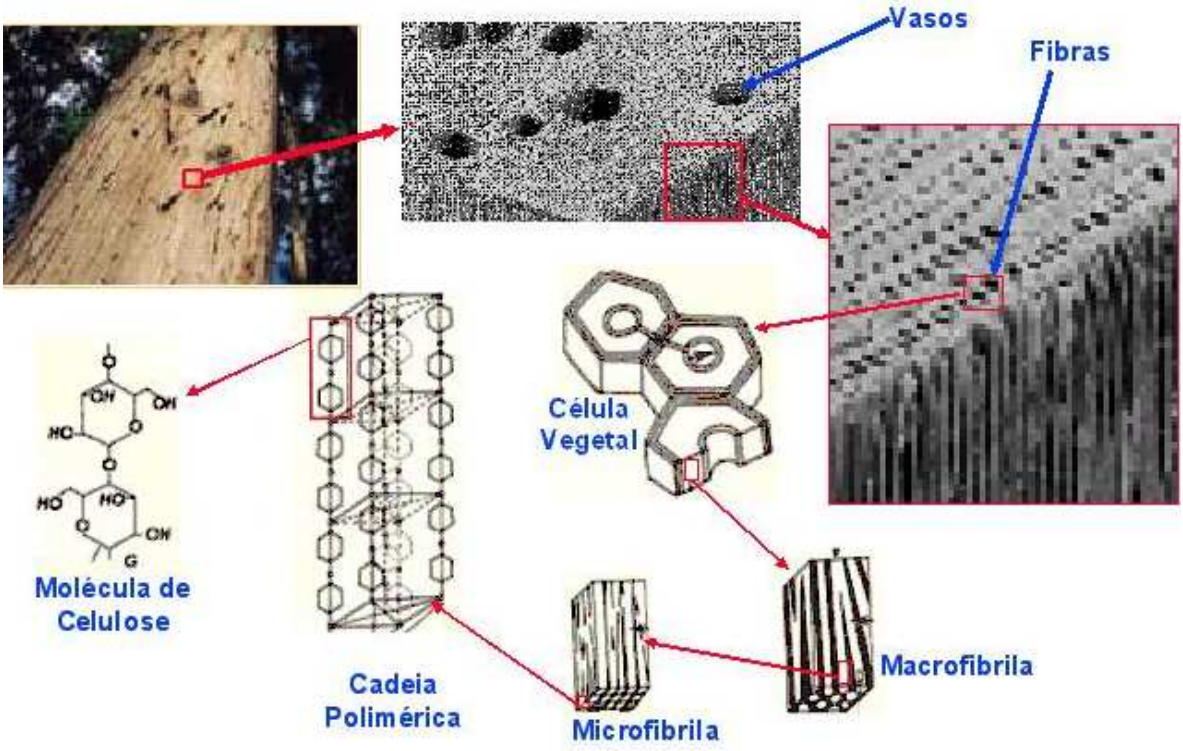


Figura 2.7: Origem da Celulose (Fonte: GUIMARÃES, 2004)

➢ **Polioses (Hemiceluloses):**

Estão em estreita associação com a celulose na parede celular. Cinco açúcares neutros, as hexoses: glucoses, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose, são os principais constituintes das polioses. Algumas polioses contêm adicionalmente ácidos urônicos. As cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos. As folhosas de maneira geral contêm maior teor de polioses que as coníferas, e a composição é diferenciadas (KLOCK, 2006).

As hemiceluloses são mais suscetíveis a hidrólises alcalinas que a celulose devido a seu baixo grau de polimerização, estado amorfo e acessibilidade ao licor de polpação (SANTOS, 2005). Aparentemente não há ligações químicas entre a celulose e as hemiceluloses. No entanto há a formação de um elevado número de pontes de hidrogênio que as tornam coesas. Existe também uma forte interpenetração física entre as mesmas, o que torna sua separação quantitativa impossível. A Figura 2.8 mostra unidades poliméricas de hemiceluloses.

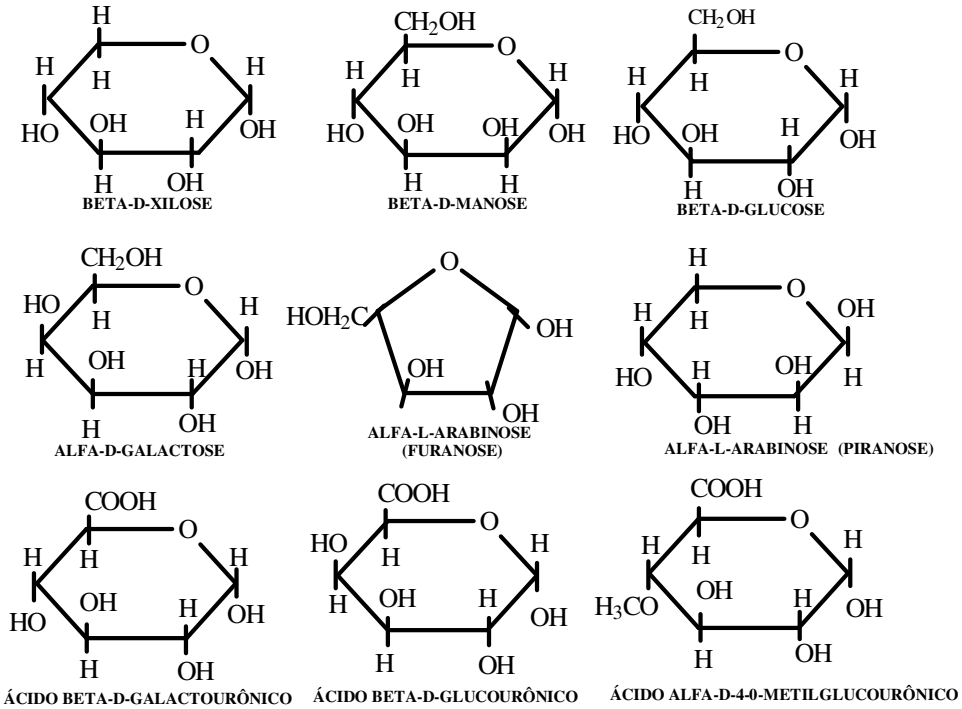


Figura 2.8: Unidades Monoméricas (Fonte**:** KLOCK, 2006)

➢ **Lignina:**

A lignina é o terceiro componente fundamental em importância da madeira, ocorrendo entre 15 e 35% de seu peso. As moléculas de lignina são formadas completamente diferente dos polissacarídeos, pois são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenil-propano. Há maior teor de lignina em coníferas do que em folhosas, e existem algumas diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas (KLOCK, 2006).

É bem aceito o fato de a lignina ter sua origem a partir da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool para trans-cumárico (KLOCK, 2006), apresentada pela Figura 2.9.

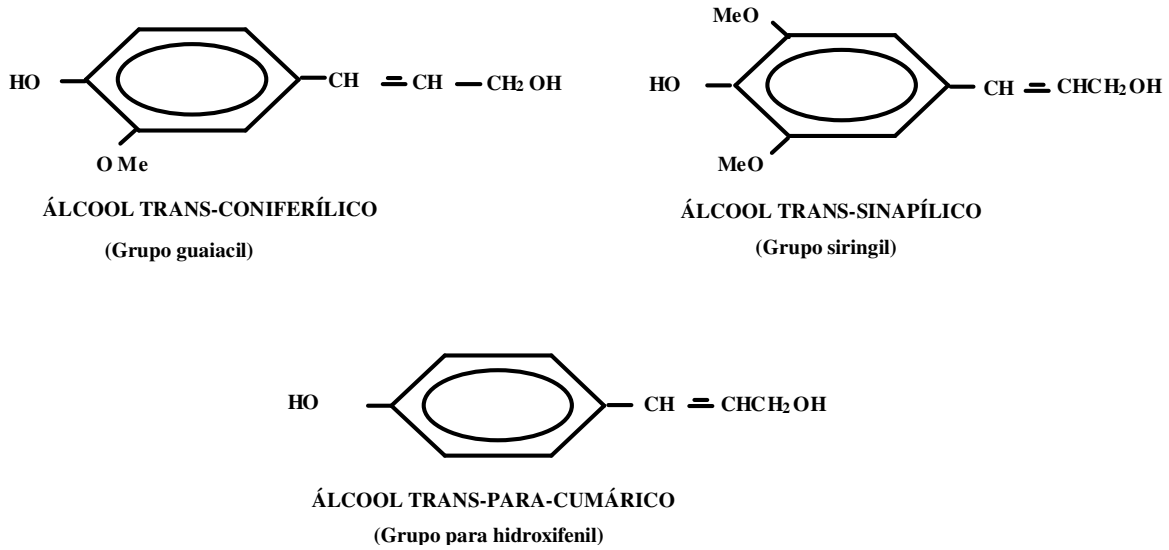


Figura 2.9: Precursores Primários da Lignina (Fonte**:** KLOCK, 2006)

2.3.1 Cinética dos Constituintes da Madeira

As fibras da madeira na árvore estão cimentadas entre si pela lignina. Um dos objetivos dos processos químicos de polpação é o de remover a lignina da lamela média, visando à separação das fibras (Deslignificação), sem danificar a polpa. Porém, a ação do licor de cozimento não se limita à lamela média, pois atinge os carboidratos e a parede da fibra. A retirada de parte dos polissacarídeos e sua alteração determinam à qualidade da

pasta, da mesma maneira, a solubilização de componentes não pertencentes à parede celular. Os componentes da parede celular de maior interesse para a polpação classificam-se em celulose, hemicelulose, lignina e extrativos como já citado anteriormente.

A expressão cinética geral da dissolução dos componentes da madeira (lignina, celulose, hemicelulose), segundo SALTIN (1992) é:

$$-\frac{dW}{dt} = \left(k_1\left[OH^-\right]^a + k_2\left[OH^-\right]^b\left[HS^-\right]\right)\left(W - W_\infty\right) \qquad (2.1)$$

onde W está em função dos componentes da madeira, k_1 e k_2 são constantes cinética,[HS^-] concentração de íons HS^-, [OH^-] concentração de álcali efetivo.

No processo de cozimento, os constituintes da madeira encontram-se no licor negro fraco extraído pelas peneiras de extração no digestor. Esse licor negro é constituído de compostos orgânicos (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos) e compostos inorgânicos (Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_2S, $Na_2S_2O_3$, NaOH, NaCl). Estes últimos componentes são de grande importância, pois diferem as características, mais ou menos importantes, do licor em elevadas concentrações. A Figura 2.10 apresenta a composição do licor negro fraco extraído do digestor.

Figura 2.10: Composição do Licor Negro Fraco Extraído do Digestor. (Fonte: SENAI—CETCEP)

2.3.1.1 Reações da Lignina

Como já citado anteriormente, 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). As reações da lignina podem ser divididas em três fases distintas: deslignificação inicial, deslignificação principal (Bulk) e deslignificação residual.

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 ***Estagio Principal (Bulk),*** Nesta fase cerca de 70 a 80% da lignina se dissolve, ou seja, há um aumento notável na velocidade de reação. Tal velocidade depende diretamente das concentrações de íons OH^- e HS^-, bem como da temperatura. O íon HS^- diminui a degradação de carboidratos e a re-precipitação da lignina. Conforme aumenta a concentração de lignina dissolvida à velocidade da reação diminui, implicando em consumo cada vez mais baixo de álcali. Ocorre à maior parte da remoção da lignina, ligeira diminuição nos carboidratos e na concentração do licor. Inicia-se na faixa de temperatura de 140^0C a 170^0C.

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. Atinge-se o valor de 18 a 20 do Número Kappa para ***hardwood***. A velocidade de dissolução da lignina é cada vez mais baixa, devido, por exemplo, à alta concentração de lignina no licor de cozimento. Se a concentração de álcali efetivo baixa a valores menores que 5-10 g/L ocorre à condensação da lignina, que precipita na superfície das fibras. As reações que ocorrem na deslignificação são apresentadas na Figura 2.11.

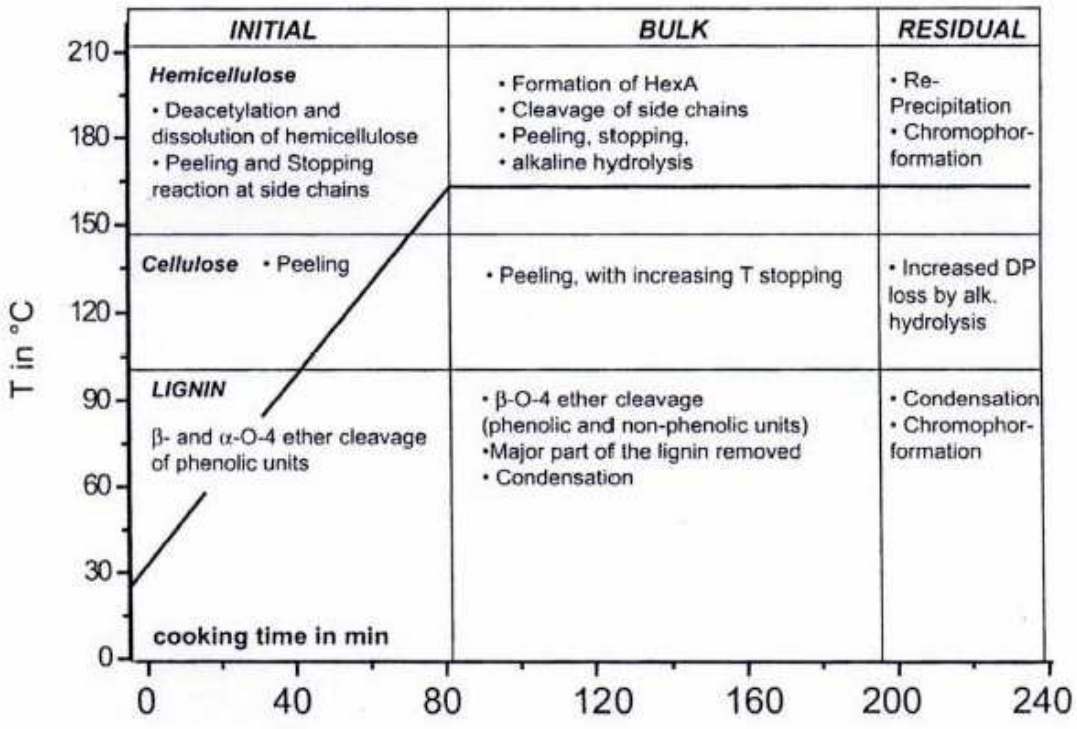


Figura 2.11: Reações de Deslignificação (GOMIDE, 2009)

A velocidade de degradação dos carboidratos volta a crescer. Em resumo podemos dizer que:

- **Fase Inicial (T > 50^{o}C):**

Hidrólise α-aril-éter Fenólicas;

Hidrólise β-aril-éter Fenólicas;

Reações de Condensação.

- **Fase Principal (T > 140^{o}C):**

Hidrólise β-aril-éter Fenólicas;

Hidrólise β-aril-éter não Fenólicas seguidas de Hidrólise α-Aril-Éter Fenólicas

Reações de Condensação;

Fragmentação de Ligações C-C (T = 170^{o}C).

- **Fase Residual (T = 170^{o}C):**

Reações de Condensação;

Fragmentação de Ligações C-C.

Como já citado anteriormente, a deslignificação pode ser dividida em três estágios e como exemplo de equações cinéticas para ***Pinus Escandinavos*** temos (GULLICHSEN, 1999):

***Estágio Inicial*:** $\frac{dL}{dt} = k_i e^{(17,5-8760/T)} L$ (2.2)

onde L é o teor de lignina, k_i é a constante cinética, T é a temperatura.

***Estágio Principal (Bulk)*:**

$$\frac{dL}{dt} = k_{i1} e^{(35,5-17200/T)} \left[OH^-\right] L + k_{i2} e^{(29,4-1440/T)} \left[OH^-\right]^{0,5} \left[HS^-\right]^{0,4} L \quad (2.3)$$

onde $\left[OH^-\right]$ concentração de hidroxila, $\left[HS^-\right]$ concentração íons Sulfeto.

***Estágio Residual*:** $\frac{dL}{dt} = k_i e^{(19,64-10804/T)} \left[OH^-\right]^{0,7} L$ (2.4)

Segundo D'ALMEIDA (1988), A cinética de deslignificação para pasta Kraft branqueada obedece a seguinte expressão:

$$-\frac{dL}{dt} = A.e^{(Ea/RT)} \left[OH^-\right]^a \left[HS^-\right]^b L \quad (2.5)$$

onde: L – teor de lignina residual na madeira; t – tempo; A – fator de freqüência; T – Temperatura absoluta; E_a – Energia de Ativação; R – Constante universal dos gases e a, b- constantes a serem determinadas experimentalmente.

Do ponto de vista morfológico a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo, enrijecendo as paredes celulares. Além da holocelulose e da lignina, existem outras substâncias nas plantas que variam muito entre as diferentes espécies, assim como pela sua localização geográfica. A Figura 2.12 apresenta as fases de reação da lignina ao longo do tempo e temperatura de cozimento.

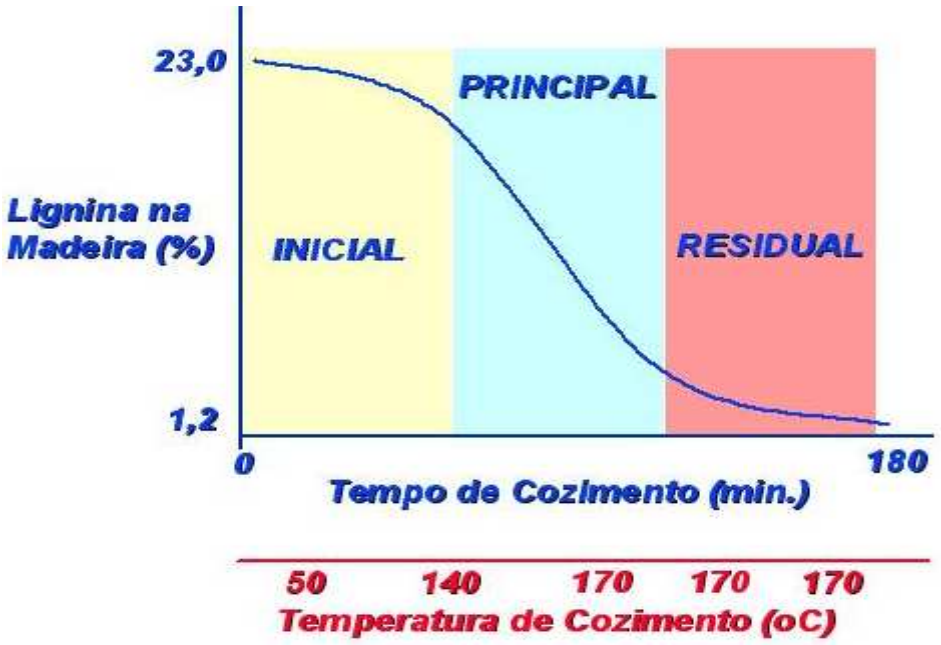


Figura 2.12: Fases da Reação da Lignina em Função do Tempo (Fonte: ARACRUZ CELULOSE)

É conveniente diferenciar os componentes da parede celular, os quais são formados pelos polissacarídeos e lignina, dos componentes acidentais. A estrutura da Lignina é apresentada pela Figura 2.13.

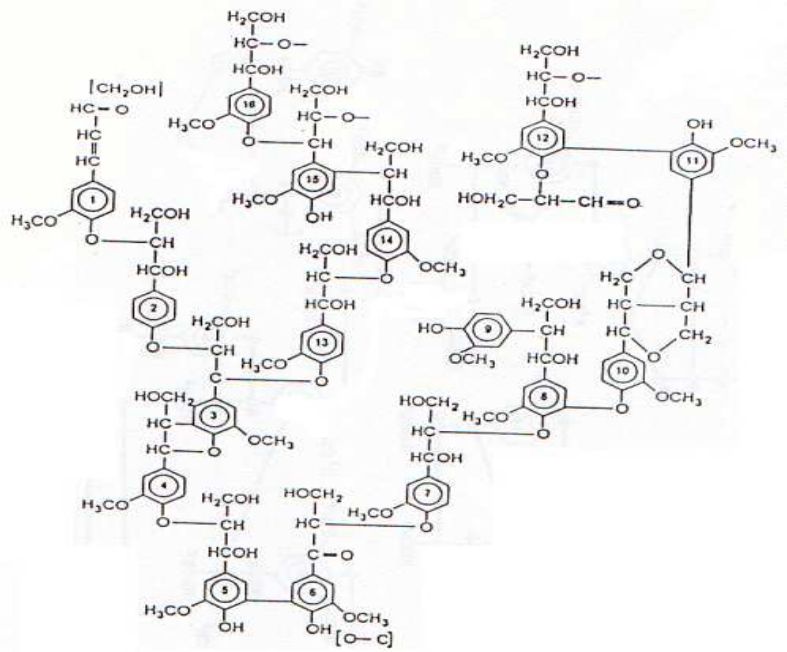


Figura 2.13: Estrutura da Lignina (Fonte**:** KLOCK, 2006)

2.3.1.2 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 $(C_6H_{10}O_5)n$. Na indústria de celulose e papel, muitas vezes a celulose refere-se à massa celulósica, ou seja, o mesmo que polpa.

Quando falamos em celulose, logo nos vem à cabeça a imagem da madeira sendo picada e cozida, este é o processo mais tradicional e conhecido em todo o mundo para obtenção da matéria-prima do papel. Uma descoberta realizada no Brasil promete mudar o rumo desta história, trata-se da celulose bacteriana, produzida pela bactéria *A. xylium* – encontrada em frutas em decomposição - que já está sendo usada para a fabricação de curativos hospitalares e que pode, entre outras aplicações, servir para a indústria papeleira, principalmente no segmento de papéis especiais (MERCANTE, 2004).

Na natureza existem 5 tipos de celulose: enzimática, química, animal, vegetal e bacteriana. Apesar de a vegetal ser a que existe em maior abundância, a bacteriana é a forma mais pura encontrada na natureza.

O comprimento típico de uma molécula de celulose varia entre 2000 e 4000 monômeros de carboidrato. O comprimento médio das moléculas de celulose presentes na polpa é proporcional às propriedades de resistência do papel feito a partir desta polpa. O comprimento das moléculas de celulose pode ser indiretamente medido utilizando-se um teste de viscosidade, onde a celulose é dissolvida em água misturada com diferentes produtos químicos. A viscosidade desta solução de celulose, normalmente expressa em dm^3/Kg ou cP, é proporcional ao comprimento médio das moléculas de celulose ou ao seu peso molecular. O comprimento da molécula de celulose ou grau de polimerização é normalmente referido como viscosidade da celulose (Manual de Treinamento – Cozinhar Cavacos "C", Aracruz Celulose- 2002).

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 $(C_6H_{10}O_5)n$ como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros, em cuja composição podem aparecer

as seguintes unidades de açúcar: β-D- xilose, β-D-manose, D-galactose (CHRISTENSEN et al., 1983).

Segundo GUSTAFSON et al. (1983) e GULLICHSEN et al. (1999), as reações de carboidratos podem ser divididas em três estágios.

Fase Inicial:

$$\frac{dC}{dt} = k_{ic}\left[OH^{-}\right]^{0,11}\frac{dL}{dt} \tag{2.6}$$

Fase Principal (Bulk):

$$\frac{dC}{dt} = k_{bc}\frac{dL}{dt} \tag{2.7}$$

Fase Residual:

$$\frac{dC}{dt} = k_{rc}\frac{dL}{dt} \tag{2.8}$$

O comportamento dos carboidratos durante os processos de polpação têm sido um tema de grande interesse. AXEGARD e WIKEN (1981) observaram que a degradação dos carboidratos é expressa, na maioria dos trabalhos, pela perda de viscosidade e perda de rendimento. Dados mais precisos sobre o comportamento dos polissacarídeos, durante a polpação, são escassos.

2.3.1.3 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 pécticas.

Os extrativos podem ser classificados em vários grupos de acordo com as suas características 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, ésteres, terpenos, ceras e seus componentes.

Os extrativos ocorrem na casca, folhas e acículas, flores, frutos e sementes e quase sempre as quantidades nessas partes da árvore são proporcionalmente maiores que na madeira. A Figura 2.14 apresenta composição de extrativo e a Figura 2.15 apresenta um esquema dos constituintes da madeira.

Figura 2.14: Classificação dos Componentes Estranhos da Madeira (Fonte**:** KLOCK, 2006)

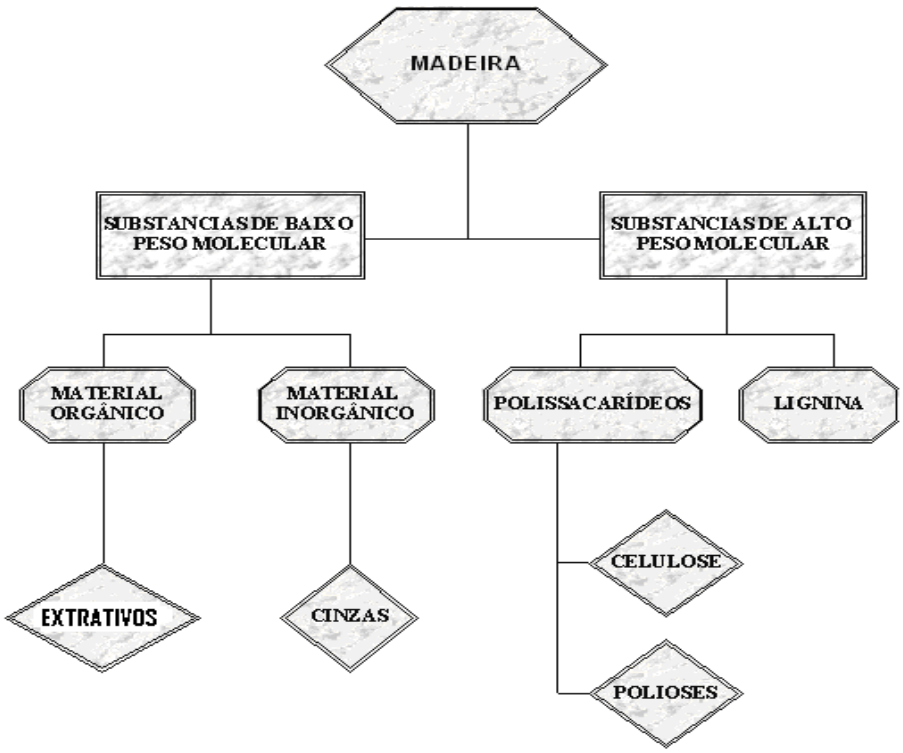


Figura 2.15: Composição da Química da Madeira (Fonte**:** KLOCK, 2006)

2.4 Processo Kraft

A produção de celulose pode ser dividida em quatro partes principais: preparação de matérias-primas, deslignificação química em circuito fechado recuperando-se energia, branqueamento com circuito aberto e sistema de tratamento de águas residuárias. Os sistemas auxiliares de geração de energia, preparação de madeira e produção dos produtos químicos do branqueamento estão inclusos nos quatro sistemas citados (PIOTTO, 2003). A Fábrica de celulose é constituída basicamente de:

- ***Linha de Fibra:*** Recepção de Madeira, Polpação (Digestor), Lavagem, Branqueamento, Secagem e Expedição.
- ***Linha de Recuperação*****:** Evaporação, Caldeira de recuperação, Caustificação/Forno de Cal.
- ***Linha de Utilidades:*** Tratamento de Água e Efluente, Produção de Químicos e Ar Comprimido, Turbogeradores etc.

O Processo Kraft apresenta grandes vantagens sobre os demais, tais como adaptação a todos os tipos de madeira, produção de polpas de alta qualidade com excelentes propriedades de resistências e um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia (GOMIDE et al., 1980).

Uma das características principais do Processo Kraft é a alta qualidade da celulose obtida. Essa qualidade é avaliada basicamente pelo teor de lignina residual (Número Kappa), grau de degradação dos carboidratos (viscosidade) e propriedades físico-mecânicas. Porém, essas características podem sofrer alterações de acordo com algumas variáveis do processo como carga alcalina, tempo e temperatura de deslignificação, entre outros (SILVA, 1994). Como nosso objetivo é encontrar o Número Kappa a partir dos dados industriais e experimentais, definições sobre as terminologias estão no ANEXO A.

Este processo é muito empregado para a produção de papéis cuja resistência seja o principal fator, como para as sacolas de supermercados, sacos para cimento, etc (NAVARRO, 2004). A Figura 2.16 esquematiza as principais linhas dentro de uma fábrica de celulose.

Figura 2.16: Indústria de Celulose (Fonte: ARACRUZ CELULOSE)

Objetivos da **Recuperação** e **Utilidades**: fornecer do licor branco ao digestor e recuperá-lo o depois de utilizado no cozimento (licor preto); geração de vapor com a queima do licor preto na caldeira de recuperação; Geração de vapor com a queima de biomassa na caldeira de força (biomassa); Geração de energia no turbogerador utilizando vapor; Distribuição de vapor e energia para o processo industrial; Tratamento de água e efluente industrial.

O primeiro processo para fabricação de celulose teve início em 1851, pelos inventores Charles Watt e Hugh Burgess e era conhecido como Processo Soda (Polpação Alcalina), pois seu principal reagente é a soda. O Processo Kraft originou-se com base no Processo Soda pela introdução de sulfeto de sódio, o qual possibilitou diminuir a carga alcalina e melhorar as características da celulose (JERÔNIMO et. al, 2000).

Depois veio o Processo Sulfito (Polpação Ácida), que em 1960 por necessidade de proteção ambiental as empresas tiveram de implantar um sistema de recuperação de químicos o que ocasionou o fechamento de muitas empresas pelo alto custo de investimento. Em 1879 se iniciou o Processo Sulfato (Polpação Alcalina) mais conhecido como Processo Kraft. Esse Processo é superior ao processo soda em rendimento, qualidade e custo de produção, sendo o processo dominante no Brasil e no Mundo. A Tabela 2.2 apresenta a evolução dos processos de polpação.

Tabela 2.2: Processos de Polpação

Processo/ Ano	Inventor (es)	Principais Reagentes
Polpação Soda (1851)	Charles Watt e Hugh Burgess	NaOH
Polpação ao Sulfito (1867)	Benjamin C. Tilghman	$CaSO_3 + SO_2$ Mg^{++}, NH_4^+ , Na^+
Polpação à Sulfato (Processo Kraft-1879)	Karl Dahl	$NaOH + Na_2S$

Nos **Processos Químicos Kraft**, a madeira sob forma de cavacos, é tratada em vasos de pressão, denominados digestores, com soda cáustica e sulfeto de sódio. Este processo químico visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras, obtendo-se dessa maneira uma pasta forte (***Kraft*** significa forte em alemão), com rendimento entre 50 a 60% (GOMIDE, 2000). A denominação ***Sulfato*** provém do sulfato de sódio, no qual, durante o processo de recuperação do álcali, o sulfato é reduzido a sulfeto.

A Polpa Kraft pode ser utilizada para fabricação de papéis Absorventes (Tissue), Linerboard (não branqueada), Escrita e impressão (branqueada), Papéis especiais e Fonte de Fibras Forte. A Figura 2.17 apresenta o esquema do Processo Kraft de uma maneira global.

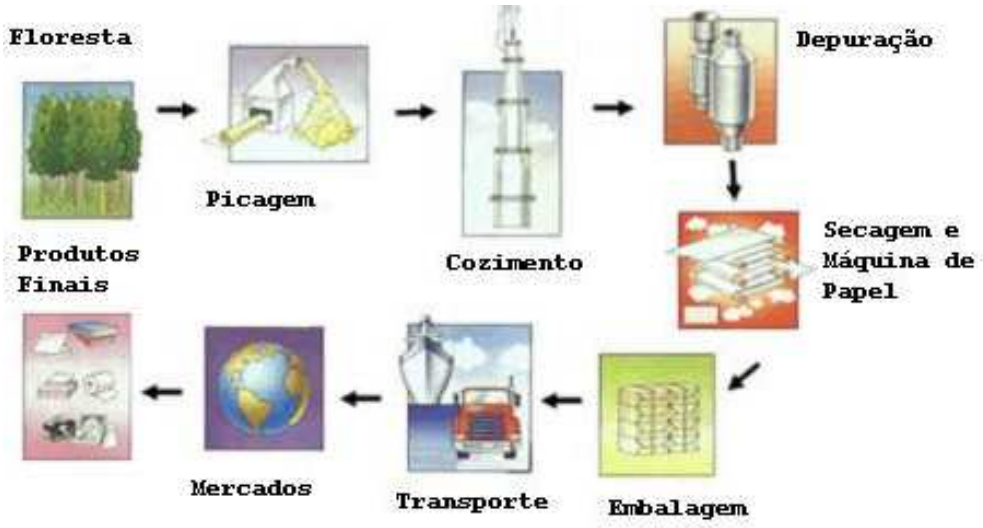


Figura 2.17: Processo de obtenção da celulose (Fonte: ARACRUZ CELULOSE)

Processo Kraft é o mais usado no Brasil e se presta muito bem para a obtenção de pastas químicas com eucalipto "***softwood***", ou outras "***hardwood***". Isso porque é preservada a resistência das fibras e dissolve bem a lignina, formando uma pasta branqueável e forte. As celuloses (ou pastas de celulose) obtidas por esse processo não apresentam nenhuma restrição ao uso (NAVARRO, 2004).

Antes de começar o estágio de polpação temos a preparação da madeira. A madeira é retirada da floresta (Figura 2.18) e deve ser cortada em toras, descascada, picada e peneirada.

Figura 2.18: Florestas a Matéria-prima (Fonte: ARACRUZ CELULOSE)

Na Fábrica, as toras chegam com aproximadamente 5,5m de comprimento, são descarregadas, cortadas ao meio e descascadas. Depois disso, seguem para os picadores onde são transformadas em pequenos pedaços de madeira, chamados cavacos, que são estocados em pilhas ou silos de cavaco, isto pode ser observado pela Figura 2.19.

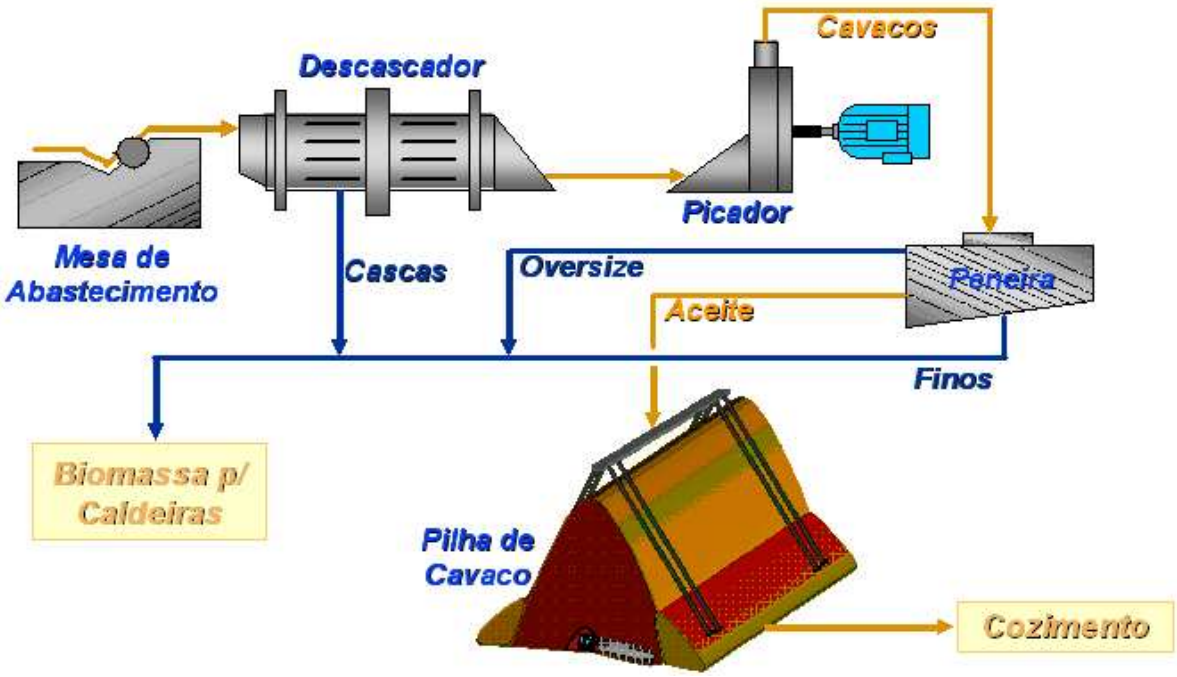


Figura 2.19: Preparo da Madeira – Fluxograma Básico (Fonte: MOKFIENSKI, 2009)

No estágio de Peneiramento ocorre a classificação de cavacos em: overs, aceitos, palitos e finos. ***Overs*** são cavacos com comprimento mais elevado ou de espessura mais elevada. ***Aceitos*** são cavacos que possuem dimensões ideais para polpação. ***Palitos*** são cavacos que passam através de uma peneira de furos iguais a 7mm e ficam retidos numa peneira de furos iguais a 3mm. ***Finos*** são frações de cavacos, passam por peneiras de furos iguais a 3mm. Estas definições podem ser observadas pela Figura 2.20.

Das pilhas, os cavacos que estão na granulometria correta (aceitos) são transportados por correias até um equipamento chamado digestor (uma espécie de panela de pressão, com aproximadamente 57 metros de altura, onde se inicia o cozimento). No Digestor os cavacos são cozidos juntamente com o licor de cozimento (NaOH e Na_2S) a uma pressão e temperatura pré-estabelecidas. Entretanto, os cavacos que não foram aceitos na etapa de peneiramento seguem para serem queimados na caldeira auxiliar como biomassa.

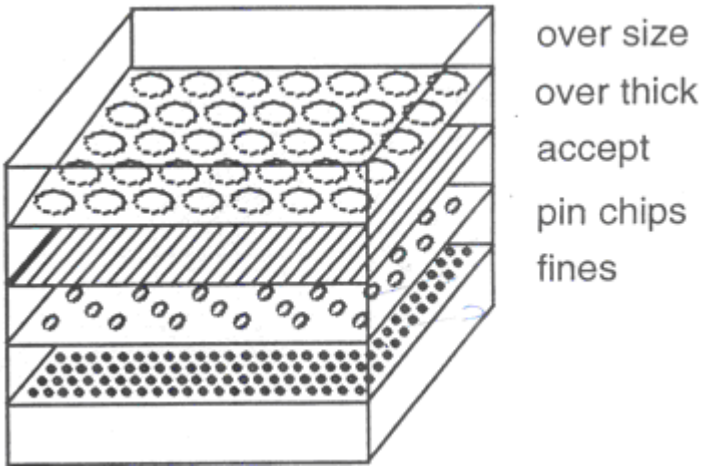


Figura 2.20: Análise dos Cavacos

Na etapa de cozimento a madeira e o licor branco sofrem uma reação no digestor a uma temperatura aproximada de 170^0C para a produção da polpa Kraft, resultando na geração do licor negro fraco, a Figura 2.21 apresenta o esquema de um digestor batelada e contínuo (Apostila Tecnologia de Celulose – CETCEP, 2002).

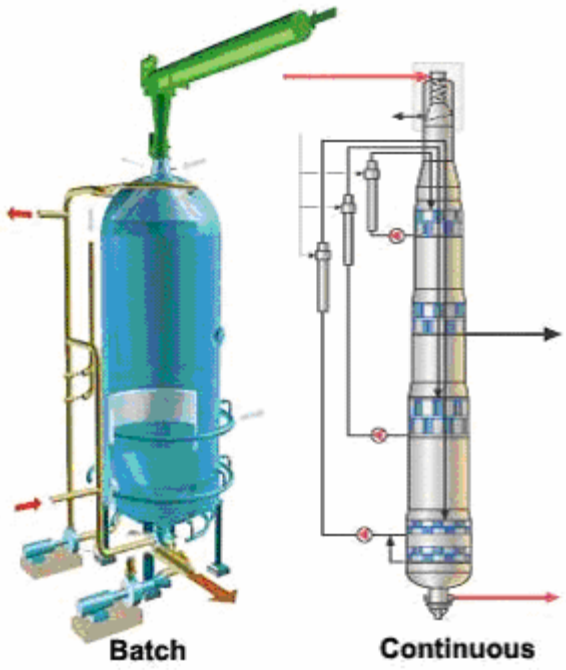


Figura 2.21: Digestor Batelada e Contínuo (Fonte: KOWPULP)

O ciclo de Recuperação de Químicos começa na etapa de lavagem da polpa onde ocorre à separação da pasta (celulose) do licor negro fraco. A polpa oriunda do digestor contém fibras e licor negro impregnado com lignina, hemiceluloses e outros compostos solubilizados durante o cozimento. Cerca de 50% da madeira é dissolvida nesta etapa. A lavagem objetiva, portanto, separar o licor das fibras, para que o mesmo possa ser encaminhado para o processo de recuperação (insumos químicos e energia), enquanto que as fibras são enviadas para a etapa seguinte (deslignificação ou branqueamento).

Hoje em dia, tanto em digestores em batelada quanto em contínuos, a lavagem inicia-se no próprio digestor, pelo deslocamento do licor quente pelo licor frio. A lavagem subseqüente pode ser feita em filtros lavadores, prensas ou difusores (PIOTTO, 2003). A Figura 2.22 apresenta um DDWs da Andritz.

Figura 2.22: Lavador tipo DDWs (Fonte: ANDRITZ)

Após a etapa de Lavagem temos a etapa de Evaporação que é o primeiro estágio do ciclo de recuperação do licor branco (NaOH + Na_2S), sendo seu objetivo principal aumentar a concentração do licor preto fraco de 15% até 70% de sólidos secos. Hoje já existem evaporadores que concentram o licor negro fraco até 80% de sólidos secos. A Figura 2.23 exemplifica o aumento da concentração do licor negro no processo de evaporação.

Figura 2.23: Concentração do Licor Negro na Evaporação (Fonte: SENAI - CETCEP)

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 força da matéria orgânica que contém (POLOWSKI, 2004). A evaporação em vários estágios permite elevar este teor para 65 a 75% aproximadamente.

A evaporação em múltiplos-efeitos torna-se necessária em plantas industriais por razões econômicas e técnicas: minimizam-se custos operacionais (aumento de economia de vapor); aumenta-se e capacidade de produção. O número de efeitos utilizados é de 4 a 6 na maioria das plantas e o sistema pode ser projetado para operar em: Contracorrente (licor em contra-corrente com o vapor) e Misto (licor em co-corrente e contra-corrente com o vapor). A Figura 2.24 abaixo exemplifica um sistema de evaporadores de múltiplo-efeitos.

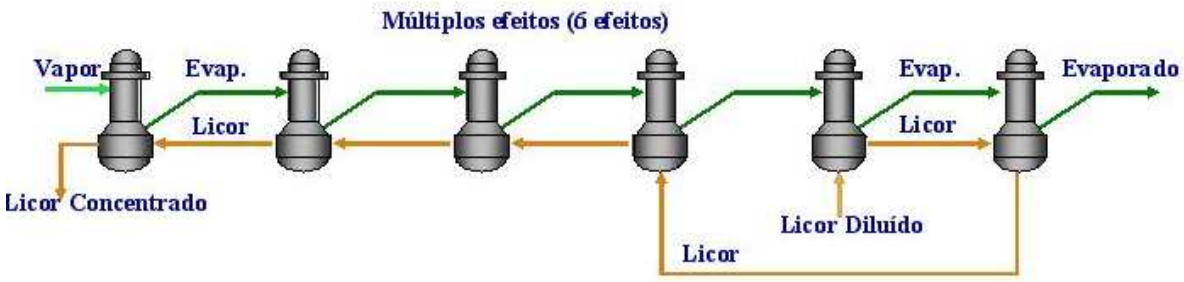


Figura 2.24: Evaporadores de Múltiplos-Efeitos (Fonte: ARACRUZ CELULOSE)

Segundo LIMA et al. (2002), vários estudos têm descrito os evaporadores de múltiplo efeito por meio de modelos matemáticos baseados em balanços de massa e energia utilizando redes neuronais, para o aumento da concentração do licor negro.

Até o início dos anos 70 a prática normal era evaporar 45 – 50% no Evaporador de Múltiplo Efeito (EME) e complementar a concentração em Evaporadores de Contato Direto (ECD). O aumento do custo da energia e a maior severidade das normas de proteção ao meio ambiente tornou conveniente à utilização de concentradores para atingir a

concentração final e eliminar o ECD. Concentradores: Evaporadores de contato indireto para elevar concentrações de 45 – 55% até eliminar o Evaporado de Contato Direto.

Atualmente já existem sistemas capazes de atingir super-concentrações acima de 80% (SCHREIBER, 2000). Existem alguns tipos de Evaporadores: Evaporador de Tubos Longos (LTV); Evaporadores de Filme Descendente (Falling Film) que podem ser Evaporadores de Filme Descendente Tubulares (FF) e Evaporadores de Filme Descendente de Placas; Evaporadores de Circulação Forçada que podem ser: Evaporadores de Tubo Longo Vertical (LTV), Evaporador PFR (Pré- Heat- Falling- Rising – Film) e Evaporador Concentrador/Cristalizador. As Figuras 2.25 e 2.26 apresentam alguns exemplos de evaporadores.

Figura 2.25: Evaporador Tipo MVR
(Fonte: ABRINOX)

Figura 2.26: Planta de Evaporação Tipo LTV
(Fonte: ABRINOX)

Após a etapa de Evaporação temos a Caldeira de Recuperação que é o segundo estágio do Ciclo de Recuperação de Químicos. 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 (POLOWSKI, 2004).

Da Caldeira de Recuperação temos a geração do smelt que é o produto fundido que se obtém com a queima do licor preto concentrado tendo-se adicionado Na_2SO_4. O smelt segue para um tanque de dissolução do smelt onde é adicionado à água branca, no qual, transformará esse smelt em Licor verde. Ou seja, licor verde é o licor obtido dissolvendo-se

o fundido da caldeira de recuperação em licor branco fraco (lavado fraco) antes da Caustificação (POLOWSKI, 2004). A Figura 2.27 apresenta um esquema de Caldeira de Recuperação.

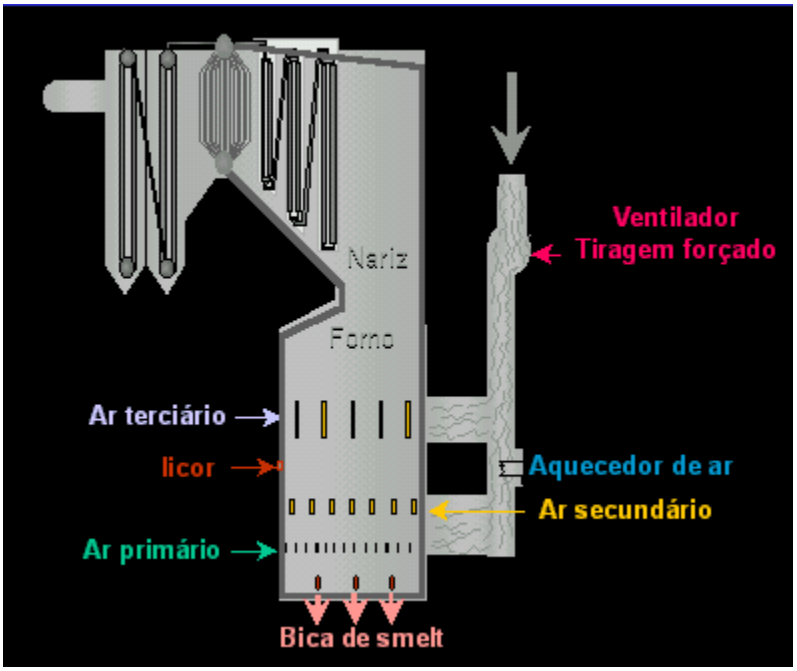


Figura 2.27: Caldeira de Recuperação (Fonte: SENAI- CETCEP)

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 (CaO) ao licor verde para converter o carbonato de sódio (Na_2CO_3) em hidróxido de sódio (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 a soda e é queimada (calcinada) para formar o óxido de cálcio que é reciclado. Os objetivos da Planta de Caustificação são: produzir licor branco de alta qualidade a partir do licor verde se adicionado cal queimada; recuperar químicos dos dregs e enviar lama de cal com alto teor de sólidos secos para o Forno de cal (POLOWSKI, 2004). A Figura 2.28 apresenta a etapa de Caustificação e Calcinação.

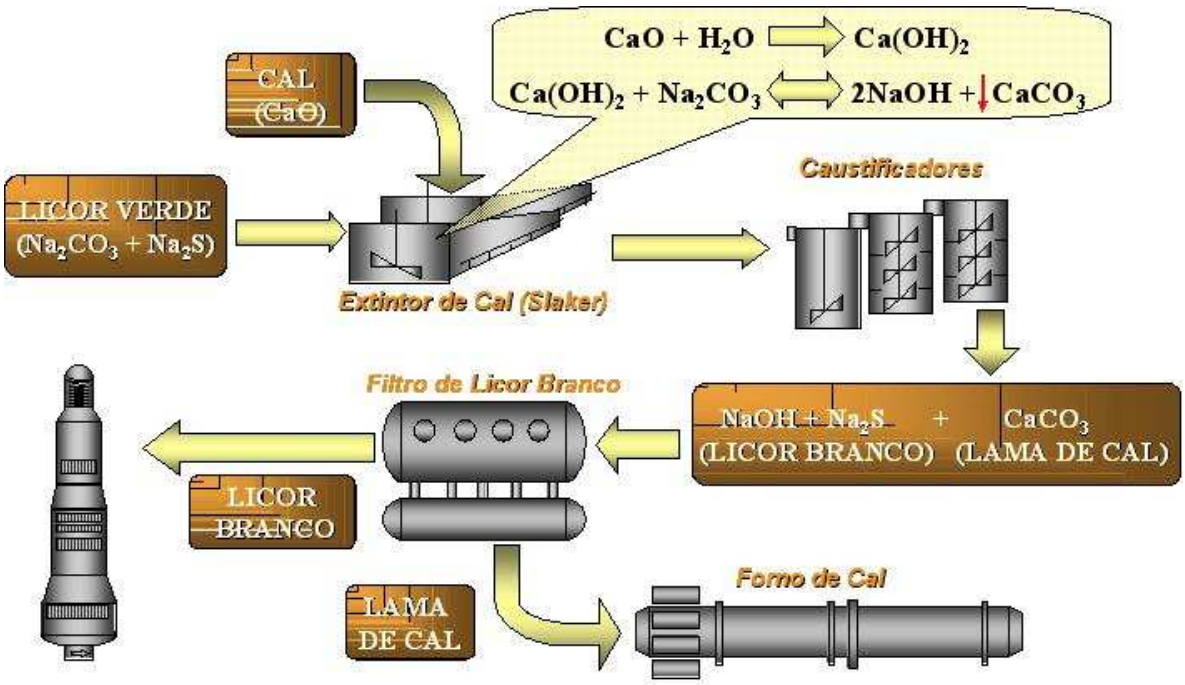


Figura 2.28: Caustificação e Calcinação (Fonte: SENAI- CETCEP)

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 (Figura 2.29), transformando-se em cal.

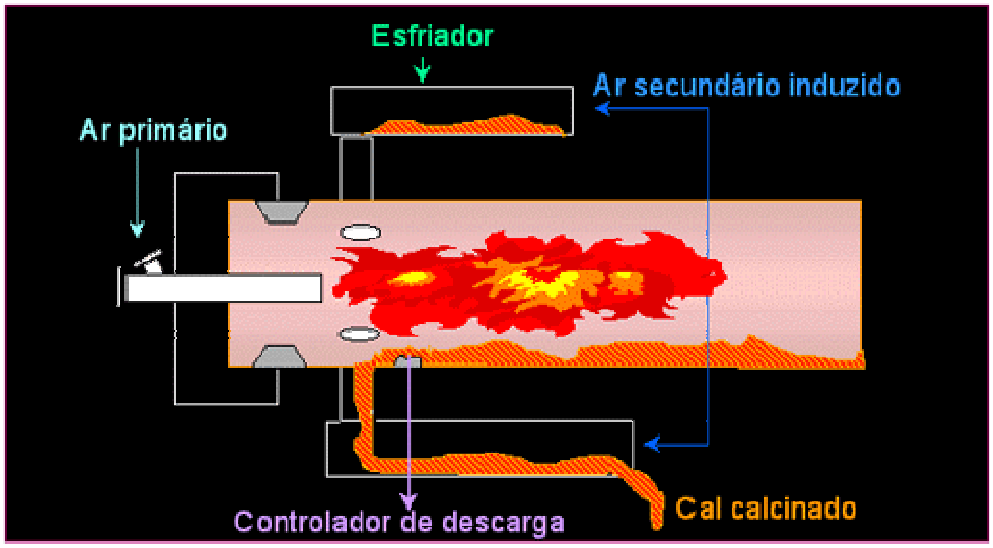


Figura 2.29: Forno de Cal (Fonte: SENAI - CETCEP)

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. Para ocorrer esta reação, há necessidade de alta temperatura, ao redor de 1100^{o}C (POLOWSKI, 2004).

O processo de coleta, evaporação e incineração do licor negro gera substâncias (concentrados) odoríferas com alto teor de enxofre na forma reduzida (Total Reduced Sulfur - TRS), com sulfeto de hidrogênio (H_2S), metil mercaptanas (CH_3SH), dimetil sulfeto (CH_3SCH_3), e dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3). Estes gases são coletados e queimados em incineradores ou no próprio forno de cal. Os gases de combustão são normalmente tratados em lavadores de gases e o fluido de lavagem é encaminhado ao sistema de recuperação (PIOTTO, 2003).

Além do Ciclo de Recuperação do Licor temos o Ciclo de Fabricação da Polpa Celulósica. Após o cozimento, a celulose industrial é peneirada para a retirada de impurezas sólidas. Más, mesmo assim, a polpa de celulose mantém um tom de cor amarronzado por causa da lignina. Logo, é preciso melhorar as propriedades da polpa marrom, deixando-a mais limpa e branca, e com maior pureza química. Logo, ela é lavada diversas vezes e tratada novamente com outros produtos químicos, ficando bastante branca (Etapa de Branqueamento).

O Branqueamento pode ser considerado como sendo uma continuação da deslignificação iniciada no cozimento, utilizando-se para isso, o cloro e seus compostos (hipoclorito e dióxido de cloro) e ainda, a soda cáustica (NAVARRO, 2004).

Normalmente, o branqueamento começa com um tratamento da pasta com cloro, seguido por uma extração alcalina com soda cáustica, sendo aplicado, depois disso, uma série de combinações ou seqüências em que se alternam o dióxido de cloro, o hipoclorito e a soda cáustica. Já se encontra bem desenvolvida uma técnica de branqueamento em que se emprega oxigênio. Mas, nesse caso, visa-se também o combate à poluição causada pelos produtos derivados do cloro (CHERUBIN, 1980). Essa fase é muito importante, pois a celulose será utilizada para produção de diversos tipos de papel que precisam ser brancos.

Existem diversas etapas viáveis para o branqueamento, dependendo do grau de alvura desejado e de outros fatores:

- Branqueamento por Peróxido de Hidrogênio

- Branqueamento por Hidrossulfito
- Branqueamento por Oxigênio
- Branqueamento por Hipoclorito de Sódio
- Branqueamento por Cloro
- Branqueamento por Dióxido de Cloro

Existem varias seqüências de branqueamento que utilizam combinações das etapas acima. Resumidamente, podemos mostrar as diversas etapas e alternativas de branqueamento , da seguinte forma:

- C- Coloração - Cl_2
- E- Extração alcalina - NaOH
- H-Hipoclorito de sódio ou cálcio - NaClO ou $Ca(ClO)_2$
- D- Dióxido de Cloro - $(ClO)_2$
- P- Peróxido de sódio ou água oxigenada - H_2O_2
- HS- Hidrossulfito de zinco ou sódio - ZnS_2O

Para os vários estágios de alvejamento, podem ser diversas as combinações destas etapas, de acordo com as alvuras desejadas.

Após a etapa de Branqueamento a pasta segue para o estágio de Refinação. O processo de refinação é realizado em equipamentos denominados refinadores. O refinador é uma máquina composta de discos, normalmente um fixo e outro giratório. A suspensão aquosa de fibras é forçada a passar entre os discos e, com o trabalho de cizalhamento, ocorre o esmagamento, a fibrilação e a hidratação da fibra, contribuindo, desta forma, para o desenvolvimento das propriedades físicas desejadas (DEON, 2001). A Figura 2.30 apresenta a pasta marrom (celulose não branqueada) após a etapa de cozimento e por fim a celulose já branqueada.

Figura 2.30: Polpa de celulose Branqueada (Fonte: KOWPULP)

2.4.1 Ciclo de Recuperação de Produtos Químicos

O esquema do ciclo de recuperação de produtos químicos é apresentado pela Figura 2.31.

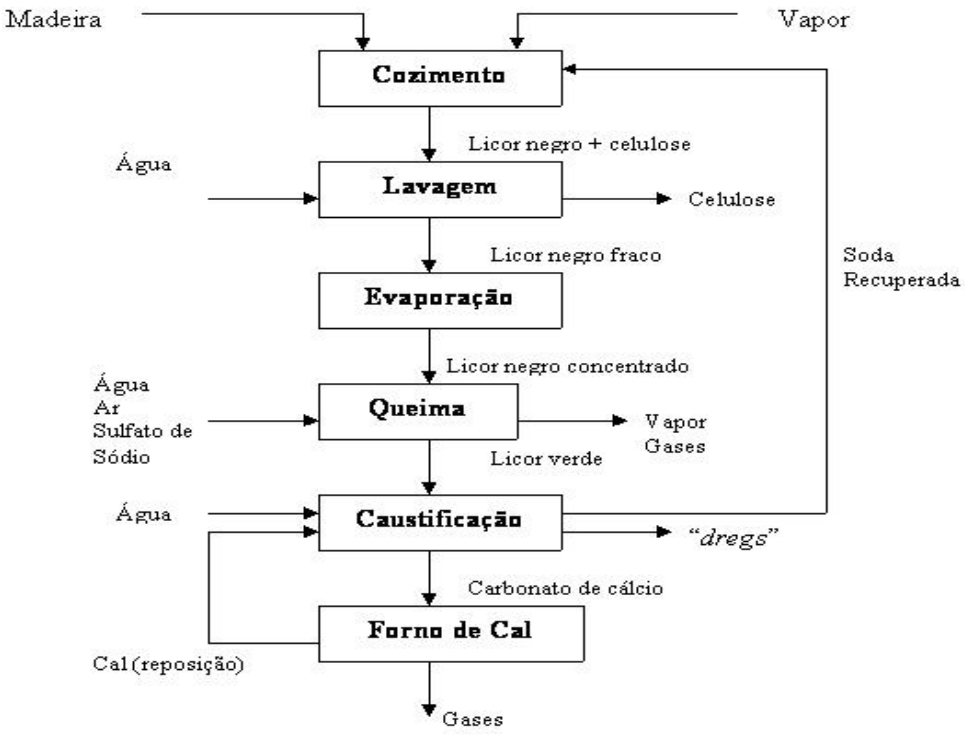


Figura 2.31: Ciclo de Recuperação de Produtos Químicos (Fonte: CASEY,1980)

2.4.2 Fluxograma Geral de Obtenção de Celulose e Papel

O esquema da obtenção de celulose e papel é apresentado pela Figura 2.32.

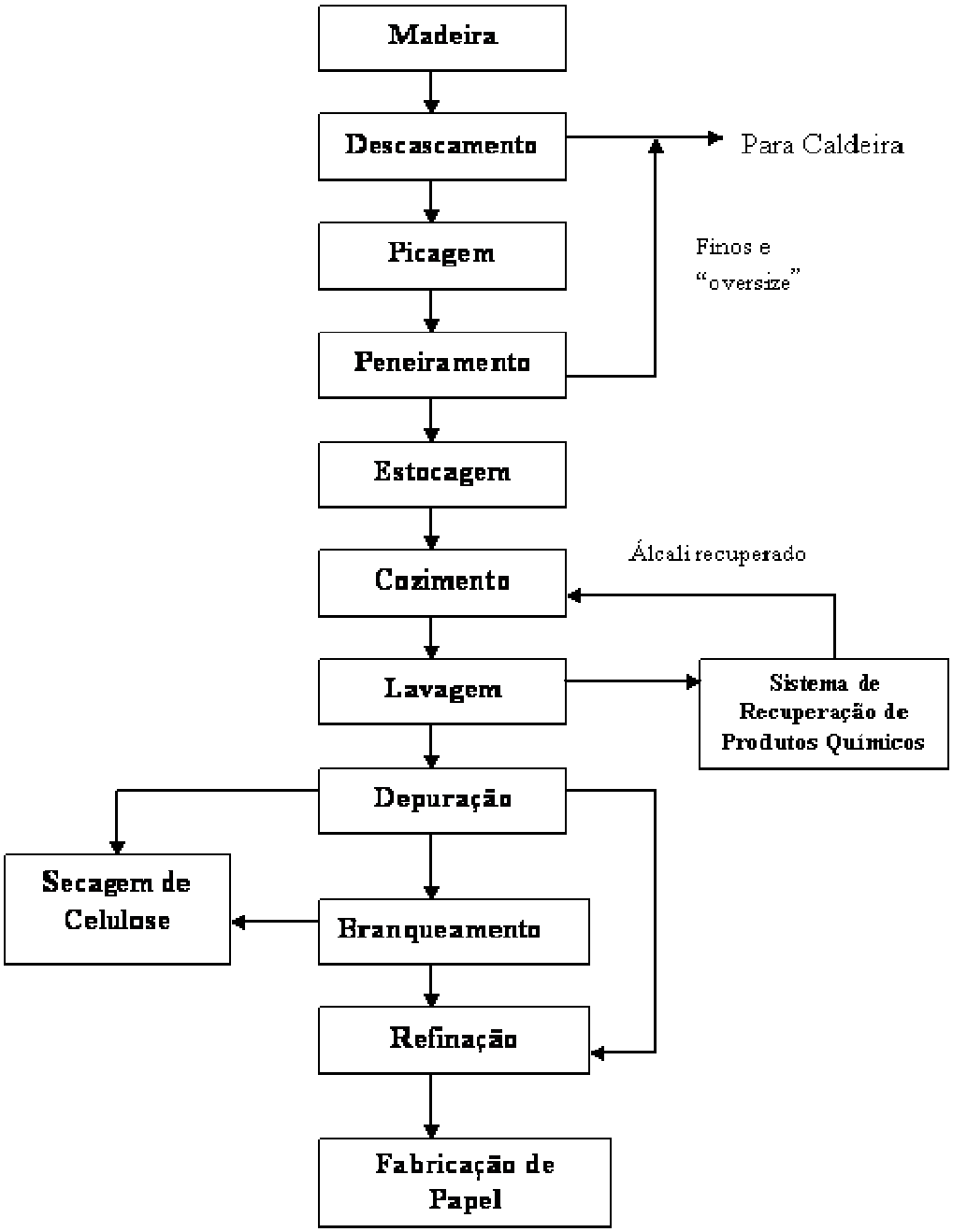


Figura 2.32: Fluxograma geral de obtenção de celulose e papel (*Fonte: Adaptado de* D'ALMEIDA. *Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica. São Paulo: IPT, 1988)*

2.5 Modelo Determinístico

Um modelo determinístico é uma representação de um fenômeno da natureza sob a forma de equações e estes modelos são geralmente classificados da seguinte forma: Modelos Fenomenológicos, Modelo de Estado Estacionário ou Transiente, Modelo sob Forma Contínua ou Discreta, Modelo com Parâmetros Concentrados ou Distribuídos, Modelos Lineares ou Não-Lineares e Modelos com Variáveis Estocásticas ou Determinísticas.

O modelo matemático para um sistema consiste de quatro elementos básicos (variáveis, parâmetros, constantes e relações matemáticas). As variáveis podem assumir diferentes valores e suas especificações definem diferentes estados para um sistema. Em um modelo podem-se ter variáveis contínuas, inteiras ou um conjunto de mistura entre as duas. Os parâmetros são fixos por um ou múltiplos valores, e cada valor assumido define um novo modelo. As constantes são variáveis fixas, declarado no modelo. As relações matemáticas podem ser classificadas como equações, inequações ou condições lógicas (DRUMMOND, 2004).

Caso o conhecimento físico permita escolher um modelo fenomenológico deve-se trabalhar com três tipos de equações: Equações Fundamentais (princípios de conservação da massa, energia, quantidade de movimento, aumento da entropia), Equações Constitutivas e Equações de Condições de Contorno e de Condições Iniciais (SCHIAVON, 1998).

A modelagem, etapa na qual o modelo determinístico é desenvolvido pode ser dividida em duas etapas: definição do modelo e ajuste de parâmetros. A primeira etapa consiste no estudo do comportamento do fenômeno, na definição dos objetivos da modelagem e por fim na busca do modelo que melhor se adéqua as condições e aplicações estabelecidas.

Uma análise importante que deve ser feita neste momento é o grau de precisão que se espera do modelo a ser desenvolvido. Na segunda etapa, um modelo genérico é ajustado ao caso específico em estudo. Um exemplo simples e que ilustra bem esta situação é a equação polinomial de primeira ordem que é utilizada para representar as retas. Existe uma equação geral para todas as retas, porém cada reta só pode ser definida a partir da determinação dos parâmetros específicos da sua equação (PALMEIRA, 2002).

A utilização de modelos determinísticos 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 para equações diferenciais. Para um dado problema, podem ser aplicados diferentes métodos numéricos, cada um com sua precisão e versatilidade. A linguagem de programação mais utilizada para escrever os cálculos de cada método nos computadores é o FORTRAN (***Formula Translator***). Muitos programas computacionais, inclusive as versões mais recentes do FORTRAN possuem uma biblioteca contendo os métodos numéricos mais utilizados.

A simulação de processos usando modelos determinísticos pode ser útil em diversas áreas da engenharia química, desde a pesquisa e desenvolvimento à operação das plantas passando até mesmo por análises econômicas. Existem duas formas de analisar o comportamento de um processo químico através da simulação: a estática e a dinâmica.

Como exemplo, podemos dizer que tirar uma fotografia do processo num determinado momento consiste em observar suas variáveis independentes do tempo, ou seja, analisar o estado estacionário do sistema. Se as variáveis de um processo apresentarem mudanças de comportamento ao longo do tempo necessitando de um estudo mais aprofundado, deve-se fazer então uma análise da dinâmica deste sistema. A modelagem e simulação dinâmica encontram grande aplicabilidade na área de controle de processos devido a grande importância da variável tempo na atuação dos controladores.

Atualmente, a engenharia química está na fase de popularização das técnicas de modelagem e simulação através do desenvolvimento de diversas aplicações práticas em processos industriais. Isto tem acontecido devido a uma maior aproximação entre a indústria e a universidade, ode estudantes tem tido a oportunidade de realizar trabalhos para empresas e as próprias empresas têm enviado muitos engenheiros para fazer pesquisas dentro doa universidades.

Historicamente, a modelagem de digestores é conduzida por duas diferentes perspectivas: processos químicos e processos dinâmicos. O primeiro grupo enfatiza a química do processo no digestor. Um dos primeiros modelos foi desenvolvido por SMITH e WILLIANS (1974) e ficou conhecido como "***Purdue Model***". Este modelo utiliza CSTRs (Continuous Stirred Tank Reactor) em séries para se aproximar de um digestor. O balanço de massa entre as 3 fases (líquido livre, madeira) são escritos e os parâmetros cinéticos são

determinados. Este modelo não é capaz de prever satisfatoriamente o produto das concentrações ao longo de todas as fases polpação, o mesmo estabeleceu uma abordagem que foi seguido por muitos.

GUSTAFSON (1983) desenvolveu o modelo para a degradação da madeira e o consumo de álcali para as três fases da deslignificação: inicial, principal e residual. O modelo é baseado no princípio aplicado por FERNADES e CASTRO (2000) para madeiras de fibra longa (hardwood). Eles introduziram algumas alterações no modelo baseado em dados experimentais que obtiveram. CHRISTENSEN et al. (1983) têm melhorado o "***Purdue Model***", fornecendo mais uma boa descrição das reações cinéticas e estudando a possibilidade de difusão no interior dos cavacos de madeira. A última modificação feita no "***Purdue Model***" foi feita por WISNEWSKI et. al (1997). Os autores melhoraram as definições de concentração de massa e fração de volume para eliminar algumas hipóteses no modelo.

SAUCEDO et. al (2002) desenvolveu um modelo para degradação dos carboidratos baseado no trabalho com dados experimentais do digestor. Todos esses modelos, não levam em conta a complexa circulação de cavacos e de licor. No digestor contínuo os cavacos e o licor estão em constante movimento, e o fluxo é importante para o desempenho do digestor. Um dos primeiros modelos que consideraram este fluxo dentro do vaso foi desenvolvido por HARKONEN (1987). Ele assume que não existe variação na velocidade do líquido e das propriedades da mistura. O modelo considera a massa, o momento, o balanço de energia para o líquido junto com partes solúveis e insolúveis do cavaco. O modelo inclui a pressão do cavaco e sugere uma relação empírica para a computação.

MICHELSEN e FOSS (1996) desenvolveram um modelo que modifica a equação de ERGUN. Mais recentemente, foi tentado combinar as reações químicas e hidráulicas para modelos em digestores. BHARTIYA et. al (2003) apresenta uma combinação extendida do "***Purdue Model***" e HARKONEN'S para Modelo de Vazão. Eles ilustram que as interações entre a cinética e a hidráulica são importantes. Mais recentemente temos o Modelo desenvolvido por SALCUDEAN et. al (2006) que é baseado nas equações de momento e continuidade para cavacos de madeira e licor livre. No entanto, o eucalipto não é considerado como matéria prima e o objetivo não é a obtenção dos dados cinéticos.

2.5.1 Modelo de 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.

Segundo BUGAJER et. al (1979), 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. A descrição detalhada sobre o "***Fator H***" está no ANEXO A.

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.

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. 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.

2.5.2 Modelo de 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 á 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).

2.5.2.1 Equações do Modelo

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

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - Ra_i \tag{2.9}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial x}\frac{\partial C_i}{\partial x} + \alpha_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - Ra_i \delta^2 \right) \frac{1}{\delta^2} + \frac{1}{\delta}\frac{d\delta}{dt}(x-1)\frac{\partial C_i}{\partial x} \tag{2.10}$$

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

$$\frac{dC_i}{dt} = \left\{ \left[C_{ib} - C_{i|x=1} \right] \frac{d\delta}{dt} - \frac{\alpha_i}{\delta}\frac{\partial C_i}{\partial x} \middle| x = 1 \right\} \frac{V_c}{(V_0 - \delta V_c)} \tag{2.11}$$

- **Condições de Contorno:**

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \qquad \text{no centro do cavaco} \tag{2.12}$$

$$Bw(C_{ib} - C_i) = \frac{1}{\delta}\frac{\partial C_i}{\partial x} \qquad \text{na superfície do cavaco} \tag{2.13}$$

- **Equações Lignina:**

$$\frac{dL}{dt} = \left(k_1 \left[OH^- \right] + k_2 \left[OH^- \right]^{0.5} [S]^{0.4} \right) L \tag{2.14}$$

- **Equação Carboidrato:**

$$\frac{dC}{dt} = 0.47 \frac{dL}{dt} \tag{2.15}$$

- **Equação do Consumo de Álcali:**

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \left(1.87x10^{-2}\frac{dAc}{dt} - 4.78x10^{-3}\frac{dL}{dt} + 1.81x10^{-2}\frac{dC}{dt}\right)\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (2.16)$$

- **Sulfeto:**

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

- **Difusividade:**

$$D = 5.7x10^{-2}T^{1/2}e^{-4870/RT}\left[-0.02L + 0.13[OH^-]^{0.55} + 0.58\right] \quad (2.17)$$

2.5.3 Modelo de 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 ***Eucaliptus*** 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 significante 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), por SALTIN (1992) e por GUSTAFSON et. al (1983).

As reações que envolvem a degradação dos carboidratos são complexas, entretanto não envolvem 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 (OH^-) e hidrogeno sulfeto (HS^-) 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.
- Reações de balanço de massa são apresentadas para 3 tipos de lignina, 2 tipos de hemicelulose, 2 tipos de celulose e extrativos.
- Cavacos são tratados como folha plana, sendo a espessura a única dimensão importante;
- 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.

2.5.3.1 Equações do Modelo

- **Equações Lignina Tipo 1 e 2:**

$$\frac{dL_1}{dt} = k_{L1} e\left(\frac{E_{L1}}{RT}\right)[OH]^a [HS]^b L_1 \tag{2.18}$$

$$\frac{dL_2}{dt} = k_{L2} e\left(\frac{E_{L2}}{RT}\right)[OH]^a [HS]^b L_2 \tag{2.19}$$

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

$$\frac{dH_1}{dt} = k_{H1} e\left(\frac{E_{H1}}{RT}\right)[OH]^a [HS]^b H_1 \tag{2.20}$$

$$\frac{dH_2}{dt} = k_{H2} e\left(\frac{E_{H2}}{RT}\right)[OH]^a [HS]^b H_{21} \tag{2.21}$$

- **Equações Celulose Tipo 1 e 2:**

$$\frac{dC_1}{dt} = k_{C1} e\left(\frac{E_{C1}}{RT}\right)[OH]^a [HS]^b C_1 \tag{2.22}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_{C2} e\left(\frac{E_{C2}}{RT}\right)[OH]^a [HS]^b C_{21} \tag{2.23}$$

- **Equações Extrativos:**

$$\frac{dE}{dt} = -0.6E \tag{2.24}$$

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

$$\frac{\partial OH}{\partial t} = \frac{1}{X^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial OH}{\partial x}\right) + \frac{\rho}{0.1\varepsilon}\left[3.2x10^{-3}\frac{dL}{dt} + 6.1x10^{-3}\left(\frac{dH}{dt} + \frac{dC}{dt}\right) + 7.0x10^{-3}\frac{dE}{dt}\right] \tag{2.25}$$

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

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{1}{X^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial HS}{\partial x}\right) \tag{2.26}$$

- **Difusividade:**

$$D = 60\times10^{-4}\sqrt{T}\,e\left(\frac{-223\times10^{3}}{RT}\right)\times\left(1{,}24\times10^{-2} - 1{,}12\times10^{-4}\times\left[L+H+C+E\right]\right) \tag{2.26}$$

- **Condições de Contorno:**

$$\frac{\partial OH}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial HS}{\partial x} = 0 \qquad x = 0 \tag{2.28}$$

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{D}{X^2}\frac{\varepsilon}{\rho\left(l_w - \varepsilon/\rho\right)}\left(\frac{\partial OH}{\partial x}\right) \qquad x = 1 \tag{2.29}$$

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{D}{X^2}\frac{\varepsilon}{\rho\left(l_w - \varepsilon/\rho\right)}\left(\frac{\partial HS}{\partial x}\right) \qquad x = 1 \tag{2.30}$$

2.5.4 Modelo de 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, em tempo real, o qual é alimentado com dados de análises do licor de cozimento (OH^- e HS^-) a partir da cromatografia iônica, condutividade e absorbância UV. O modelo assume que todo o sulfeto está na forma HS^-, as reações são irreversíveis e é possível estimar as concentrações de OH^- e 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, significante degradação de carboidratos e alto consumo de álcali. Também ocorre a quebra das ligações α e *β-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.

2.5.4.1 Equações do Modelo

- **Equações Lignina:**

Lignina Inicial

$$\frac{dL_i}{dt} = 40(T)^{1/2}(e)^{-4807/RT}(L) \tag{2.32}$$

Lignina Principal

$$\frac{dL_p}{dt} = 7.49x10^{13}(e)^{-29863/RT}\left[OH^-\right]^{0.5}\left[HS^-\right]^{0.6}(L) \tag{2.33}$$

2.5.5 Modelo de 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 [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 [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 [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%).*

2.5.5.1 Equações do Modelo

- **Equações Lignina:**

Lignina Inicial (lignina na madeira >22%)

$$-\frac{dL}{dt} = 36{,}2T^{0{,}5}e\left(\frac{-4807{,}69}{T}\right)L \tag{2.34}$$

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

$$-\frac{dL}{dt} = \left[e\left(35{,}19-17200/T\right)[OH^-]+e\left(29{,}33-14400/T\right)[OH^-]^{0{,}5}[S]^{0{,}4}\right]L \tag{2.35}$$

Lignina Residual (lignina na madeira <2%)

$$-\frac{dL}{dt} = e\left(19{,}64-10804/T\right)[OH^-]^{0{,}7}\,L \tag{2.36}$$

- **Reações Celulose:**

Celulose Inicial (celulose na madeira >38.8%)

$$-\frac{dC}{dt} = e\left(4{,}50-4209{,}8/T\right)[OH^-]^{15}(C-32)^{15} \tag{2.37}$$

Celulose Principal (celulose na madeira <38.8%)

$$-\frac{dC}{dt} = e\left(36{,}08-18014{,}9/T\right)[OH^-]^{15}(C-32)^{15} \tag{2.38}$$

- **Reações de Hemicelulose:**

Hemicelulose Inicial (hemicelulose na madeira >11.5%)

$$-\frac{dH}{dt} = e\left(6{,}02-4209{,}8/T\right)[OH^-]^{15}(H-5)^{15} \tag{2.39}$$

Hemicelulose Principal (hemicelulose na madeira <11.5%)

$$-\frac{dH}{dt} = e\left(21{,}42-11186{,}0/T\right)[OH^-](H-5) \tag{2.40}$$

- **Equação concentração de Álcali:**

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \left[0.0032\frac{dL}{dt}+0.0061\left(\frac{dC}{dt}+\frac{dH}{dt}\right)\right]\frac{1}{V_i} \tag{2.41}$$

- **Coeficiente de Difusividade para Álcali e Sulfeto:**

$$D = D_{b,298}\frac{\mu_{w,298}}{\mu_{licor}}\frac{T}{298}ECCSA_r \tag{2.42}$$

Onde:

$$\mu_{LICOR} = e\left(\left(10{,}63S^3 + 1{,}302S^2 + 1\right)\ln\left(\mu_w\right) + 27{,}31S^3 + 4{,}108S\right) \tag{2.43}$$

$$\mu_w = \frac{100}{2.26\left(\left(T - 285.5\right) + \left\{\left(T - 285.5\right)^2 + 9854\right\}^{0.5}\right) - 142.2} \tag{2.44}$$

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 x 10^{-5} cm^2/s álcali

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

2.5.6 Modelo de Saltin (1992) para Digestor Contínuo

O desafio em modelar um digestor contínuo consiste em desenvolver um conjunto preciso de dados de entrada para as condições de operação do digestor (GUSTAFSON et. al, 2002). Existem quatro tipos de cozimento: Cozimento Concorrente Convencional (CCONV), Cozimento com Carga Dividida (CDIV), Cozimento Contra Corrente (CCC) e Cozimento Contínuo Modificado (CCM).

O Modelo de Saltin (1992) foi desenvolvido para Digestor Contínuo com escoamento paralelo e contra corrente (CCM), combinando o modelo matemático juntamente com o tipo de escoamento (fluxo de licor). O fluxo de cavacos determina o tempo que a madeira permanece em cada seção do digestor, sendo, portanto muito importante para a qualidade final da polpa. O tipo de escoamento nas diferentes partes do Digestor Contínuo segue a Figura 2.33.

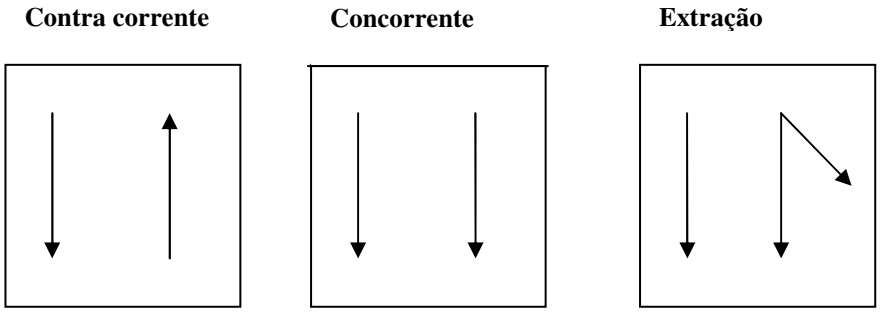


Figura 2.33: Tipo de Escoamento nas Diferentes Partes do Digestor Contínuo

Os cavacos que descem pelo digestor contêm licor impregnado. Uma vez que os cavacos se movimentam no sentido descendente pela coluna, o licor impregnado sempre se movimenta com eles, verticalmente para baixo. Também há licor no espaço vazio entre os cavacos; este é referido como licor intersticial ou "livre". O licor livre pode movimentar-se tanto no sentido descendente (co-corrente) como no sentido ascendente (contra-corrente). O fluxo do licor impregnado em um determinado local no digestor dependerá da densidade da madeira e da extensão de cozimento que já tenha ocorrido.

A taxa e a direção do fluxo de licor livre dependerá de fatores tais como umidade da madeira, adições de licor negro e fluxos de extração. O fluxo de licor livre varia significativamente de um lugar para outro (MANUAL LWARCEL CELULOSE E PAPEL, 2004).

O modelo utiliza as equações cinéticas do cozimento Kraft para predizer a dissolução dos componentes da madeira e o consumo de cozimento químico. SALTIN (1992) considera que a lignina é dividida em mais reativa, denominada lignina rápida (β - éter) e menos reativa, denominada lignina lenta (γ - éter). A proporção adotada é 70:30 para lignina mais e menos reativa.

O modelo atribui duas equações diferenciais para a lignina, uma para a mais reativa e outra para a menos e também considera três equações diferenciais para os carboidratos, sendo uma para celulose e as outras duas para hemicelulose (galactoglucomanas e arabinoxilanas). Todos os extrativos se dissolvem instantaneamente como proposto por OLM e TISTAD (1979) (citado em SALTIN, 1992).

A cinética de reação destes componentes é semelhante, seguindo a mesma fórmula geral da Equação 2.45, que segundo o autor é amplamente utilizada na literatura, entretanto, com parâmetros diferentes para cada um. O modelo apresenta valores tanto para coníferas (Pinus, Araucária) quanto para folhosas (Eucalipto).

Neste estudo são avaliadas as "***softwood***" (Eucalipto). A Equação 2.45 depende das concentrações dos íons de $[OH^-]$ e $[HS^-]$. Comumente, considera-se que o íon $[OH^-]$ obedece a uma taxa reação linearmente proporcional à dissolução dos componentes da madeira (lignina, carboidratos e extrativo), (GUSTAFSON, 1983). No modelo também são inclusos os componentes acetil no termo de consumo. Os coeficientes a, b, c das equações dos componentes da madeira são constantes e são introduzidos por CHRISTENSEN et al. (1983). As constantes k_1 e k_2 são fornecidas pela equação de Ahrrenius.

- **Equação Geral da Dissolução dos Componentes da Madeira:**

$$-\frac{dW}{dt} = \left(k_1\left[OH^-\right]^a + k_2\left[OH^-\right]^b\left[HS^-\right]^c\right)\left(W - W_\infty\right) \qquad (2.45)$$

Segundo AGUIAR (2000), o calor de reação, calculado em função da quantidade de componentes dissolvidos, é adicionado aos cavacos, enquanto que a transferência de calor entre o líquido e os cavacos é semelhante à de massa, entretanto com um coeficiente de transferência constante. A velocidade de descida no digestor varia conforme os cavacos vão

descendo, devido ao fluxo de líquido, grau de deslignificação, altura da coluna de cavacos e nível de líquido no digestor.

O modelo descrito é bidimensional, aplicável apenas para o estado estacionário. A queda de pressão do líquido segue a Equação de Ergun e a pressão nos cavacos é derivada de um balanço de forças exercidas sobre a coluna: a gravidade, o atrito entre a coluna e as paredes do vaso, o atrito entre a coluna e o fluxo de líquido. O modelo é definido ao se combinar a cinética com o fluxo, conhecendo-se os diferentes padrões de fluxo em regiões diversas do digestor- paralela, contra corrente e extração.

2.5.6.1 Equações do Modelo

- **Equação Lignina mais reativa:**

$$-\frac{dL_f}{dt} = \left\{0{,}010e^{-29{,}6/RT}\left[OH^-\right] + 0{,}32e^{-31{,}4/RT}\left[OH^-\right]^{0{,}5}\left[HS^-\right]^{0{,}5}\right\}L_f \tag{2.46}$$

- **Equação Lignina menos reativa:**

$$-\frac{dL_s}{dt} = \left\{1\times10^{9}e^{-114/RT}\left[OH^-\right] + 0{,}008e^{-37{,}6/RT}\left[OH^-\right]^{0{,}5}\left[HS^-\right]^{0{,}5}\right\}\left(L_s - 0{,}01\right) \tag{2.47}$$

- **Equação de Celulose:**

$$-\frac{dC}{dt} = \left\{0{,}20e^{-34{,}7/RT}\left[OH^-\right] + 0{,}92e^{-41{,}8/RT}\left[OH^-\right]^{0{,}5}\left[HS^-\right]^{0{,}5}\right\}\left(C - 0{,}33\right) \tag{2.48}$$

- **Equação de Hemicelulose (Galactoglucomananas):**

$$-\frac{dG}{dt} = \left\{0{,}051e^{-25{,}1/RT}\left[OH^-\right] + 0{,}35e^{-37{,}6/RT}\left[OH^-\right]^{0{,}5}\left[HS^-\right]^{0{,}5}\right\}\left(G - 0{,}05\right) \tag{2.49}$$

- **Equação de Hemicelulose (Arabinoxilanas):**

$$-\frac{dA}{dt}=\left\{325e^{-73,2/RT}\left[OH^{-}\right]+9,6\times10^{14}e^{-167/RT}\left[OH^{-}\right]^{0,5}\left[HS^{-}\right]^{0,5}\right\}A \tag{2.50}$$

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

$$\frac{d\left[OH^{-}\right]}{dt}=\left\{18\frac{dL}{dt}+8,1\frac{dCH}{dt}+8,1\frac{dE}{dt}\right\}\frac{m_{cavaco}}{V_{cavacolíquido}} \tag{2.51}$$

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

$$\frac{d\left[HS^{-}\right]}{dt}=3,3\frac{dL}{dt}\frac{m_{cavaco}}{V_{cavacolíquido}} \tag{2.52}$$

- **Equação de Coeficiente de Transferência de Massa:**

$$k_{massa}=\frac{3,8\times10^{-7}e^{-20377/RT}\left(0,13\left[OH^{-}\right]-0,02L+0,58\right)}{w^{2}} \tag{2.53}$$

- **Equação Simplificada de transferência Massa:**

$$\frac{dX_{líquido}}{dt}=k_{massa}\left(X_{cavaco}-X_{líquido}\right)m_{cavaco}A_{cavaco} \tag{2.54}$$

- **Transferência de Calor:**

$$Q_r=750\frac{dL_f+dL_s+dC+dG+dA}{dt}m_{cavaco} \tag{2.55}$$

$$Q_r=0,005\left(T_{cavaco}-T_{líquido}\right)m_{cavaco}A_{cavaco} \tag{2.56}$$

$$\frac{dT_{cavaco}}{dt}=\frac{\left(Q_r+Q_t\right)}{c_{Pcavaco}m_{cavaco}} \tag{2.57}$$

$$\frac{dT_{líquido}}{dt}=\frac{-Q_t}{c_{Plíquido}m_{líquido}} \tag{2.58}$$

- **Fluxo**

$$\frac{dP_{líquido}}{dh} = 4600\frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^3}v + 3{,}90\times10^6\frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^3}v^2 \tag{2.59}$$

$$\varepsilon = 0{,}356 - \left(\frac{P_{cavaco}}{10^4}\right)^{0{,}59}\left(0{,}139\ln(kappa) - 0{,}831\right) \tag{2.60}$$

$$\frac{dP_{cavaco}}{dh} = \left(\rho_{líquido}(1-\varepsilon) + \rho_{cavaco}\varepsilon\right)g - \mu\frac{P_{cavaco}}{D_{digestor}} + \frac{dP_{líquido}}{dh} \tag{2.61}$$

- **Constante de Ahrrenius:**

$$k_i = A_i e^{-Ei/RT} \tag{2.62}$$

2.5.7 Discussão Sobre os Modelos Estudados

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 freqüentemente 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 às 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 absorbância 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.

O Modelo de SALTIN (1992) é um modelo muito complexo e não flexível, não podendo ser aplicado para outras configurações do digestor. É um modelo bidimensional aplicável apenas para o estado estacionário.

2.6 Otimização SQP

Como técnicas de otimização, a mais utilizada para a resolução do problema de programação não linear (PNL) tem sido o algoritmo de Programação Quadrática Sucessiva (***Successive Quadratic Programming*** – SQP) pelo menos para problemas de otimização, pequenos ou médios, não lineares com restrições (MEDEIROS, 2002). Para problemas de pequeno e médio portes, o algoritmo de otimização é utilizado sem maiores problemas, no entanto, as dificuldades são visíveis quando o algoritmo é utilizado para sistemas de dimensão elevada, processo altamente não-lineares e multivariável, cuja prática é pouco comum e não muito difundida na literatura (MELO, 2005).

Em um ambiente computacional onde a avaliação de uma função pode despender um "gasto" equivalente a uma simulação completa, os métodos de SQP são, em geral, favorecidos devido à pequena quantidade de funções e gradientes avaliados.

Programação Quadrática Seqüencial, Sucessiva, Recursiva Iterativa ou ainda chamada de Método de Variáveis com Restrições, são as várias formas de apresentação de método SQP, que é basicamente usado para resolver o sistema de equações do tipo Karush-Kuhn-Tucker (KKT), (MELO, 2005).

Uma dificuldade a formulação do problema de otimização é encontrar uma função objetivo que represente bem o comportamento do reator. Para que isso ocorra, é necessário que seja feita uma boa escolha da função objetivo dependente das variáveis de decisão e das restrições do processo.

Segundo RADKE (2002), o método SQP básico resolve uma seqüência de problemas de programação quadrática. A solução de cada problema promove um passo em direção ao novo ponto. O modelo do sistema é resolvido simultaneamente com as condições ótimas de Kuhn-Tucker (1ª e 2ª ordem) para dar a solução do problema de programação não linear. Estas condições são satisfeitas na solução otimizada e o código neste ponto encontrará a função objetivo otimizada.

2.6.1 Estrutura em Uma Camada

Os esquemas de controle integrados ao problema de otimização podem ser em uma ou duas camadas, como descrito por TVRSKÁ de GOUVÊA (1997). A estratégia em uma camada consiste em resolver os problemas de controle e otimização conjuntamente (GOUVÊA, 1993), sendo comumente chamada de controle auto-otimizante.

Quando o problema de otimização estática não linear é resolvido simultaneamente com o problema de controle preditivo multivariável, tem-se uma estratégia de controle e otimização não linear em uma única camada (TVRSKÁ de GOUVÊA, 1997), conforme ilustrada na Figura 2.38. Segundo MELO (2004), a abordagem em uma camada apresenta a vantagem de assimilar rápidas mudanças nos objetivos econômicos, mas a sintonia feedback não é uma tarefa fácil por conta das oscilações provocadas por perturbações no processo.

A formulação do controle dinâmico linear e a equação da lucratividade do sistema no estado estacionário estão incluídas na função objetivo do controlador/otimizador (ZANIN, 2001). Esta, juntamente com as restrições estáticas e dinâmicas é resolvida através de um algoritmo de programação não linear (PNL). Este algoritmo deve ser executado numa freqüência suficientemente elevada para rejeitar as perturbações dinâmicas do processo.

ODLOAK e GOUVÊA (1996) simulam a aplicação do otimizador não linear integrado ao controle no qual, a camada de otimização e de regulação se une completamente tornando-se uma única camada. Nesta formulação o modelo dinâmico linear do sistema é combinado com o modelo em estado estacionário e ambos são utilizados para executar uma busca "on-line" das condições ótimas de operação dentro da estrutura do DMC (***Dynamic Matrix Control***) convencional. A seguir, a Figura 2.34 apresenta o esquema da estrutura em uma camada:

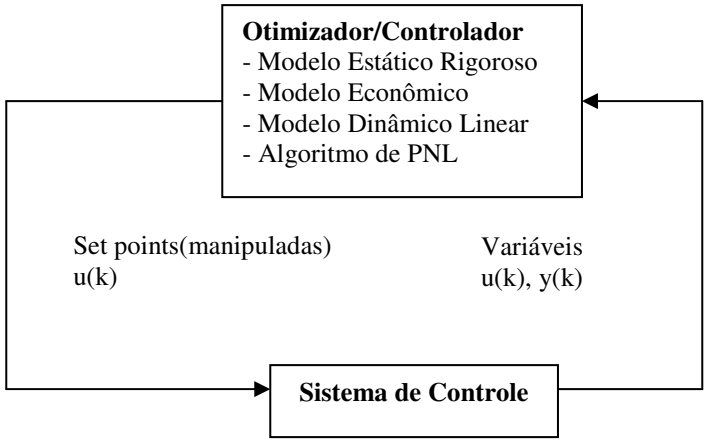


Figura 2.34: Esquema e Otimização em Uma Camada

A camada do otimizador/controlador serve para calcular as ações de controle que irão conduzir o processo a um ponto de operação ótimo. Assim, não só o modelo econômico aparece embutido, como também um modelo que relaciona as ações de controle com as saídas do processo, ou seja, obtém-se à semelhança do computador preditivo uma trajetória para as variáveis controladas (REZENDE, 2003).

Segundo REZENDE (2003), a abordagem em uma camada apresenta algumas sutis diferenças em relação à abordagem em duas camadas. Como o problema resultante do otimizador/controlador corresponde a um problema da Programação Não Linear, as restrições podem ser facilmente inclusas, ao contrário do uso de um controlador preditivo irrestrito. Outra facilidade desta abordagem reside na possibilidade de se incluir limitações nas ações de controle. Este tipo de restrição é importante para se evitar danos operacionais nas válvulas de controle, causadas por variações abruptas na sua abertura (TVRSKÁ de GOUVÊA, 1997).

SCHIAVON Jr e CORRÊA (2000) formulam uma nova estrutura de controle e otimização não linear em uma única camada, a qual é baseada no QDMC (***Quadratic Dynamic Matrix Control***).

Na função objetivo do controlador é incluído um termo econômico não linear, o qual é determinado no estado estacionário através da ação de controle a ser implementada no próximo período de amostragem. A otimização é baseada no inverso do ganho do

processo porque a matriz dos ganhos dos modelos lineares do controlador é utilizada para predição do estado estacionário do processo.

Segundo TVRSKÁ de GOUVÊA (1997), na literatura as estratégias de otimização em uma camada são simplificadas. Por exemplo, introduz-se na função objetivo da lei de controle preditivo um modelo econômico linear (YOUSFI e TOURNIER, 1991), ou uma linearização do modelo econômico não linear (ODLOAK e GOUVÊA, 1996). A vantagem destas abordagens é que a estrutura do controlador permanece inalterada e assim os resultados da teoria de controle robusto podem ser facilmente estendidos para sintonizar a estrutura de controle/otimização resultante. Por outro lado, a primeira abordagem é de uso bastante restrito uma vez que são poucos os problemas econômicos que podem ser representados por funções lineares. A segunda abordagem mostra ser bastante adequada para algumas aplicações, mas no caso geral, pode-se introduzir instabilidade na malha fechada se modelos econômicos mais complexos são usados.

2.6.2 Estrutura em Duas Camadas

Na literatura, segundo TVRSKÁ de GOUVÊA (1997), algumas estratégias de otimização em tempo real são propostas. A mais tradicional (CUTLER, 1983) é conhecida como otimização em duas camadas que corresponde a uma estrutura hierárquica de controle.

Na estratégia em duas camadas, o problema de otimização é resolvido independentemente do problema de controle e o algoritmo de otimização gera valores de referência para o controle e o algoritmo de otimização gera valores de referência para o controlador avançado (***setpoints***), (REZENDE, 2003). De acordo com MELO (2004), a estratégia apresenta melhores resultados na ausência de perturbações e quando os objetivos econômicos não tenham muita variação.

Utilizando-se da estratégia em duas camadas para predizer o estado estacionário ótimo do processo, podem-se usar modelos rigorosos ou simplificados de processos que sejam lineares ou não. O uso de modelos rigorosos para o processo descreve, em geral, um bom comportamento do sistema e dos fenômenos envolvidos. Entretanto, são modelos que possuem uma complexidade maior para serem resolvidos por pertencerem a sistemas de dimensão bastante elevada, multivariáveis e com comportamento altamente não-linear.

Devido a estes fatores, torna-se muito difícil sua implementação no algoritmo de otimização (MELO, 2004).

Ao se usar modelos de processo simplificados, tem-se a vantagem da implementação mais simples para a otimização com menores problemas de convergência quando comparados com os que normalmente ocorrem com o uso de modelos rigorosos. LESTAGE et. al (2002), são favoráveis ao uso de modelos simplificados, onde os parâmetros dos modelos são sintonizados "on-line".

Segundo ZANIN (2001), no caso da otimização linear em duas camadas, a camada inferior é responsável pelo controle dinâmico. A camada superior em função das previsões futuras das variáveis controladas, das restrições lineares do processo, dos graus de liberdade do sistema e do objetivo econômico, determina (através de um algoritmo de programação linear ou quadrática), os "***setpoints***" ótimos das variáveis para o estado estacionário. Os mesmos são enviados para a camada inferior e utilizados como "***setpoints***" das variáveis controladas e manipuladas. A maioria das aplicações de controle multivariável implementadas na indústria de processo utiliza esta estratégia.

De acordo com a Figura 2.35, a camada inferior corresponde ao processo que no caso é representado pelo modelo de MORO e ODLOAK (1995). Existem dois grupos de entrada e saída. As entradas se compõem de variáveis ou parâmetros que são medidos ou não, além das variáveis manipuladas. As entradas medidas são encaminhadas às camadas superiores do estimador de estados, do controlador avançado e do otimizador. As saídas dividem-se em duas, as medidas e não. As saídas medidas também são levadas aos níveis superiores. Os níveis superiores apresentam modelos embutidos, dos quais o desempenho do sistema irá depender.

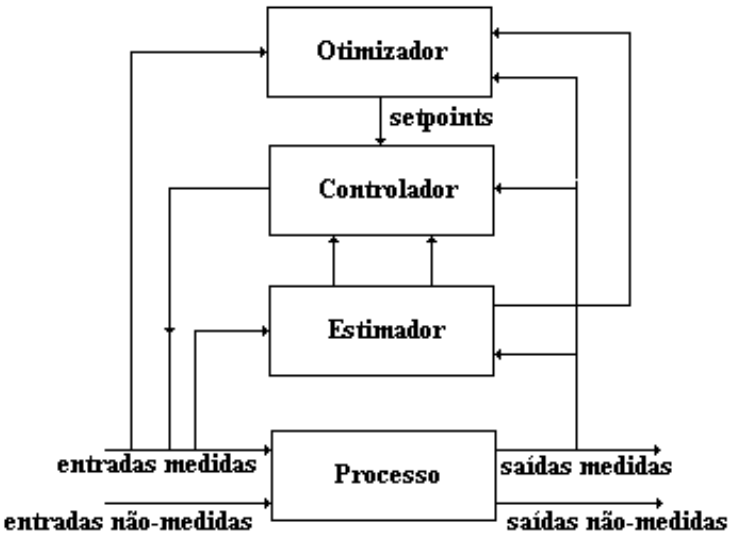


Figura 2.35: Esquema e Otimização em Duas Camadas

Com o objetivo de reduzir os custos, atender as restrições ambientais e especificações de qualidade do produto final buscam-se alternativas de otimização do processo. Duas estratégias são amplamente usadas para este fim. A primeira é a otimização realizada em duas camadas, no qual o problema de otimização econômico é resolvido antes do problema de controle. Trata-se de uma estratégia de controle hierárquico, cuja camada de otimização calcula os "***setpoints***" para serem usados no controle avançado. Ainda segundo MELO (2004), a estrutura em duas camadas geralmente é composta de uma função objetivo econômica e de um modelo de processo em estado estacionário.

2.7 Introdução às Redes Neurais

Segundo BENITE (2003), uma rede neural artificial é um sistema de processamento de informações que apresenta certas características em comum com as redes neurais biológicas que formam o sistema nervoso dos seres vivos, exemplo Figura 2.36.

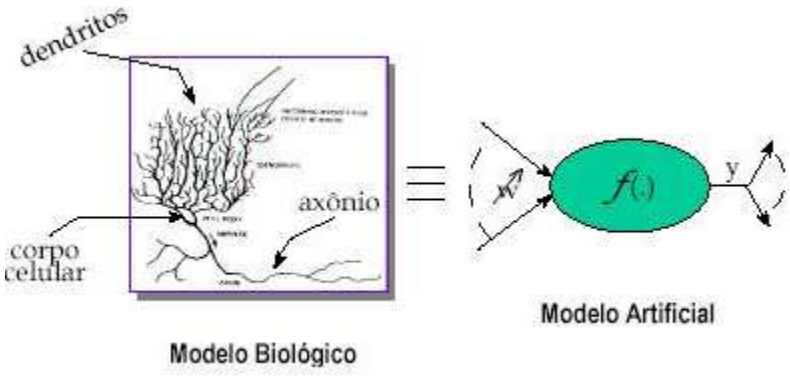


Figura 2.36: Comparação do Modelo Biológico com Modelo Neural

Segundo SILVA (1998), o estímulo inicial que conduziu ao desenvolvimento de modelos matemáticos de redes neurais, denominados redes neurais artificiais, foi um esforço para entender mais detalhadamente o funcionamento do cérebro humano. O objetivo era construir mecanismos que operassem de modo similar, ou seja, que tomassem decisões processasse informação, aprendessem, lembrassem e otimizassem da mesma forma e, se possível até de forma mais eficiente que o cérebro humano. Basicamente, estas características são formuladas através do estudo da célula fundamental do cérebro, o neurônio, e reproduzidas através de algoritmos que procuram simular o funcionamento de um conjunto de neurônios (HAYKIN, 1994). A Figura 2.37 apresenta os constituintes da célula ne

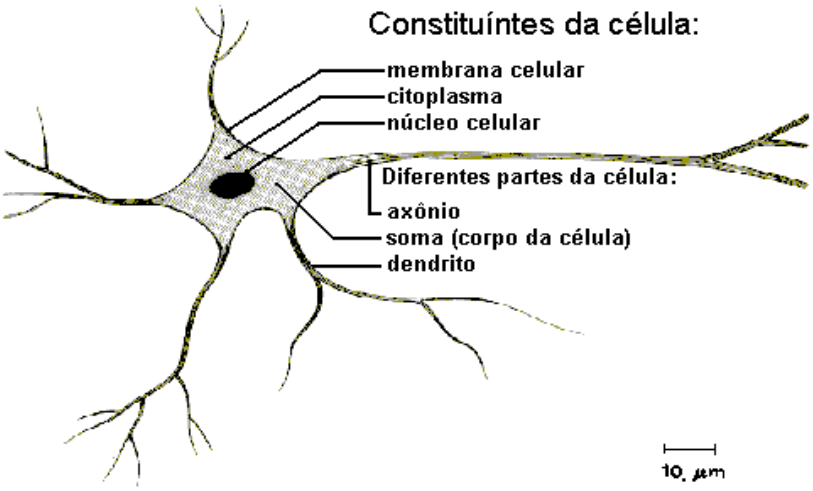


Figura 2.37: Constituintes da Célula Neural

Nas redes neurais artificiais, a idéia é realizar o processamento de informações tendo como princípio a organização de neurônios do cérebro. Como o cérebro humano é capaz de aprender e tomar decisões baseadas na aprendizagem, as redes neurais artificiais devem fazer o mesmo. Assim, uma rede neural pode ser interpretada como um esquema de processamento capaz de armazenar conhecimento baseado em aprendizagem (experiência) e disponibilizar este conhecimento para a aplicação em questão.

Os níveis de organização do sistema nervoso são geralmente definidos de forma empírica. O sistema nervoso pode ser organizado em diferentes níveis: *moléculas*, *sinapses*, *neurônios*, *camadas*, *mapas* e *sistemas*. Uma estrutura facilmente identificável no sistema nervoso é o neurônio, especialista em processamento de sinais. Dependendo das condições de operação, os neurônios são capazes de gerar um *sinal*, mais especificamente um *potencial elétrico*, que é utilizado para transmitir informação a outras células (VON ZUBEN, 2005). A Figura 2.38 apresenta ilustração de níveis de organização no sistema nervoso.

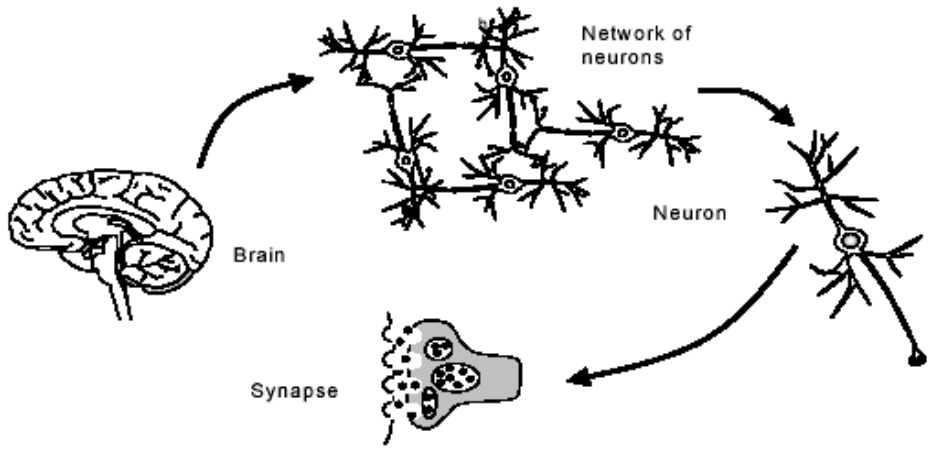


Figura 2.38: Organização do Sistema Nervoso

O cérebro é capaz de perceber regularidades no meio e gerar abstrações que capturam a estrutura destas regularidades, possibilitando a predição de observações futuras e o planejamento de ações visando o atendimento de múltiplos objetivos (VON ZUBEN, 2005).

Organização básica do sistema nervoso (visão de engenharia) pode ser observada pela Figura 2.39:

Figura 2.39: Sistema Nervoso - visão Engenharia

Redes neurais artificiais são sistemas de processamento de informação formados pela interconexão de unidades simples de processamento, denominadas neurônios artificiais. Os neurônios artificiais recebem essa denominação porque foram originados a partir de um modelo matemático de um neurônio natural. Além de sua natureza multidisciplinar, a computação inspirada em arquiteturas conexionistas não emprega os mesmos paradigmas predominantes na ciência da computação.

A motivação que está por trás deste paradigma alternativo de processamento computacional é a possibilidade de elaborar soluções eficazes para problemas de difícil tratamento com base na computação convencional. A Figura 2.40 apresenta o modelo de um neurônio clássico.

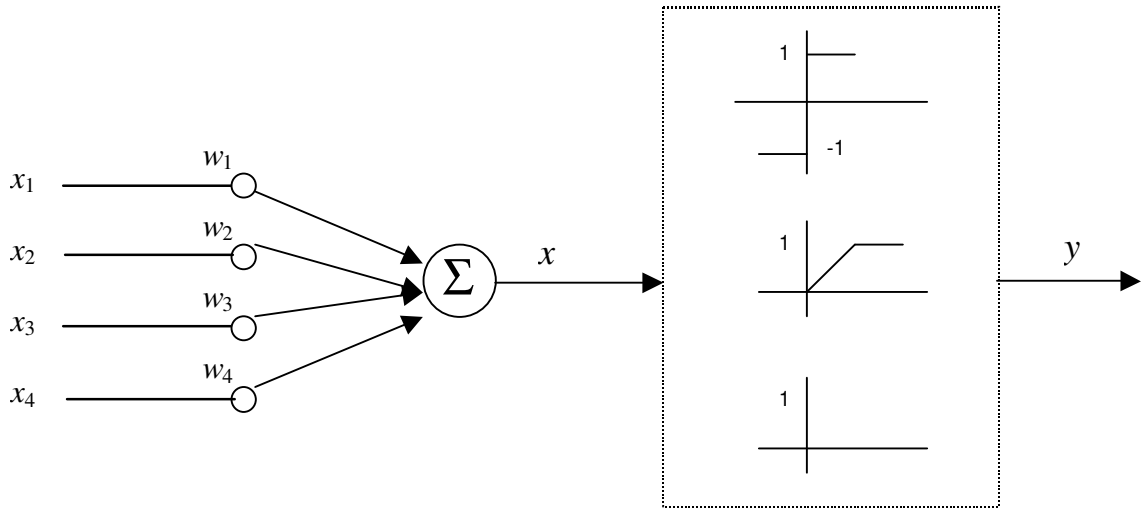


Figura 2.40: Modelo de um Neurônio Clássico

O avanço verificado nos últimos anos junto à teoria de redes neurais artificiais tem levado invariavelmente ao desenvolvimento de ferramentas de engenharia mais eficazes e à utilização mais eficiente dos recursos computacionais hoje disponíveis, o que implica uma ampliação sem precedentes na capacidade de manipular informação. O grande potencial das redes neurais artificiais só pode ser devidamente explorado com o emprego de

procedimentos refinados de análise e síntese, requerendo assim um esforço adicional por parte dos usuários no sentido de aplicar os recursos de processamento disponíveis na medida certa e na situação apropriada (VON ZUBEN, 2003).

As redes neurais são uma solução alternativa à computação algorítmica convencional, têm a capacidade de aprender sobre o problema, a partir da biblioteca de dados disponíveis, e de generalizar este conhecimento adquirido (PARK et al., 2005).

A habilidade de generalização é a sua capacidade de calcular saídas coerentes para dados de entrada ainda não conhecidos. A execução da rede neural é dividida em duas etapas: de treinamento e de validação. O primeiro é utilizado para treinar a rede e então obter o modelo neural e, o outro, para validar esse modelo neural obtido na etapa anterior, pela estimação de sua capacidade de generalização.

Aprendizagem em redes neurais artificiais é tipicamente realizada através de exemplos. A aprendizagem também pode ser denominada treinamento, pois é obtida pelo ajuste iterativo dos pesos de conexão da rede de modo tal que uma rede treinada pode realizar certas tarefas. Aprendizagem de redes neurais artificiais pode ser dividida em supervisionada, não supervisionada e aprendizagem por reforço.

Aprendizagem supervisionada é baseada na comparação direta entre a saída da rede e a saída desejada. Freqüentemente é formulada como uma minimização de uma função de erro tal como o erro quadrático médio entra a saída da rede e a saída desejada sobre o conjunto de dados disponíveis. Um método de otimização baseado na descida pelo gradiente o *"**backpropagation**"* pode ser utilizado para ajustar os pesos da rede iterativamente a fim de minimizar o erro.

Aprendizagem por reforço é um caso especial da aprendizagem supervisionada onde a saída desejada exata é desconhecida sendo baseada somente na informação de uma saída ser ou não correta.

Aprendizagem não supervisionada é baseada na correlação entre os dados de entrada. Não há nenhuma informação sobre saída correta disponível durante o aprendizado.

A essência de um algoritmo de aprendizado é a regra de aprendizado, isto é, uma regra de atualização dos pesos que determina como os pesos das conexões entre os neurônios são modificados. Exemplos de regras de aprendizado populares incluem a regra delta, a regra de Hebb, a regra anti-Hebb e a regra de aprendizagem competitiva.

A análise de estabilidade transitória utilizando redes neurais tem sido feita de forma geral via emprego de redes "***feedforward***", com treinamento baseado no algoritmo retropropagação "***backpropagation***". Esta técnica tem se mostrado eficiente, sendo considerada, pela literatura especializada, como um *benchmark* em termos de precisão. Contudo, o tempo de processamento é relativamente alto (LOTUFO et al., 2003).

Umas das mais importantes características das Redes Neurais Artificiais (RNA) é a capacidade de generalização, ou seja, produzir respostas para padrões de entradas que são similares, mas não idênticos, aos padrões apresentados à rede durante o seu treinamento. Quando uma rede multicamadas é treinada com o algoritmo retropropagação (***backpropagation***) (WERBOS, 1974), por exemplo, espera-se que ela forneça como resposta a classificação correta correspondente ao padrão de entrada, e que ela continue a responder satisfatoriamente a quaisquer padrões de entrada apresentados futuramente.

Entretanto, o conhecimento a respeito de determinado domínio do mundo real pode se modificar ao longo do tempo. O mesmo acontece com os padrões de entrada de uma RNA, que podem modificar com o tempo para acomodar as mudanças ocorridas. Assim, para um número de aplicações, o desempenho da rede pode decair gradativamente à medida que o tempo passa, uma vez que os pesos definidos na fase de treinamento não refletem as novas situações (LOTUFO et. al, 2003).

Segundo BASHEER e HAYMEER (2000), citado em RADKE (2000), a junção interneural através dos quais os impulsos nervosos são transmitidos, denominada sinapse, é a forma de comunicação entre uma célula nervosa e outra. Esta junção pode ser compreendida da seguinte forma: quando um potencial de ação chega a um terminal pré-sináptico, ou seja, um determinado neurônio recebe os impulsos, em um certo momento são processados, e atingindo o limiar de ação, a despolarização da membrana pode fazer com que um pequeno número de vesículas sinápticas secrete um composto químico denominado neurotransmissor na fenda sináptica, axônio, que pode estar conectado a um dendrito de um outro neurônio. O neurotransmisso irá atuar, por sua vez, nas proteínas receptoras do neurônio seguinte produzindo alterações na permeabilidade da membrana neural pós-sináptica, podendo excitá-lo inibi-lo ou modificar de alguma forma sua intensidade. Este processo depende de vários fatores, como geometria e o tipo de neurotransmissor.

Pode-se dizer que a transmissão de informações entre neurônios depende do tipo de neurotransmissor e de sua abundância no terminal sináptico e da sensibilidade da membrana dentrítica a excitações. Desta forma modificando a intensidade com que um neurônio é capaz de excitar (ou inibir) outro neurônio, depende de características sinápticas e são estes valores de conexões que globalmente são responsáveis pelo comportamento da rede de neurônios. E estas mudanças de comportamento representam um aprendizado da rede (BARRETO, 2002).

De acordo com LIMA (2000), surgiram dois paradigmas da Inteligência Artificial (IA), o ***Simbolista*** e o ***Conexionista***. O primeiro (abordagem Simbolista), teve início com trabalhos pioneiros de McCARTHY (1963) estes citados em LIMA (2000). O mesmo foi fortemente influenciado pelos estudos realizados em psicologia, e sua abordagem defende que a solução de problemas pode ser obtida através de um processo essencialmente algorítmico. Segundo BECHTEL e ABRAHAMSEN (1991), a abordagem conexionista é fundamentada no fato de que as redes neurais, e em particular, redes diretas podem ser consideradas como aproximadores universais de funções de ativação.

Em contrapartida, o segundo (Conexionismo) defende que é impossível transformar em algoritmos, isto é, reduz a uma seqüência finita de passos lógicos e aritméticos as diversas tarefas que a mente humana executa. O Conexionismo defende que a resolução de tarefas complexas está fundamentada no modo de operação de um sistema nervoso, de natureza completamente distinta do concebido para arquiteturas computacionais do tipo Von Neumamn.

A maturidade recentemente atingida pelas redes neurais artificiais como área de atuação científica tem levado invariavelmente ao desenvolvimento de ferramentas de engenharia mais eficazes e à utilização mais eficiente dos recursos computacionais hoje disponíveis, o que implica uma ampliação sem precedentes na capacidade de manipular informação em suas diversas formas. Estes dois fatores têm viabilizado a solução dos mais variados tipos de problemas, contribuindo de forma significativa para a extensão das fronteiras do conhecimento humano, particularmente vinculado à área de inteligência computacional (ZURUDA et. al, 1994).

Uma rede neural pode ser caracterizada por três aspectos principais: o padrão de conexões entre as unidades (arquitetura), o método de determinação dos pesos das conexões (algoritmo de treinamento ou aprendizado e a sua função de ativação.

2.7.1 Arquitetura de RNA'S

Usualmente as camadas são classificadas em três grupos:

- ***Camada de Entrada:*** onde os padrões são apresentados à rede;
- ***Camadas Intermediárias ou Ocultas*****:** onde é feita a maior parte do processamento, através das conexões ponderadas; podem ser consideradas como extratoras de características;
- ***Camada de Saída*****:** onde o resultado final é concluído e apresentado.

A seguir, a Figura 2.41 mostra a organização em camadas de uma rede neural.

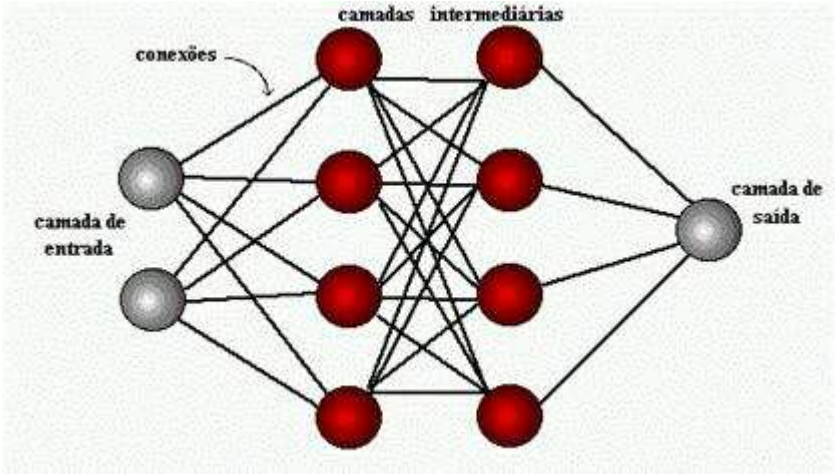


Figura 2.41: Organização em Camadas de uma RNA

Quanto ao número de camadas as redes neurais podem ser de uma única camada ou de múltiplas camadas.

- ***Redes de uma única Camada***: Só existe um nó entre qualquer entrada e qualquer saída da rede. Abaixo, Figura 2.42 representa rede neural de uma camada.

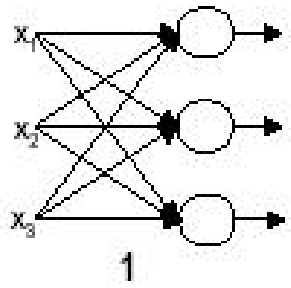


Figura 2.42: Rede de uma Única Camada

- ***Redes de Múltiplas Camadas***: Existe mais de um neurônio entre a entrada e a saída. A Figura 2.43 mostra uma rede com múltiplas camadas.

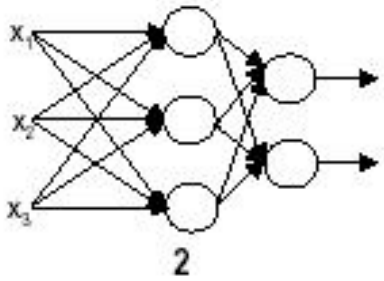


Figura 2.43: Rede de Múltiplas Camadas

Quanto ao tipo de conexões as redes neurais são classificadas como:

- ***Feedforward (acíclica)****:* A saída de um neurônio i-ésima camada da rede não pode ser usada como entrada de nodos em camadas de índice menor ou igual a i. A Figura 2.44 mostra RNA tipo *Feedforward.*

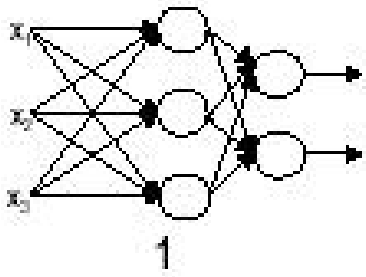


Figura 2.44: RNA tipo *Feedforward*

- ***Feedback (cíclica):*** A saída de algum neurônio i – ésima camada da rede é usada como entrada de nodos em camadas de índice menor ou igual a i. A Figura 2.45. apresenta uma RNA tipo Feedback.

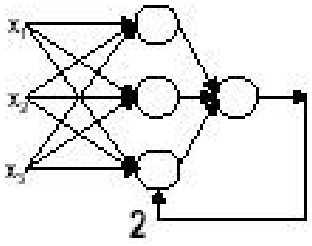


Figura 2.45: RNA tipo *Feedback*

2.7.2 Aprendizado

De acordo com AGUIAR (2000), treinar a rede é ajustar os seus pesos até que a rede seja capaz de representar corretamente as relações causa-efeito esperadas. Segundo LIMA (2000), o algoritmo de aprendizagem possui dois momentos distintos: em primeiro lugar, quando um padrão (ou uma seqüência de padrões de entrada) é apresentado à rede, o fluxo é alimentado para frente, isto é, propagado adiante até a camada de saída (***forward***). Após este processo, a saída obtida é comparada com a saída desejada, em caso de existir erro, isto é, se a saída desejada não corresponde à obtida, então é feita uma correção nos pesos das conexões sinápticas, ajustando-os nas direções opostas ao gradiente do erro instantâneo (este é o instante da aprendizagem).

O ajuste é proporcional ao gradiente, segundo um fator de proporcionalidade denominado ***Taxa de Aprendizagem***, que pode ser fixa ou variável. O ajuste dos pesos é feito de trás para frente, isto é, da última camada em direção á camada de entrada ***(backward***). Estes dois procedimentos são repetidos até que haja convergência do erro para um valor satisfatório. Neste caso, diz-se que a rede aprendeu o mapeamento ou que está treinada.

As redes neurais MLP possuem duas etapas: a forward que ativa a rede a partir das entradas e propaga para as saídas e a *backward* que utiliza a saída desejada e a saída

calculada pela rede para atualizar os pesos. Abaixo, na Figura 2.46, segue um esquema das etapas da rede MLP. O sentido que está em vermelho é o *forward* e o em azul *backward*.

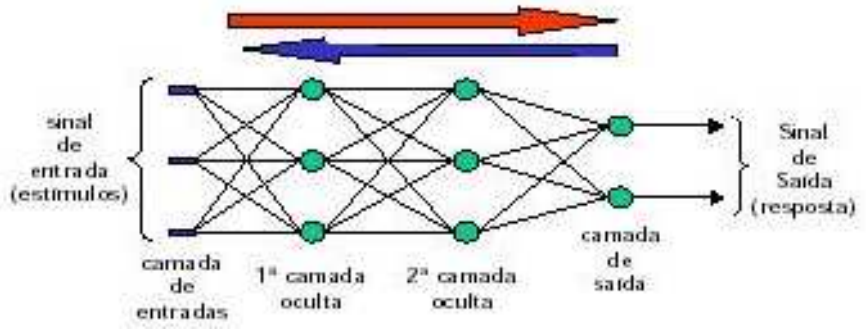


Figura 2.46: Fases da Rede MLP

Aprendizagem em redes neurais artificiais é tipicamente realizada através de exemplos. A aprendizagem também pode ser denominada treinamento, pois é obtida pelo ajuste iterativo dos pesos de conexão da rede de modo tal que uma rede treinada pode realizar certas tarefas. Assim, o treinamento é feito procurando-se por valores de pesos que minimizem a função erro, que em geral é a soma dos erros quadráticos. Aprendizagem de redes neurais artificiais pode ser dividida em supervisionada, não supervisionada e aprendizagem por reforço.

De acordo com SILVA (1998), existem vários tipos de modelos de RNA'S que serão citados abaixo:

- **Para Treinamento Não Supervisionado**

Redes Recorrentes: Grossberg Aditivo (AG), Adaptive Resonance Theory (ART), Hopfield Simétrico e Assimétrico (DH/CH), Memória Associativa Bidirecional (BAM), Memória Associativa Temporal (TAM), Mapa Auto-organizável de Kohonen (SOM) e Aprendizado Competitivo.

Redes Somente com Propagação Positiva (Feedforward):

Learning Matrix (LM), Driver-Reinforcement Learning (DR), Memória Associativa Linear (LAM), Counterprogation (CPN).

- **Para Treinamento Supervisionado**

Redes Recorrentes:

Máquina de Boltzmann (BM), Mean Field Annealing (MFA), Cascade Correlation Recorrente (RCC), Aprendizado Recorrente em Tempo Real (RTRL), Filtro de Kalman Recorrente (EKF).

Redes Somente com Propagação Positiva (Feedforward):

Adaline, madaline, percepton, Retro-propagação – Backpropagation (BP), Máquina de Cauchy (CM), Artmap, Rede Lógica Adaptativa (ALN), Cascade Correlation (CasCor), Filtro de Kalman (EKF), Learning Vector Quantization (LVQ), Rede Neural Probabilística (PNN).

Redes Neurais Recorrentes são estruturas de processamento capazes de representar uma grande variedade de comportamentos dinâmicos não-lineares. A presença de realimentação de informações permite a criação de representações internas e dispositivos de memórias capazes de processar e armazenar informações temporais e sinais seqüenciais. As redes podem ser classificadas como totalmente (conexões recorrentes ajustáveis) ou parcialmente recorrentes (conexões recorrente não são ajustáveis) (LIMA, 2000).

2.7.3 Função de Ativação

A função de ativação representa o efeito que a entrada interna e o estado atual de ativação exercem na definição do próximo estado de ativação da unidade. Quando propriedades dinâmicas estão envolvidas na definição do estado de ativação, equações diferenciais (caso contínuo) ou a diferença (caso discreto) são empregadas. Tendo em vista a simplicidade desejada para as unidades processadoras, geralmente define-se seu estado de ativação como uma função algébrica da entrada interna atual, independente de valores passados do estado de ativação ou mesmo da entrada interna. Geralmente esta função é monotonicamente não-decrescente e apresenta um tipo de não lienaridade associada ao efeito da saturação (SILVA, 1998).

Segundo VON ZUBEN (1993), o tipo de função de ativação empregado vai determinar se o estado de ativação assume valores discretos ou contínuos. No caso discreto, geralmente se utilizam funções de ativação binárias (por exemplo, função sinal), enquanto que no caso contínuo, além de serem não-lineares e monotonicamente não-decrescentes, as funções de ativação geralmente assumem valores em um intervalo finito do eixo dos números reais.

2.7.4 Retropropagação (Backpropagation)

Muitos algoritmos de aprendizado supervisionado foram desenvolvidos para treinar redes do tipo MLP (*Multilayer Perceptron*), o mais conhecido entre todos é o algoritmo de backpropagation (RADKE, 2002). O algoritmo backpropagation é um procedimento muito eficiente para realizar a distribuição dos pesos entre as conexões das funções não lineares utilizadas na rede MLP, este método é obtido a partir da função soma dos erros quadráticos.

Retropropagação é uma regra de aprendizado supervisionado que pode ser considerada como a generalização da *Regra Delta* pelas redes diretas com mais de duas camadas. A *Regra Delta* é biologicamente plausível, pois usa apenas informação local à sinapse para o aprendizado, sendo seu ponto de partida é a generalização da Lei de Hebb (BARRETO, 2002). É sugerido pela Regra Delta que a variação dos pesos seja definida de acordo com o gradiente descendente, ou seja, o treinamento da rede começa com um peso aleatório e procede com pequenas variações no vetor peso com o objetivo de mover-se na direção do gradiente negativo da função erro, até que o vetor peso atinja um mínimo local ou global.

A retropropagação é um método computacionalmente diferente para o cálculo da informação de 1ª ordem (derivada parcial do critério de erro em relação aos pesos de uma rede neural multicamada), ou vetor gradiente. Com a disponibilidade desta informação, os pesos são ajustados iterativamente na direção oposta a indicada pelo vetor gradiente, visando minimizar a função de erro no processo de treinamento supervisionado (LIMA, 2000).

NARENDRA e PARTHASARATHY (1988a) apresentam uma representação diagramática para a implementação da retropropagação, a qual tem sido utilizada em estudos de simulação envolvendo tanto sistemas dinâmicos como estáticos. A estrutura da matriz de pesos usada para computar as derivadas (chamada de rede de sensibilidade) é análoga à da rede original, mas com os sinais fluindo em direção oposta, justificando o termo retropropagação.

2.7.5 Modelagem Híbrida com Redes Neurais Artificiais

Os resultados mais avançados disponíveis na literatura a respeito de treinamento supervisionado em redes neurais com uma camada escondida podem ser classificados em três abordagens distintas:

- ***Classe 1*****:** as funções de ativação são as mesmas para cada neurônio escondido, e são definidas arbitrariamente ou baseadas em alguma heurística;
- ***Classe 2*****:** a melhor função de ativação para cada neurônio escondido é selecionada a partir de um número finito de candidatos;
- ***Classe 3*****:** a forma das funções de ativação de cada neurônio escondido é definida durante o aprendizado, de forma paramétrica ou não-paramétrica.

A principal restrição destas abordagens é que as ativações dos neurônios escondidos são combinadas empregando composição puramente aditiva. Composições puramente multiplicativas também podem ser consideradas (DONOHO e JOHNSTONE, 1989). Entretanto, quando a natureza do mapeamento a ser aproximado não é puramente aditivo ou puramente multiplicativo, é certamente possível obter melhores desempenhos considerando uma composição híbrida, com alguns neurônios contribuindo de forma aditiva e outros de forma multiplicativa, produzindo o que denominamos *rede neural híbrida* (IYODA e VON ZUBEN, 1999).

Segundo AGUIAR (2000), o objetivo das redes neurais híbridas é produzir um modelo para o processo mais flexível que as técnicas clássicas de estimativa de parâmetros, e que generalize e extrapole melhor que as redes “caixa preta”, bem como sejam mais

confiáveis e mais fáceis de interpretar. Já RADKE (2002), afirma que a idéia por trás do desenvolvimento de sistemas híbridos é que devido a certas limitações uma técnica pode não ser capaz, por conta própria, de fornecer a solução a um certo problema. Assim, a combinação de duas ou mais técnicas pode levar a uma solução melhor, mais eficiente.

Segundo GUDWIN e VON ZUBEN (1998), existe uma definição formal para sistemas híbridos em teoria de sistemas dinâmicos, atribuída a sistemas que apresentam simultaneamente comportamentos dinâmicos de tempo contínuo e de tempo discreto.

Entretanto, esta definição não está diretamente relacionada (embora também se aplique) aos tipos de sistemas que estamos interessados em estudar, e que também recebem a denominação de sistemas híbridos.

Um sistema híbrido contém dois tipos distintos de componentes: uma coleção de sistemas dinâmicos, cada um representando um modo do sistema; e um autômato ou sistema baseado em regras responsável pelo chaveamento entre os sistemas dinâmicos.

- ***Sistemas Dinâmicos***: cada um representa, a seu tempo, o comportamento de tempo contínuo do sistema híbrido. Pode ser descrito por um conjunto de equações diferenciais não-lineares de uma dada dimensão, com parâmetros de controle.
- ***Componente Discreto:*** é representado pelo autômato ou sistema baseado em regras que chaveia para o próximo modo do sistema com base nas regras de transição e no modo atual do sistema.

Ainda segundo GUDWIN e VON ZUBEN (1998), os sistemas híbridos de interesse para a área de inteligência computacional são aqueles caracterizados pela agregação (combinação, fusão e transformação) de sub-sistemas previamente dotados de uma identidade individual e que apresentam características não-coincidentes (complementares, ortogonais) entre si. Esta agregação deve ser tal que o potencial do sistema híbrido seja maior que a simples soma dos potenciais isolados de cada sub-sistema constituinte.

Como apenas recentemente a comunidade científica passou a buscar uma formalização adequada para sistemas híbridos, justamente por perceber o seu potencial e a viabilidade de implementá-los, não se pode ainda anunciar a existência de uma teoria de sistemas híbridos. De acordo com RADKE (2002), o desenvolvimento e a aplicação de um sistema neural híbrido que utiliza equações determinísticas, oferecem algumas vantagens

sobre o sistema convencional de redes neurais. Por exemplo, os dados de saída são analisados mais facilmente de acordo com STUART et. al (1997), o conhecimento de um modelo físico estabelecido a priori, e sua combinação com redes neurais asseguram a interpretação física correta dos dados de saída. Também é necessária, uma quantidade menor de dados para o treinamento da rede e como conseqüência disto o tempo de treinamento é geralmente menor.

2.8 Conclusão

Este Capítulo 2 apresentou uma revisão bibliográfica sobre: matérias - primas fibrosas e não fibrosas, constituintes da madeira, processo Kraft, modelos determinísticos para digestor batelada e contínuo, otimização SQP e redes neurais.

Capítulo 3

Digestor Batelada

3.1 Introdução

Neste **Capítulo 3** apresenta o desenvolvimento do modelo determinístico (Fundamento Teórico) para digestor em batelada, utilizando a fibra de Eucalipto que é dominante no Brasil. Também é definido o conceito de Variáveis do Processo de Cozimento (*Variáveis associadas à madeira e Variáveis associadas à operação de cozimento).* O Diagrama de Blocos para Resolução do Modelo Determinístico também é apresentado.

Foram realizadas simulações variando a Temperatura e Tempo de Cozimento, Variando Relação Licor/ Madeira e Temperatura Inicial, Variando as Composições da Madeira dentre outras. Os resultados obtidos a partir das diversas simulações foram comparados com os encontrados na literatura.

Também são apresentados as simulações com os resultados e discussões para o Digestor Batelada, juntamente com os resultados obtidos com os dados coletados no Estágio realizado no Raiz (Instituto de Investigação Florestal e Papel), em Portugal.

3.2 Modelo Proposto para o Digestor Batelada

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 batelada (Batch) e polpa de ***Eucaliptus***. 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***), (POLOWSKI, 2004).

A fim de se comparar os constituintes da madeira que eram subdivididos em dois componentes com os resultados encontrados na literatura, o Modelo Proposto é acrescido de 4 equações diferenciais, equações para: Celulose Total, Hemicelulose Total, Lignina Total e Carboidratos Totais. Pela definição carboidratos são as hemicelulose e as celulose totais.

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). Este método é usado para converter equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias pelo método de peso residual. As equações diferenciais ordinárias são resolvidas pelo Fortran usando o método Runge Kutta. O modelo apresenta duas equações diferenciais parciais de segunda ordem (concentração de álcali e sulfeto) e seis equações diferenciais ordinárias (constituintes da madeira).

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% para lignina tipo 1 e 75% para lignina tipo 2. Para a hemicelulose, a proporção é de 36 e 64% e para a celulose é de 17 e 83%. As equações dos constituintes da madeira obedecem à equação geral de SALTIN (1992).

Analisando a equação da concentração de álcali no líquido (3.1) 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.

$$\frac{\partial OH}{\partial t} = \frac{1}{X^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial OH}{\partial x}\right) + \frac{\rho}{0.1\varepsilon}\left[3.2\times10^{-3}\frac{dL}{dt} + 6.1\times10^{-3}\left(\frac{dH}{dt} + \frac{dC}{dt}\right) + 7.0\times10^{-3}\frac{dE}{dt}\right] \tag{3.1}$$

As equações para lignina1 e Lignina 2 (3.2 e 3.3) estão em função do álcali e do sulfeto.

$$\frac{dL_1}{dt} = k_{L1}e\left(\frac{E_{L1}}{RT}\right)[OH]^a[HS]^b L_1 \tag{3.2}$$

$$\frac{dL_2}{dt} = k_{L2}e\left(\frac{E_{L2}}{RT}\right)[OH]^a[HS]^b L_2 \tag{3.3}$$

Contudo, as equações para hemicelulose tipo 1 e hemicelulose tipo 2 (3.4 e 3.5) e para as equações de celulose tipo 1 e celulose tipo 2 (3.6 e 3.7) estão em função do álcali, pois consideram o hidrogeno sulfeto [HS^-] constante.

$$\frac{dH_1}{dt} = k_{H1}e\left(\frac{E_{H1}}{RT}\right)[OH]^a H_1 \tag{3.4}$$

$$\frac{dH_2}{dt} = k_{H2}e\left(\frac{E_{H2}}{RT}\right)[OH]^a H_2 \tag{3.5}$$

$$\frac{dC_1}{dt} = k_{C1}e\left(\frac{E_{C1}}{RT}\right)[OH]^a C_1 \tag{3.6}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_{C2}e\left(\frac{E_{C2}}{RT}\right)[OH]^a C_2 \tag{3.7}$$

A partir da análise das equações de celulose, lignina e hemicelulose, foi observado que a equação 3.8 para a sulfidez está diretamente relacionada com o teor de lignina. 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.

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{1}{X^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial HS}{\partial x}\right) \tag{3.8}$$

A equação 3.9 apresenta a concentração de íons sulfeto em função do novo termo adicionado, ou seja, é acrescida da quantidade de lignina consumida pelo tempo. A equação 3.10 é a forma original encontrada no artigo.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{X^2}\left(\frac{\partial D}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial x} + D\frac{\partial S^2}{\partial x^2}\right) + \frac{\rho}{0.1\varepsilon}\left(3.2\times10^{-3}\frac{dL}{dt}\right) \tag{3.9}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{X^2}\frac{\partial}{\partial x}(D\frac{\partial S}{\partial x}) \tag{3.10}$$

3.2.1 Equações do Modelo

- **Equações Lignina Total**

$$\frac{dL}{dt} = \frac{dL_1}{dt} + \frac{dL_2}{dt} \tag{3.11}$$

- **Equações Hemicelulose Total**

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH_1}{dt} + \frac{dH_2}{dt} \tag{3.12}$$

- **Equações Celulose Total**

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC_1}{dt} + \frac{dC_2}{dt} \tag{3.13}$$

- **Equações Extrativos:**

$$\frac{dE}{dt} = -0.6E \tag{3.14}$$

- **Difusividade:**

$$D = 60\times10^{-4}\sqrt{T}e\left(\frac{-223\times10^{3}}{RT}\right)\times\left(1{,}24\times10^{-2} - 1{,}12\times10^{-4}\times\left[L+H+C+E\right]\right) \tag{3.15}$$

- **Condições de Contorno:**

$$\frac{\partial OH}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial HS}{\partial x} = 0 \qquad x = 0 \tag{3.16}$$

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{D}{X^2}\frac{\varepsilon}{\rho\left(l_w - \varepsilon/\rho\right)}\left(\frac{\partial OH}{\partial x}\right) \qquad x = 1 \tag{3.17}$$

$$\frac{\partial HS}{\partial t} = \frac{D}{X^2}\frac{\varepsilon}{\rho\left(l_w - \varepsilon/\rho\right)}\left(\frac{\partial HS}{\partial x}\right) \qquad x = 1 \tag{3.18}$$

- **Equação de Carboidrato Total**

$$\frac{dCT}{dt} = \left[\left(\frac{dC}{dt}\right) + \left(\frac{dH}{dt}\right)\right] \tag{3.19}$$

3.3 Diagrama de Bloco para Resolução do Modelo Desenvolvido

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do modelo desenvolvido para o digestor batelada e polpa de eucalipto considerando a difusão nos poros da madeira. O software 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^3); poro- Porosidade (adimensional); VLW- Relação de licor/madeira (L/kg); Tfo- Temperatura inicial (ºC); Tfinal- Tempo cozimento final (min); tamostra- Tempo amostragem (min); tcozimento- Tempo cozimento (min).

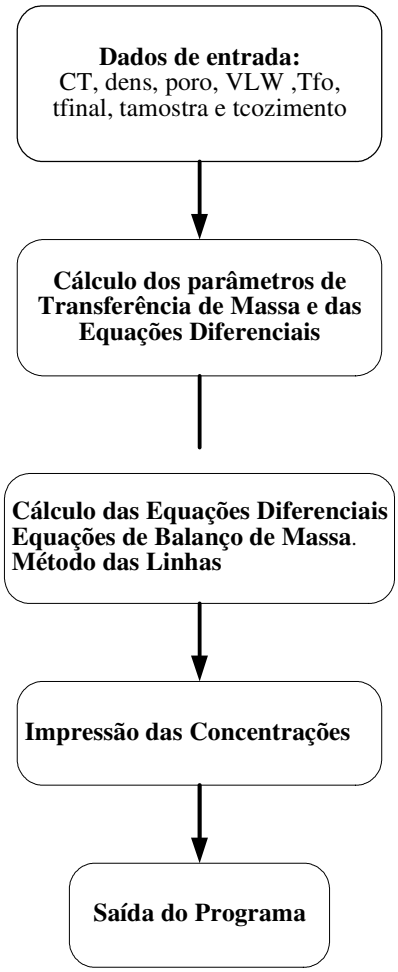


Figura 3.1: Fluxograma do Modelo Determinístico

3.4 Resultados do Modelo Determinístico para o Digestor Batelada

Os estudos de caracterização de qualidade da madeira para produção de polpa celulósica envolvem a constituição química da madeira, suas características estruturais anatômicas e também, de grande importância, as características tecnológicas da transformação da madeira em polpa celulósica.

Neste estudo do comportamento dinâmico do digestor batelada, primeiramente foi estipulada às composições para madeira de Eucalipto a serem utilizadas. Os Constituintes

da Madeira utilizados no Modelo são apresentados pela Figura 3.2 e pela Tabela 3.1. Estas composições são baseadas no trabalho de POLOWSKI (2004).

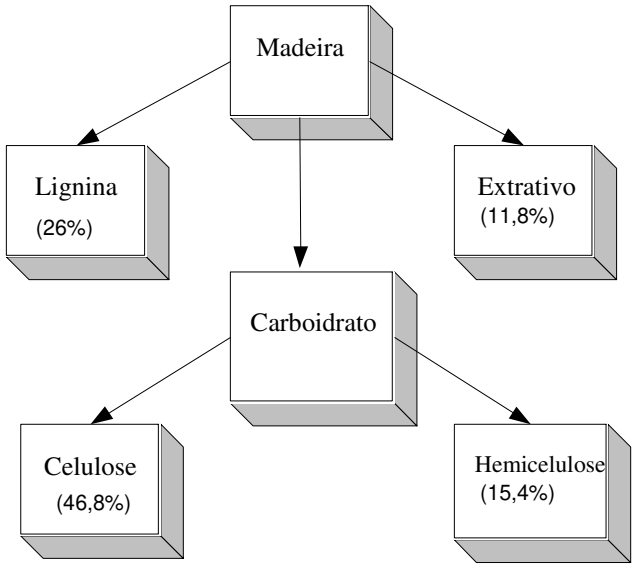


Figura 3.2: Esquema das Composições da Madeira

Tabela 3.1: Composição da Madeira

Componentes	**% em madeira seca**
Lignina	26,0
Hemicelulose	15,4
Celulose	46,8
Extrativos	11,8

Pela Tabela 3.1 acima, é observado que a somatória das composições da madeira devem ser iguais a 100%, pois a madeira é constituída por lignina, carboidratos (celulose e hemicelulose) e extrativos. Neste caso os extrativos não são consumidos instantaneamente, OLM e TISTAD (1979).

Outro fator importante para a resolução do modelo é que se assumem 3 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% para lignina tipo 1 e 75% para lignina tipo 2. Para a hemicelulose, a proporção é de 36 e 64% e para a celulose é de 17 e 83%.

Foram realizadas algumas simulações com o objetivo de estudar a influência das variáveis de processo no comportamento dinâmico do digestor batelada e contínuo, esses

resultados serão expressos em forma de gráficos e serão comentados a seguir. Podemos dizer que num Digestor contínuo é constituído de vários digestores batelada. Para as simulações, os valores das variáveis de entrada são apresentados pela Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Variáveis de Entrada do Digestor na Literatura

Espessura (CT)	3 mm => 0,003 m
Densidade da madeira (dens)	600 kg/m^3 => 0,60 kg/dm^3
Porosidade da madeira (poro)	0,59
Concentração Álcali efetivo (CAleitura)	31,0 g/L de Na_2O
Concentração Sulfidez (CSleitura)	26%
Relação Licor/Madeira (VLW)	4,0L/kg
Temperatura (Tfo)	(80+T)^{0}C para 0 < t < 90 min 170 ^{0}C para t > 90 min

3.4.1 Temperatura e Tempo de Cozimento

Segundo D'ALMEIDA (1988), o tempo e a temperatura são variáveis que estão relacionadas entre si, são inversamente manipuladas, ou seja, se a temperatura for aumentada o tempo de cozimento deve ser diminuído para que se tenha um mesmo resultado, para uma mesma temperatura de alimentação.

Pode-se afirmar que longos tempos de cozimento, com temperaturas relativamente reduzidas são utilizadas na preparação de polpas finas, destinadas a posterior branqueamento. Temperaturas mais elevadas, com tempos de cozimento proporcionalmente mais curtos, são empregadas para polpas médias. Logo, cada instalação obedece a seu próprio critério quanto à relação tempo-temperatura-pressão de cozimento, que depende das características desejadas da polpa (Apostila Tecnologia de Celulose – Processo Produtivo-CETCEP, 2002). Para as futuras simulações, deseja-se avaliar a relação da temperatura com o tempo de cozimento da polpa.

3.4.1.1 Diferentes Temperaturas Iniciais para um Tempo de Cozimento Constante

De acordo com a Tabela 3.2, a temperatura está em função do tempo de cozimento e pode ser observada pelas duas condições: (80+T)°C para 0< t <90min e 170°C para

t>90min, ou seja, a temperatura inicial mínima para o início do cozimento é de 80°C e a mesma será sempre acrescida de um certo tempo para o intervalo entre 0 e 90 min. Caso o tempo de cozimento seja maior que 90min a temperatura máxima dentro do digestor batelada será de 170°C.

Exemplo: para Tfo = 60°C e tempo de cozimento de 110min a temperatura máxima dentro do digestor é de 170°C; caso a Tfo = 80°C o tempo de cozimento será de 90min, para não ultrapassar a temperatura de 170°C. Vários estudos na literatura afirmam que a temperatura máxima para o cozimento não deve ultrapassar 170°C, pois acima desta ocorrerá degradação da polpa celulósica.

Para esta simulação, também serão utilizados os dados de entrada da Tabela 5.1 e da Tabela 5.2. A proporção para lignina tipo 1 será 25% e para lignina tipo 2 e 75%, para a hemicelulose a proporção é de 36 e 64% e para a celulose é de 17 e 83%.

As proporções dos componentes da madeira seguem a seguinte seqüência:

- Lignina Tipo 1 e Tipo 2

  L1 = 0,25 x 0,26 x 100 L2 = 0,75 x 0,26 x 100

- Lignina Total

  L = L1 + L2

- Hemicelulose Tipo 1 e Tipo 2

  H1 = 0,36 x 0,154 x 100 H2 = 0,84 x 0,154 x 100

- Hemicelulose Total

  H = H1 + H2

- Celulose Tipo 1 e tipo 2

  C1 = 0,17 x 0,468 x 100 C2 = 0,83 x 0,468 x 100

- Celulose Total

  C = C1+ C2

- Extrativos E = 0,118 x 100

- Carboidrato Total CT = [(C1+C2) +(H1+H2)]

Nesta primeira etapa, o tempo de cozimento será mantido constante em 90 min e a temperatura inicial vai variar segundo a Tabela 3.3. No software desenvolvido, a temperatura é transformada de ^{0}C para K, unidade utilizada nas equações de balanço de massa.

Tabela 3.3: Dados de Entrada para Diferentes Tfo

Tfo (°C)	taquecimento(min)
40	90
80	90
120	90

A seguir serão apresentados os resultados obtidos com as simulações e suas discussões. Para a lignina, apresentaremos os gráficos para a Lignina Tipo 1 e Tipo 2, além da Lignina Total que é a somatória das duas ligninas. A partir dos gráficos das Figuras 3.3 e 3.4, a temperatura que melhor se ajustou ao modelo de acordo com os dados fornecidos por MIRAMS e NGUYEN (1994) foi à temperatura inicial de Tfo = 80°C, pois para essa temperatura o tempo de cozimento é de 90min e a temperatura máxima atingida dentro do digestor é igual a 170°C.

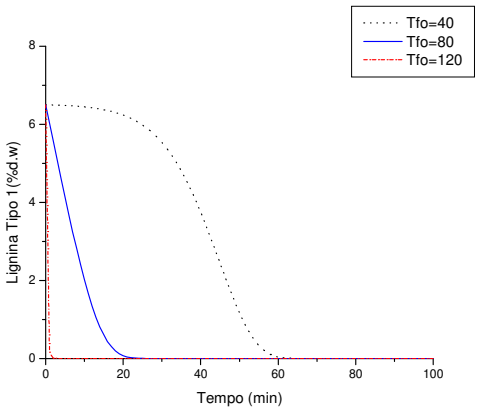


Figura 3.3: Lignina Tipo 1 x Tempo

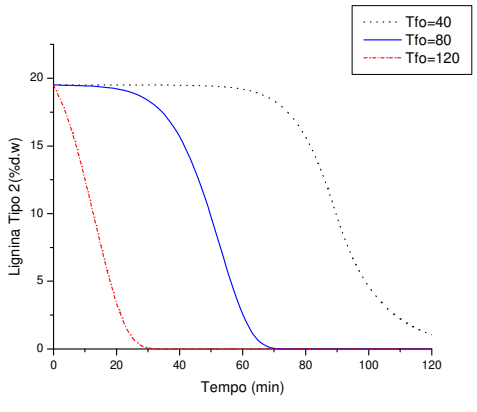


Figura 3.4: Lignina Tipo 2 x Tempo

Parece que uma temperatura de cozimento elevada, isto é, 170ºC, degradaria a lignina residual de maneira a serem criados mais grupos hidroxila fenólicos livres, ao passo que uma temperatura de cozimento reduzida, ou seja, 145ºC, preservaria a estrutura da lignina residual até certo ponto, devido a seu menor número de grupos hidroxila fenólicos e o aumento do grupo guaiacila (TRAN, 2002).

A temperatura inicial de Tfo = 40°C que apresenta um tempo de cozimento é de 90min possui a temperatura máxima atingida dentro do digestor é igual a 130°C; e a temperatura inicial de Tfo = 120°C apresenta temperatura máxima dentro do digestor igual a 210°C, o que tornaria o processo inviável em virtude da alta temperatura ocasionando alta degradação de carboidratos.

A Figura 3.5 apresenta o comportamento da lignina removida durante o processo de cozimento Kraft baseada no trabalho de McDONOUGH (1998).

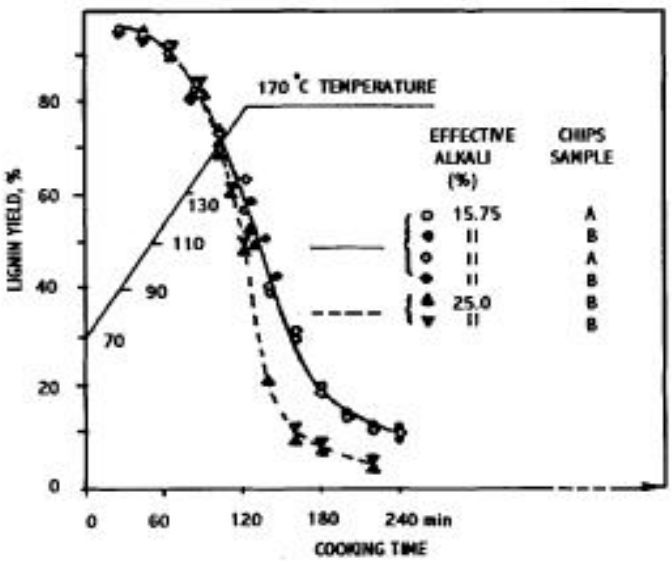


Figura 3.5: Lignina Removida Durante Cozimento Kraft
(McDONOUGH, 1998)

Observa-se que os gráficos das Figuras 3.3 e 3.4 apresentam comportamento qualitativo semelhante ao encontrado na literatura.

A Figura 3.6 a seguir, apresenta a Lignina Total que é a somatória das duas ligninas (Tipo 1 e 2) para as diversas temperaturas iniciais no tempo de cozimento de 90min.

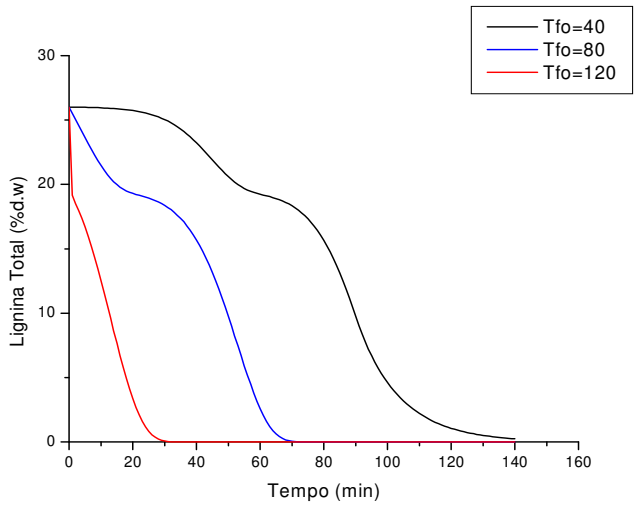


Figura 3.6: Lignina Total x Tempo

Neste gráfico, observa-se com mais clareza as 3 fases distintas da reação (Inicial, Principal e Residual) para as temperaturas iniciais iguais a 40°C e para 80°C. Na fase inicial a deslignificação ocorre numa temperatura inferior a 140°C e somente 20 a 25% da lignina é dissolvida. Na fase principal (bulk), a taxa de deslignificação decresce drasticamente a temperaturas acima de 140°C e 70 a 80% da lignina é dissolvida. Esta fase depende dos íons OH^- e HS^-, além da temperatura. Na fase residual, a deslignificação continua até 90% da lignina a ser dissolvida, sendo essa fase a mais lenta (TUNC, 2003).

A Figura 3.7 apresenta a Hemicelulose Total que é a somatória das duas hemiceluloses (Tipo 1 e Tipo 2).

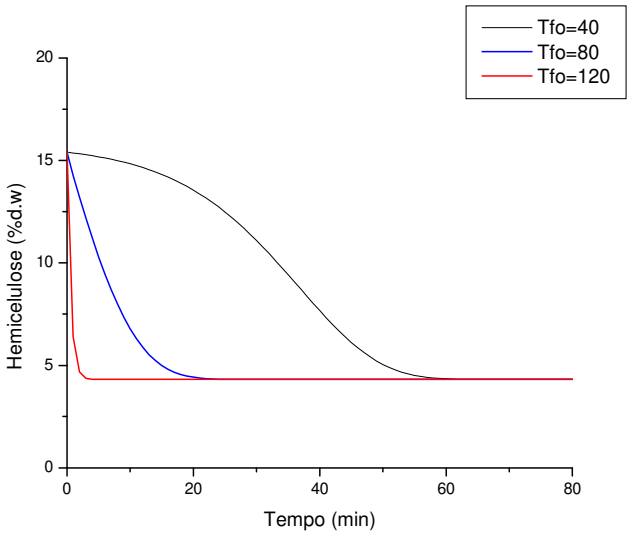


Figura 3.7: Hemicelulose Total x Tempo

O que foi observado com a modelagem das hemiceluloses é que as mesmas são consumidas ao longo do tempo e que para uma temperatura mais alta o consumo é mais acentuado, sendo caracterizado por uma queda acentuada da curva. Sabe-se que a reatividade das hemiceluloses é maior que a da celulose devido a diferenças químicas (grupos funcionais e seus monômeros) e físicas (cadeias ramificadas) destes componentes.

A Figura 3.8 apresenta o comportamento da dissolução da hemicelulose ao longo do tempo. Pode-se dizer que o comportamento qualitativo apresentado pela Figura 3.7 é o mesmo encontrado na literatura (Figura 3.8).

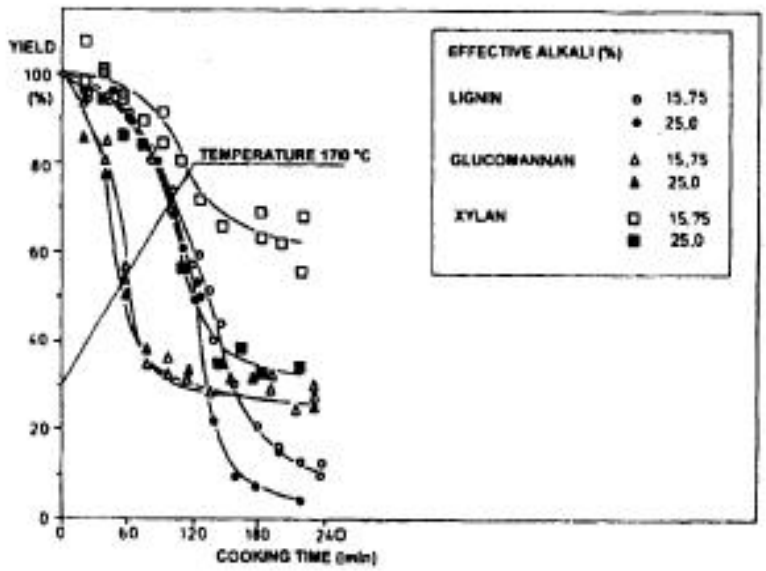


Figura 3.8: Glucomannan and Xylan no Processo Kraft (AURELL e HARTLER, 1965)

A Figura 3.9 apresenta o consumo de celulose total ao longo do tempo. Pelas curvas, podemos ver que existem 3 fases distintas da deslignificação (inicial, principal, residual). Na Tfo = 40°C, podemos observar com mais nitidez essas fases, sendo que até o tempo de 20min seria a fase inicial, de 20 a 60min na fase principal e acima desta fase residual.

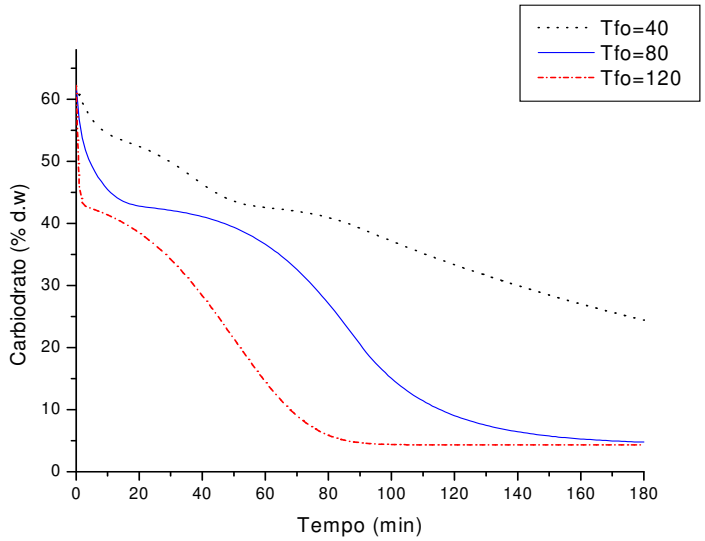


Figura 3.9: Celulose Total x Tempo

A Figura 3.10 acima apresenta a consumo de carboidratos ao longo do tempo de cozimento. Observa-se que a curva para Tfo = 40°C decai mais lentamente que para as demais. Já a curva para Tfo = 120°C possui uma queda acentuada ao longo do tempo, ou seja, o consumo de carboidratos é mais rápido. Também pelas curvas observam-se as 3 fases da deslignificação. Com o aumento da Temperatura de cozimento a mesma afeta a decomposição de lignina menos do que a decomposição de carboidratos, e isto, portanto, resulta numa decomposição mais extensa da celulose, isto é, uma viscosidade mais baixa e menor rendimento da celulose (GUSTAVSSON et al, 2007). De acordo com os dados de entrada a temperatura que melhor se ajustou ao modelo é a de 80°C com tempo de 90min, pois atinge temperatura máxima de 170°C.

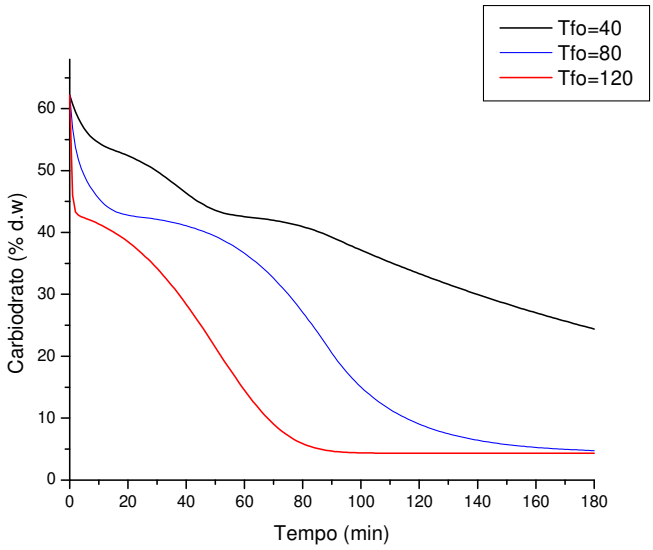


Figura 3.10: Carboidratos x Tempo

A Figura 3.11 apresenta a concentração de carboidratos versus a lignina total e a Figura 3.12 apresenta a o comportamento entre carboidrato e lignina total. A Figura 3.11 apresenta a concentração de carboidratos versus a lignina total na temperatura de Tfo = 80°C e tempo de cozimento de 90min. A partir do gráfico observa-se as 3 diferentes fases (inicial, principal e residual), no qual ocorrem as reações. A fase inicial dura até que concentração de lignina caia para 18%. A fase principal continua até a concentração de lignina caia para 3% e a partir de 3% começa a fase residual. A Figura 3.12 apresenta a o

comportamento entre carboidrato e lignina total encontrados para polpação Kraft, TUNC, (2003).

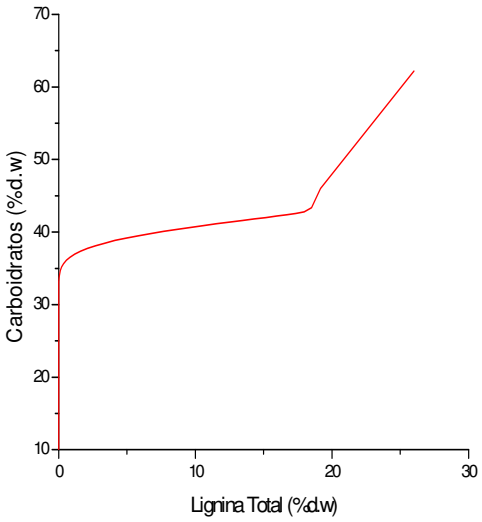


Figura 3.11: Carboidratos x Lignina

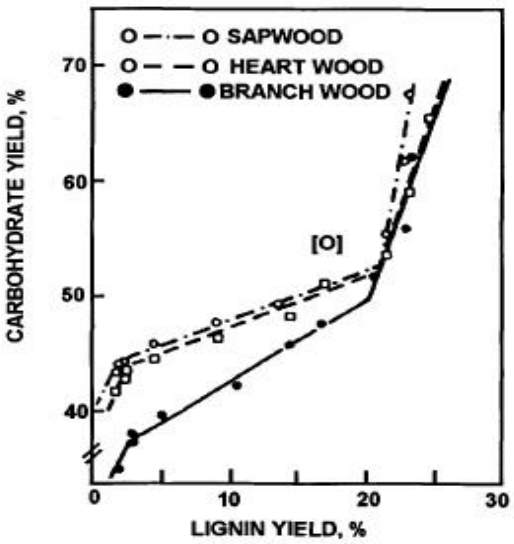


Figura 3.12: Rendimento de carboidrato versus lignina para Madeira de Pinus (VIRKOLA, 1983; TUNC, 2003)

A Figura 3.11 apresenta comportamento qualitativo semelhante ao encontrado na literatura, como visualizado pela Figura 3.12, validando o modelo.

3.5 Análise dos Dados da Literatura e Dados Industriais

3.5.1 Diferentes valores para Relação Licor/ Madeira e Temperatura Inicial

A temperatura máxima dentro do digestor batelada para os dados de literatura é 170°C e para a indústria é de 172°C, isso é observado na Tabela 3.4. Nesta simulação serão apresentados somente os gráficos dos carboidratos (que é a somatória da celulose e

hemicelulose) e da lignina total pelo tempo de cozimento. Os demais parâmetros como: porosidade, densidade, Concentração Álcali Efetivo, Concentração Sulfidez e espessura obedecerão aos valores fornecidos pela Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Dados Industriais e Dados da Literatura

	Literatura	**Industrial 1 Caso 1**
Tfo (°C)	80°C	82°C
Relação Licor/Madeira (VLW)	4,0 L/kg	3,8 L/kg
Tcozimento	90 min	90 min

A título de curiosidade, a Tabela 3.5 apresenta alguns dados da relação licor/madeira (que é uma variável associada com a operação de cozimento) encontrado na literatura. Observa-se que não há variação significativa dos mesmos, são praticamente constantes. Na prática industrial, esta razão é empregada normalmente de 3:1 a 4:1 (PHILIPP, 1988). 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 4,0L/kg de madeira seca.

Tabela 3.5: Dados da Relação Licor/Madeira Encontrados na Literatura

Autores	**Relação Licor/ Madeira**
JIMÉNEZ et al. (1989)	4:1 L/kg
VANCHINATHAN et al. (1995)	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

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. Outro ponto positivo ao se utilizar uma baixa relação licor/madeira, resulta em uma menor necessidade de evaporação do licor negro, com economia de vapor, e em uma redução da eficiência da caustificação devido ao aumento da concentração do licor branco

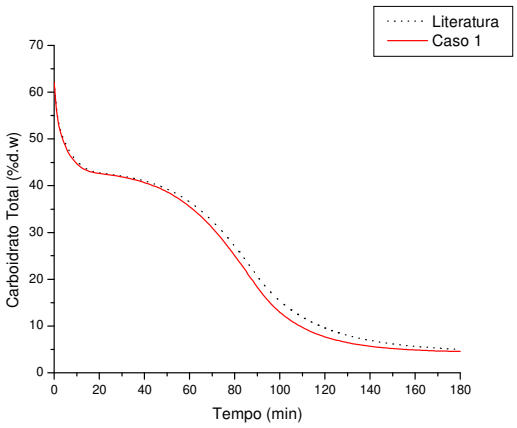


Figura 3.13: Carboidrato Total x Tempo

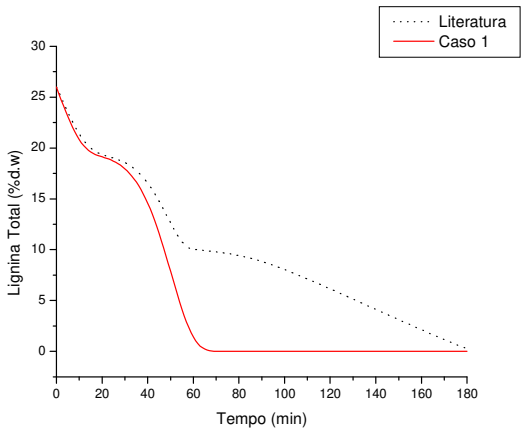


Figura 3.14: Lignina Total x Tempo

Na Figura 3.13, para o carboidrato total observa-se que tanto para dados da literatura como industriais, ocorre o consumo dos carboidratos ao longo do tempo e os mesmos apresentam um comportamento qualitativo semelhante. Também é possível notar as 3 fases da reação (inicial, principal e residual), até o tempo de 20min temos a fase inicial, entre 20 e 90min a fase principal e por fim a fase residual onde ocorre o completo esgotamento do consumo de carboidrato.

Na Figura 3.14, o consumo de lignina total com dados da literatura apresenta um consumo menos acentuado que o industrial. No caso industrial a lignina total apresenta completo esgotamento no tempo de 70min e depois permanece constante. Já para os dados da literatura a fase residual se estende até o tempo de 180min. Para uma temperatura mais elevada (Caso 1), tem-se o completo esgotamento da lignina total num tempo mais curto com uma relação licor/madeira menor.

3.5.2 Diferentes Composições da Madeira

A partir dos dados apresentados na Tabela 3.6 e de acordo com os dados fornecidos por uma das empresas (caso 1 e caso 2), serão apresentados os resultados da simulação que irão mostrar como as alterações dos constituintes da madeira afetam os dados de saída do digestor.

Tabela 3.6: Diferentes Composições para a Madeira

Componentes	**Literatura (% em madeira seca)**	**Industria 1 (% em madeira seca) Caso 1**	**Industria 2 (% em madeira seca) Caso 2**
Lignina	26,0	22,66	23,43
Hemicelulose	15,4	24,58	22,99
Celulose	46,8	50,0	50,0
Extrativos	11,8	2,76	3,58

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.

As proporções dos componentes da madeira seguem a seguinte seqüência:

- Lignina Tipo 1 e Tipo 2

  L1 = 0,25 x 0,26 x 100 — L2 = 0,75 x 0,26 x 100

  L1 caso1 = 0,25 x 0,2266 x 100 — L2 caso1= 0,75 x 0,2266 x 100

  L1 caso2 = 0,25 x 0,2343 x 100 — L2 caso 2 = 0,75x 0,2343 x 100

- Lignina Total

  L = L1 + L2

- Hemicelulose Tipo 1 e Tipo 2

  H1 = 0,36 x 0,154 x 100 — H2 = 0,84 x 0,154 x 100

  H1 caso1 = 0,36 x 0,2458 x 100 — H2 caso1= 0,84 x 0,2458x 100

  H1 caso2 = 0,36 x 0,2299 x 100 — H2 caso 2 = 0,84 x 0,2299x 100

- Hemicelulose Total

  H = H1 + H2

- Celulose Tipo 1 e tipo 2

  C1 = 0,17 x 0,468 x 100 C2 = 0,83 x 0,468 x 100

  C1 caso1 = 0,17 x 0,50 x 100 C2 caso1= 0,83 x 0,50 x 100

  C1 caso2 = 0,17 x 0,50 x 100 C2 caso 2 = 0,83 x 0,50 x 100

- Celulose Total

  C = C1+ C2

- Extrativos

E = 0,118 x 100 E caso 1 = 0,0276 x 100 E caso 2 = 0,0358 x 100

- Carboidrato Total

CT = [(C1+C2) +(H1+H2)]

Os demais dados de entrada para a simulação obedecem aos valores da Tabela 3.7, a seguir.

Tabela 3.7: Dados de Entrada para Simulação

Densidade	0,6 kg/dm^3	**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_2O de AE
Tfo	80^{0}C	**Concentração Sulfeto leitura**	26%

Os gráficos serão apresentados somente para carboidrato total, celulose total, lignina total e hemicelulose total. Para as Figuras 3.15 e 3.16, as curvas para os dados industriais se sobrepuseram isso pode ser observado também pelos dados da Tabela 3.6, pois os valores dos constituintes estão muito próximos.

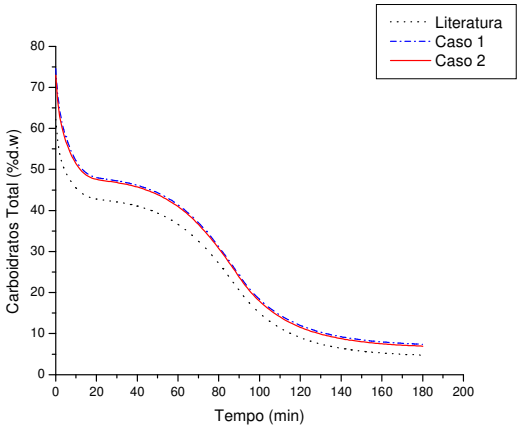


Figura 3.15: Carboidratos Total x Tempo

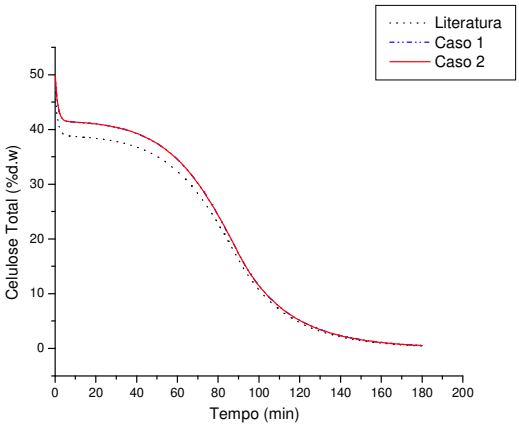


Figura 3.16: Celulose Total x Tempo

Na Figura 3.15 os dados da literatura e os industriais estão muito próximos e possuem comportamento qualitativo semelhante. Nas duas Figuras podem-se ver as 3 fases da reação de (inicial, principal e residual), tanto para os carboidratos como para a celulose. Na Figura 3.16, a partir do tempo de 70min o consumo da celulose para dados industriais e da literatura se iguala.

A Figura 3.17 para lignina total, o comportamento para os dados industriais e de literatura são semelhantes e ocorre completo consumo da mesma num tempo máximo de 70 min. O comportamento das curvas obtidas na Figura 3.17 é semelhante ao encontrado na tese de mestrado de AGUIAR (2000) e apresentado pela Figura 3.18. Nas duas Figuras pode-se ver as 3 fases da reação de deslignificação (inicial, principal e residual).

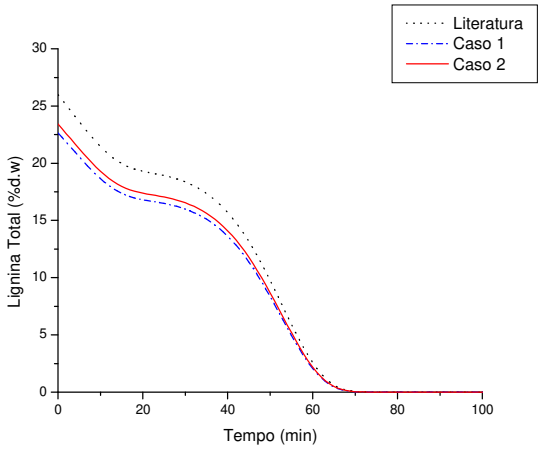


Figura 3.17: Lignina Total x Tempo

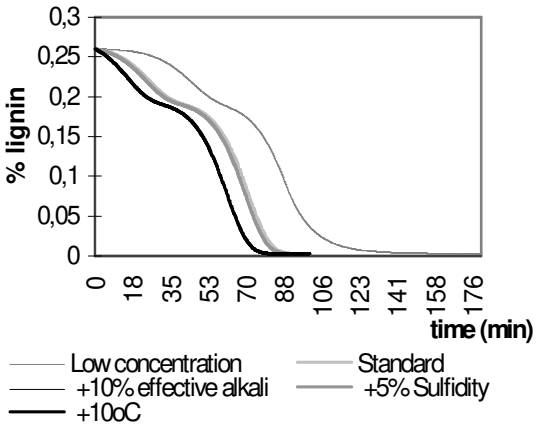


Figura 3.18: Lignina x Tempo (AGUIAR, 2000)

No artigo de CHRISTENSEN et. al (1983), podemos observar que as curvas hemicelulose (Figura 3.20) possuem semelhante comportamento qualitativo comparados com os obtidos através da simulação apresentada na Figura 3.19. Não há variação significativa nos dados industriais apresentados, pois os valores estão muito próximos. Os comportamentos das curvas apresentados pelos dados industriais de literatura são semelhantes. Logo, as simulações com os dados da empresa e os da literatura apresentaram comportamento qualitativo semelhante, validando o modelo.

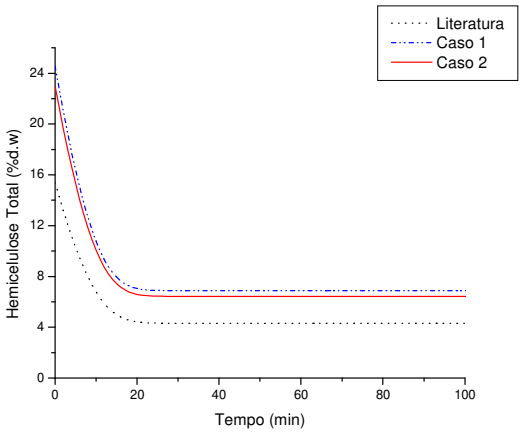


Figura 3.19: Hemicelulose Total x Tempo

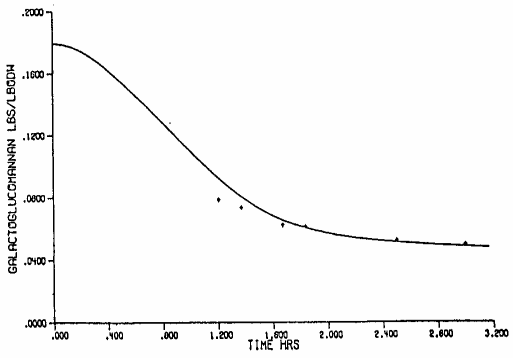


Figura 3.20: Hemicelulose x Tempo (CHRISTENSEN et. al, 1983)

3.6 Condições Operatórias do Digestor Batelada para Cozimentos Realizados no Raiz

Os cozimentos foram realizados em dois digestores laboratoriais descontínuos e iguais (MKA e MKB), Modelo 409 MII da M/K Systems, Inc., com 6,5L de capacidade cada. Estes digestores são equipados com bombas que permitem a circulação forçada de licor com um caudal (vazão) de 2,5 L/min. Possibilitam o pré-estabelecimento de um programa tempo/temperatura que no presente caso consistiu numa rampa de aquecimento

de 1ºC/min de 40ºC a 115ºC, com patamar de 30min a esta temperatura, nova rampa de aquecimento à mesma velocidade até atingir a temperatura de cozimento (variável) permanecendo a esta temperatura durante um tempo (variável) que em média demorou 90min.

Cada digestor continha um cesto cilíndrico metálico, com rede ao fundo, onde eram colocadas cerca de 650g (base seca) de cavacos com uma umidade previamente conhecida cerca de 15%. De imediato, adicionava-se o licor de cozimento numa quantidade correspondente a um hidromódulo de 4:1L/kg (cerca de 2,4L incluindo a água presente nos cavacos), iniciando-se assim a sua circulação e aquecimento ao fechamento do digestor.

A ***Caracterização do Licor Branco*** inclui a determinação das alcalinidades total, ativa e efetiva, bem como das concentrações individuais de cada reagente, índice sulfureto (Sulfidez) e a Atividade. O método comumente adotado é o "**TESTE ABC**" (SACN-N 2:88). Segundo esta, adiciona-se Cloreto de Bário a uma amostra diluída de licor para precipitar o Carbonato de Sódio, sendo a solução aferida de ácido (HCl ~0,5N) até o ponto de viragem do indicador, timolftaleína, correspondente a um valor de pH próximo de 9,3. O ácido consumido até este ponto corresponde à neutralização e é na neutralização do íon hidróxido, proveniente do Hidróxido de Sódio e de metade do Sulfeto de Sódio, portanto equivalente à alcalinidade efetiva (AE).

Em seguida, adiciona-se o formaldeído (previamente neutralizado com NaOH), que reage com o íon HS^-, libertando uma quantidade equivalente de OH^-. Continua-se a titulação com o mesmo ácido até a cor do indicador, fenolftaleína ficar rosa pálido (pH cerca de 8,6), correspondendo o volume de ácido gasto até este ponto à Alcalinidade Ativa (AA). Prossegue-se a titulação, agora com azul de bromofenol como indicador, até a solução apresentar cor azul-amarela (pH ~ 4), obtendo-se um volume total de titulante equivalente à alcalinidade total titulável (ATT). Nesta última adição, o ácido dissolve o carbonato de bário, formando-se, por reação, dióxido de carbono. Assim, a quantidade de carbonato de sódio presente no licor é equivalente à diferença entre os dois últimos volumes de titulante.

Ao término do cozimento, o licor negro era descarregado pela base do digestor e arrefecido (esfriado) por meio de um trocador de calor até a temperatura próxima de 40ºC.

Com isso, era recolhida uma amostra num frasco com tampa que se colocava num banho até a temperatura ambiente para possível caracterização do licor negro.

O cesto que continha os cavacos cozidos era introduzido num balde com água desmineralizada, á temperatura ambiente com o objetivo de se esfriar os cavacos cozidos e simultaneamente fazer a primeira lavagem, parando a reação de deslignificação.

Esses cavacos cozidos eram levados ao desintegrador (tipo turbina) em 20L de água durante 5 minutos. A suspensão de pasta resultante era descarregada para um saco de pano e em seguida era centrifugada durante 3 minutos, depois a mesma era lavada e crivada (crivo com abertura de 0,15mm). Após a passagem pelo crivo, a pasta era recolhida num tabuleiro com rede de 150*mesh* e novamente centrifugada, durante 5 minutos. Por fim, essa pasta era esfarelada manualmente e procedia-se à determinação da sua massa e umidade, com vista ao cálculo do rendimento do processo de cozimento.

No lavador crivador era recolhido parte dos incozidos retidos no crivo, para serem quantificados por secagem em estufa a 105ºC, durante á noite.

3.6.1 Fluxograma

A partir da reunião feita no Raiz decidiu-se optar por cozimento batelada e com um planejamento fatorial tipo 3^3 num total de 27 experiências. Os dados ainda foram acrescidos pela realização de mais 4 experiências para a validação do modelo, totalizando 31 cozimentos. Este planejamento corresponde a alterar 3 variáveis (Temperatura, Tempo de Cozimento e Carga Alcalina) a três níveis cada uma, o planejamento é apresentado na Figura 3.21.

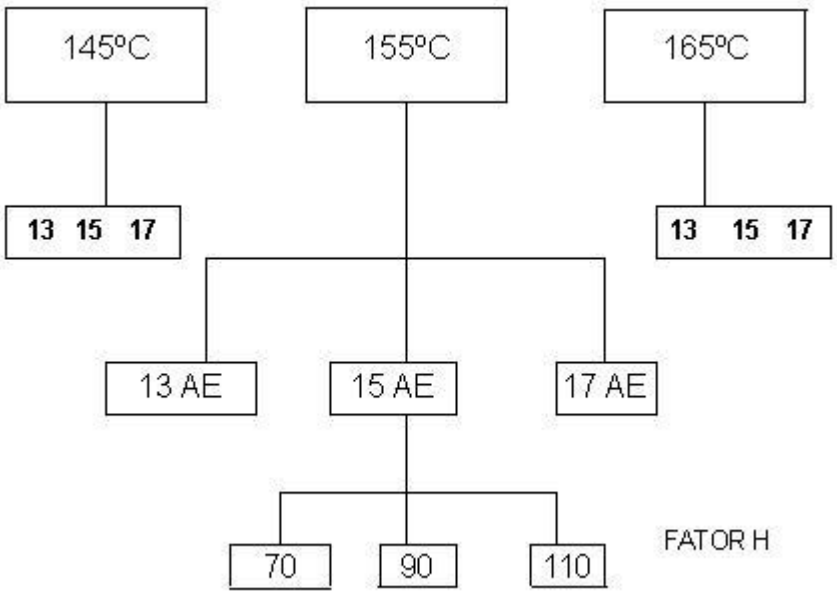


Figura 3.21: Fluxograma Cozimento Batelada

Para os cozimentos a Sulfidez (IS) e a Relação Licor Madeira ou Hidromódulo (LWR) serão mantidas constantes, ou seja, IS = 30% e LWR = 4:1L/kg. A quantidade de cavaco a ser utilizada será de 30kg. Os conceitos sobre as terminologias usadas estão no ANEXO A.

3.6.2 Rampa dos Perfis de Temperatura para o Digestor Batelada

As condições utilizadas foram às seguintes: temperatura inicial de 40^0C, Temperatura de Patamar variou de 145ºC, 155ºC e 165ºC, Rampa de Temperatura 1^0C/min. Para os 31 cozimentos bateladas a Figura 3.22 apresenta as rampas dos perfis de temperatura (145ºC, 155ºC e 165ºC). O detalhamento da coleta dos dados experimentais encontra-se no ANEXO B.

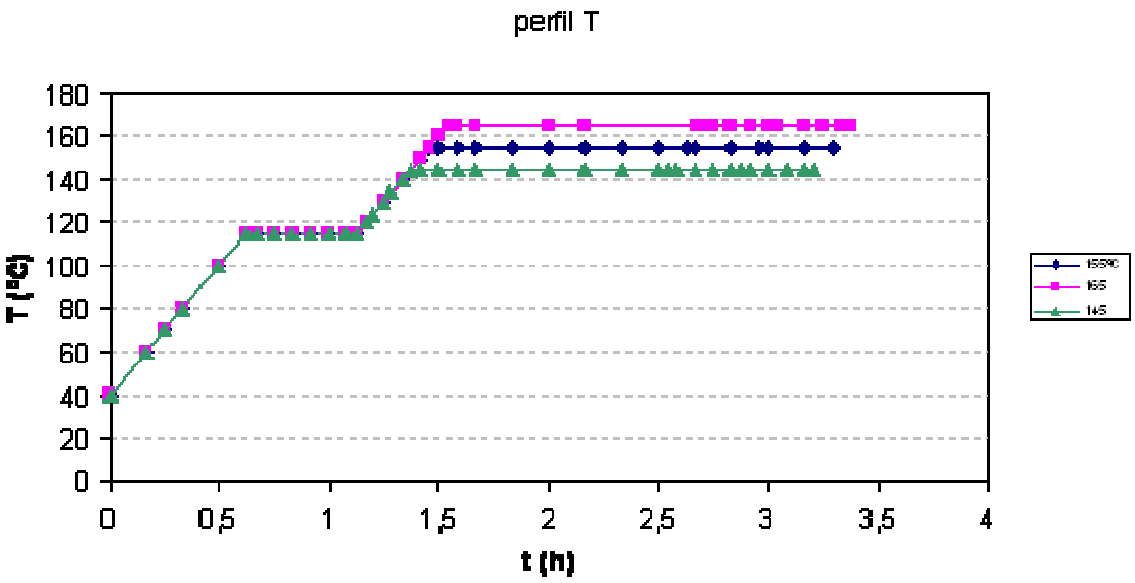


Figura 3.22: Comportamento da Rampa de Temperatura

3.6.3 Dados experimentais do Cozimento Batelada

Para a construção da Tabela 3.8 foram realizados 31 cozimentos Batelada Convencional. Cada amostra foi identificada pela letra **A** seguida de numeração correspondente a ordem de cozimento.

A temperatura variou em 145ºC, 155ºC e 165ºC, o tempo de cozimento variou em 70min, 90min e 110min, o Índice Sulfureto (Sulfidez) permaneceu constante em 30% e a LWR (Relação Licor Madeira) permaneceu em 4:1g/L.

Os cozimentos A25, A28, A29 e A30 são resultados para validação do modelo. O Fator H foi calculado pelas equações desenvolvidas a partir do primeiro modelo cinético desenvolvido segundo VROOM (1957).

Os resultados dos cozimentos obtidos foram inseridos no Programa Microcal Origin 6.0 para futuras visualizações do comportamento da Temperatura de cozimento ao longo do tempo; do Número Kappa por Fator H; Número Kappa por Álcali Efetivo finalmente Número Kappa pela temperatura. As definições para as terminologias estão no ANEXO A. Todas essas relações podem ser observadas pelos gráficos.

Para a realização dos cozimentos batelada foi calculada o Teor de Secura e a Umidade do Cavaco (madeira picada) para a separação das 31 amostras de cavaco num peso de 650g em base seca, ou seja, 764,7g em peso de madeira úmida.

Primeiramente foi calculada a umidade (U%), no qual

$$U(\%) = \frac{mH_2O}{mT} = \frac{mH_2O}{mH_2O + m_{madeira}} \quad (3.20)$$

Em seguida calculou-se o Teor de Secura por: $TS = \frac{mM}{mT}$ (3.21)

onde *mM* é a massa da madeira em gramas, *mT* é a massa Total (massa do cavaco +massa da água), mH_2O é a massa da água e $m_{madeira}$ é a massa do cavaco.

Para os cálculos pesou-se a massa da cesta (mc=151,87g), a massa da cesta acrescida de cavaco de *Eucalyptu globulus* (mcc=394,86g) e a massa da cesta acrescida de cavaco após a estufa por um período de 24horas (mcce = 354,97g). Em seguida pesamos a massa do cavaco úmido (mcu = 242,99g) e calculamos a massa de água desse cavaco, por: $mH_2O = 394,86 - 357,94 = 36,92g$

A Umidade foi calculada por: $U(\%) = \frac{36,92}{36,92 + 206,07} \times 100 = 0,1519 \times 100 = 15,19$

O Teor de Secura foi calculado por $TS = \frac{206,07}{242,99} = 0,8481$ Logo, a determinação da massa absolutamente seca de cavaco, ou seja, a massa que deve ser pesada para a realização dos cozimentos é dada por:

$m_{cavacoseca} = m_{TQ} \times (1 - U) = \frac{650}{1 - 0,1519} = 764,71g$ onde: m_{TQ} é a massa tal e qual, ou seja, a massa absolutamente seca e U é a umidade. A massa calculada de 764,7g é a massa que deve ser pesada e separada para 31 amostras.

Para se conhecer a eficácia de um cozimento é imprescindível à determinação do teor de lignina residual na pasta (grau de deslignificação) razão porque este parâmetro é amplamente usado para controle deste processo. A determinação do Número Kappa (IK) permite estimar rapidamente a quantidade de lignina total (LT, soma da lignina Klason com a lignina solúvel) numa pasta. Em geral verifica-se a relação aproximada embora esta proporcionalidade seja influenciada pela espécie de madeira e tipo de cozimento (CARVALHO, 1999):

Neste trabalho seguiu-se o procedimento descrito na Norma NP 3186/95. A Figura 3.23, apresenta a seqüência das etapas para determinação do Número Kappa a partir da celulose. A descrição das etapas referentes a determinação do Número Kappa para o digestor batelada estão no ANEXO B.

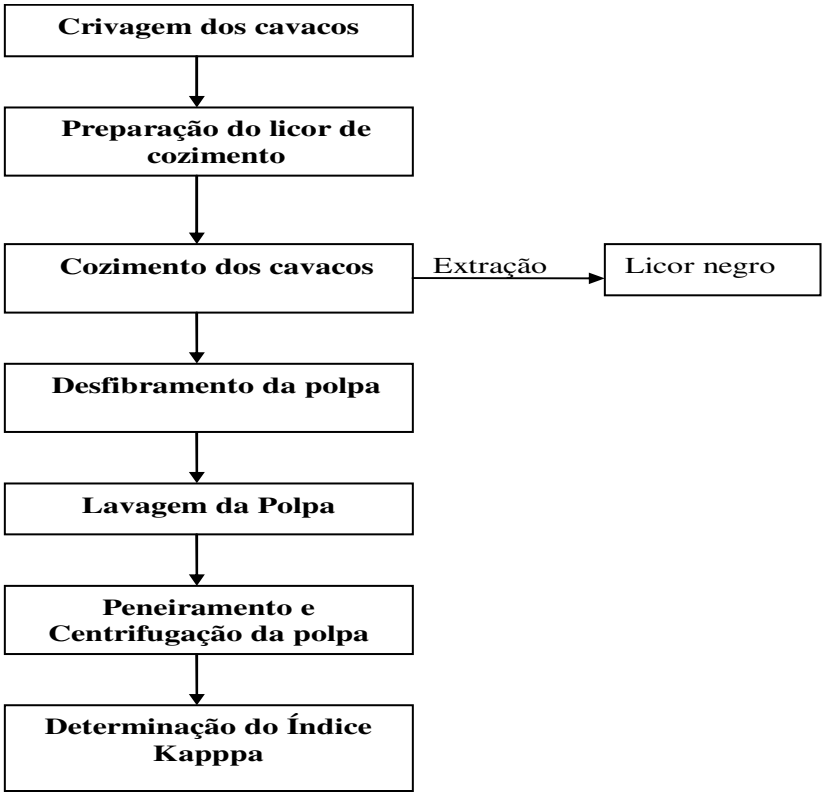


Figura 3.23: Seqüência para Determinação do Número Kappa

3.6.4 Tabela de Resultados dos Cozimentos Batelada Convencional

A Tabela 3.8 apresenta as condições operatórias utilizadas em todos os 31 cozimentos realizados como Índice Sulfureto (IS), Álcali Efetivo (AE), tempo (t), Temperatura (T), Fator H, bem como os resultados do Número Kappa (IK) e Rendimento da Pasta.

Tabela 3.8: Resultados Obtidos com os Cozimentos Batelada Convencional

RefªU	T (ºC)	AE (%)	t (min)	IS (%)	IK	IK *	Fator H	REND PASTA
A10	145	13,0	70	30,0	48,0		134,20	35,30
A26	145	13,0	90	30,0	36,35		169,15	47,16
A11	145	13,0	110	30,0	32,3		204,07	50,35
A8	145	15,0	70	30,0	30,4		134,20	53,60
A1	145	15,0	90	30,0	28,3		169,15	49,83
A9	145	15,0	110	30,0	20,0		204,07	56,63
A22	145	17,0	70	30,0	30,6		134,20	53,54
A24	145	17,0	90	30,0	22,0		169,15	54,66
A23	145	17,0	110	30,0	17,9		204,07	55,00
A19	155	13,0	70	30,0	18,6	17,7	328,06	54,46
A21	155	13,0	90	30,0	16,8	16,7	414,03	55,14
A20	155	13,0	110	30,0	14,0	15,9	500,02	55,76
A4	155	15,0	70	30,0	16,2	15,6	328,06	54,97
A2	155	15,0	90	30,0	14,6	14,7	414,03	56,64
A5	155	15,0	110	30,0	12,4	14,0	500,02	54,31
A12	155	17,0	70	30,0	13,8	13,9	328,06	54,10
A33	155	17,0	90	30,0	12,4	13,2	414,03	
A13	155	17,0	110	30,0	10,6	12,5	500,02	53,83
A14	165	13,0	70	30,0	13,3	14,1	772,62	54,74
A27	165	13,0	90	30,0	12,4	13,1	975,73	54,15
A15	165	13,0	110	30,0	12,7	12,3	1178,83	54,58
A6	165	15,0	70	30,0	11,7	12,4	772,62	53,84
A3	165	15,0	90	30,0	11,0	11,5	975,73	53,85
A7	165	15,0	110	30,0	10,5	10,8	1178,83	53,89
A16	165	17,0	70	30,0	9,8	11,1	772,62	51,90
A18	165	17,0	90	30,0	9,3	10,4	975,73	50,94
A17	165	17,0	110	30,0	8,9	9,7	1178,83	50,98
A25	155	13,0	90	30,0	16,3	16,7	414,03	55,61
A28	160	14,0	90	30,0	12,7	13,9		56,05
A29	150	16,0	90	30,0	16,6	15,4		56,11
A30	155	15,0	90	30,0	13,6	14,7	414,03	56,12

3.6.4.1 Resultados Relacionando o IK pelo AE em Diferentes Tempos de Cozimento

O efeito da carga alcalina efetiva no IK pode ser observado pelas Figuras 3.24, 3.25 e 3.26, onde cada curva corresponde a uma determinada temperatura sendo o tempo varia em 70min, 90min e 110min.

Na Figura 3.24 temos a relação entre o IK com o álcali efetivo para as temperaturas de cozimento de 145ºC, 155ºC e 165ºC num tempo constante de 70 minutos. O Índice Sulfureto (Sulfidez) permaneceu constante em 30%, LWR (Relação Licor Madeira) permaneceu em 4:1 L/kg e a Alcalinidade Total Titulável (ATT) foi mantida em 90%.

Nas Figuras 3.24 e 3.25 também temos essa mesma relação de IK com álcali efetivo só que para tempo de 90 minutos e 110 minutos respectivamente.

Na Figura 3.24, para a temperatura de 145ºC e tempo de 70min concluímos que a polpa está pouco cozida e teve muitos incozidos, pois a curva apresenta um alto valor do Número Kappa (IK= 48). Para fibra curta de celulose de *Eucalyptus globulus* esse valor é muito alto, normalmente o IK gera em torno de 14 a 16.

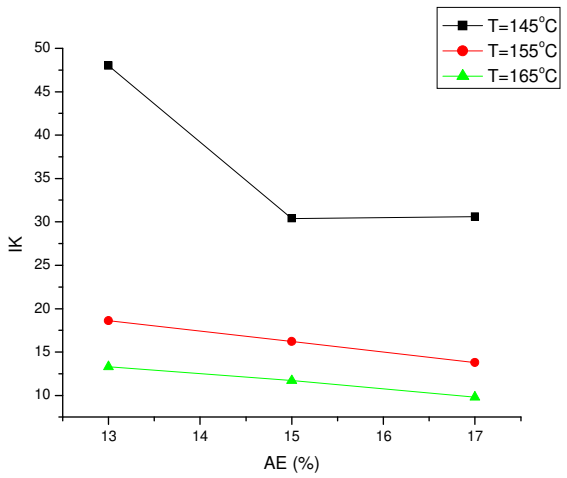


Figura 3.24: Relação entre IK e AE no tempo de 70min

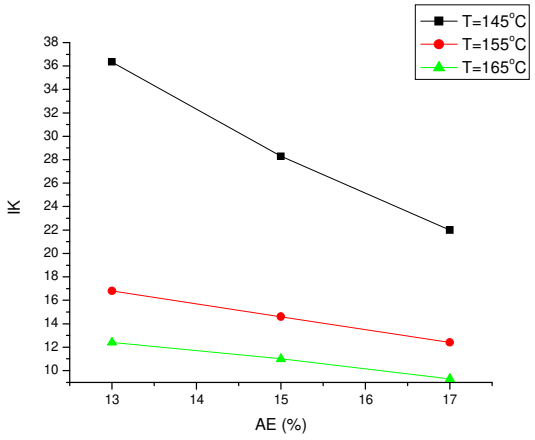


Figura 3.25: Relação entre IK e AE no tempo de 90min

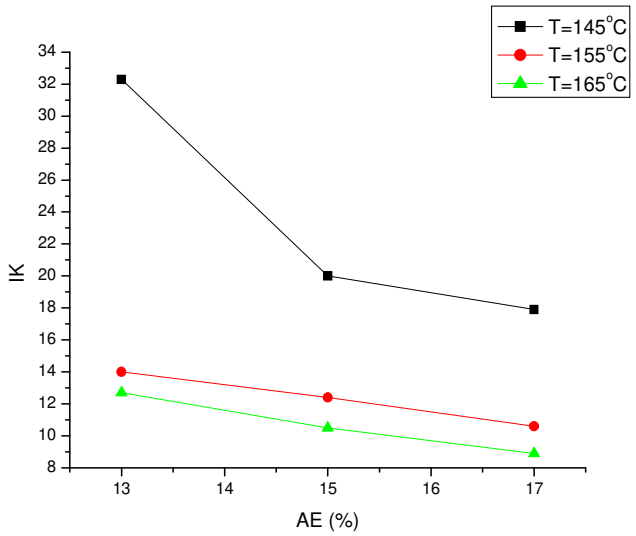


Figura 3.26: Relação entre IK e AE no tempo de 110 min

A partir das Figuras 3.24, 3.25 e 3.26, podemos dizer que para o mesmo tempo de cozimento, o aumento da carga alcalina efetiva, qualquer que seja o valor da temperatura de cozimento faz diminuir continuamente o teor de lignina na pasta.

Também podemos dizer que diferentes declives de cada curva indicam que o efeito da carga alcalina é mais acentuado para valores baixos deste parâmetro, sendo tanto maior quanto menores forem os valores da temperatura. Sabe-se que acima da temperatura de 170°C, ocorre perda de resistência, rendimento e a celulose tornam-se suscetível à degradação. Esse comportamento de quanto menor a temperatura mais alta o Número Kappa é observado nas Figuras 3.25 e 3.26.

Outra conclusão importante é referente ao álcali efetivo designado por AE relacionado com o IK, ou seja, quanto mais alto o valor de AE menor será o IK correspondente. Segundo CARVALHO (1999), no tocante ao consumo absoluto de reagentes, um aumento da carga alcalina corresponde também a um aumento quer de OH^- (ou AE) quer de HS^- (ou Na_2S) consumidos, mantendo as restantes condições de cozimento, decorrente da maior quantidade de material dissolvido no licor negro (por

neutralização de ácidos carboxílicos resultantes da degradação dos polissacarídeos e na reação com a lignina).

De acordo com IRVINE et al. 1996, num cozimento retira-se por norma cerca de 90% da lignina original, o que corresponde a um IK da pasta entre 30 a 35 no caso das resinosas e 14 a 20 no caso das folhosas.

Segundo CARVALHO (1999) a duração do cozimento depende do grau de deslignificação que se pretende atingir, sendo este usualmente traduzido pelo Índice Kappa da pasta (proporcional ao teor de lignina remanescente na polpa, abreviadamente designado por IK).

Nas Figuras 3.24, 3.25 e 3.26, quanto mais alta forem à temperatura de cozimento menor será o valor de IK. Estas 4 variáveis (AE, IK, T e t) estão diretamente relacionadas entre si.

3.6.4.2 Resultados relacionando o IK pela Temperatura em Diferentes AE

O efeito da Temperatura de Cozimento (T) no Índice Kappa (IK) pode ser observado pelas Figuras 3.27, 3.28 e 3.29, onde cada curva corresponde a uma Carga Alcalina Efetiva (AE) que varia em 13, 15 e 17. Novamente, o Índice Sulfureto (Sulfidez) permaneceu constante em 30% e o LWR (Relação Licor Madeira) permaneceu em 4:1 L/kg.

Na Figura 3.27 temos a relação entre o IK com a temperatura de cozimento no tempo constante no tempo de 70min para diferentes AE. Esse mesmo comportamento das curvas também é observado nas Figuras 3.28 e 3.29, para tempos de 90min e 110min.

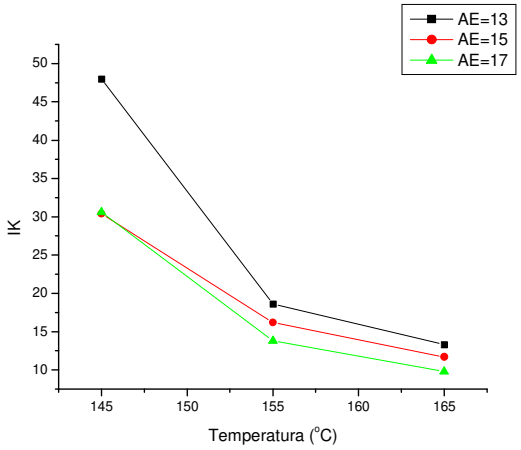


Figura 3.27: Relação entre IK e Temperatura de Cozimento no tempo de 70min

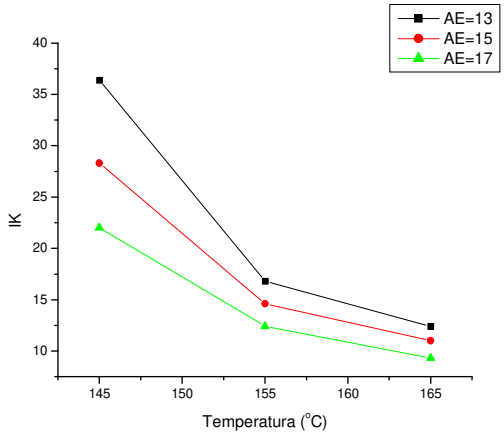


Figura 3.28: Relação entre IK e Temperatura de Cozimento no tempo de 90min

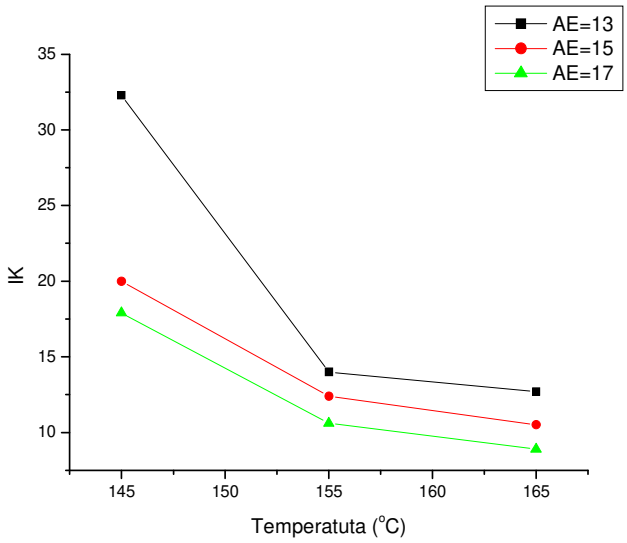


Figura 3.29: Relação entre IK e Temperatura de Cozimento no tempo de 110min

Nos gráficos apresentados observamos que para variações de carga alcalina (13, 15 e 17%), quanto mais elevada à temperatura de cozimento menor será o IK correspondente.

Na Figura 3.27, a curva com AE = 13 (ou seja, AE baixo) e com uma temperatura de cozimento baixa (T=145ºC), o IK correspondente obteve um valor muito alto. Isso se deve ao fato de a polpa ter uma baixa concentração de carga alcalina e ter sido cozida a baixa temperatura, logo, essa polpa gerou muitos incozidos e foi muito pouco cozida. Esse comportamento de elevado IK com baixa carga alcalina (AE =13) também foi visualizado nas Figuras 3.28 e 3.29, mesmo para tempos de cozimento maiores que 70. Logo, quanto menor a temperatura de cozimento mais alta será o valor do Número Kappa, por conseguinte, podemos dizer que a polpa estava pouco cozida. Também é correto afirmar que uma polpa com um Número Kappa elevado requer mais produtos químicos de branqueamento do que outra, com baixo Número Kappa.

Como é evidente, em qualquer um dos casos, o grau de deslignificação (IK) aumenta com o aumento da temperatura, o que está em concordância com a equação da cinética de deslignificação (Equação 3.22). Além disso, ainda é observado que o declive

das curvas é mais expressivo na gama de menores temperaturas correspondendo, portanto, a maiores reduções de IK (CARVALHO, 1999).

De acordo com CARVALHO (1999), a velocidade de deslignificação em cada etapa do cozimento é usualmente descrita por uma reação de 1ª ordem em relação ao teor de lignina. Num cozimento Kraft (isto é excluindo os cozimentos à Soda) esta velocidade é afetada, globalmente pela concentração dos reagentes (OH^- e HS^-) bem como pela temperatura, podendo ser apresentada por uma equação diferencial do tipo:

$$-\frac{dL}{dT} = Ae^{-Ea/RT}\left[OH^-\right]^a\left[HS^-\right]^b L \qquad (3.22)$$

onde L é o Teor de Lignina Remanescente após o tempo t, A é o Fator de Freqüência, E_a a Energia de Ativação, T é a Temperatura Absoluta, R é a Constante dos Gases Perfeitos, a e b são os valores das ordens parciais de reação, $\left[OH^-\right]$ é a Alcalinidade Efetiva e $\left[HS^-\right]$ é a Concentração de Sulfureto.

A partir do estudo realizado entre a relação das variáveis Sulfidez (**IS)**, Álcali Efetivo (**AE)**, Temperatura (**T)**, Número Kappa (**IK**) chegamos às seguintes conclusões (Tabela 5.9).

Tabela 3.9: Efeito das Variáveis de Cozimento (Fonte: CARVALHO, 1999)

IS	AA	AE	T	IK
=	=	=	↑	↓
=	↑	↑	=	↓
↑	↑	↑	=	↓
↑	↑	=	=	↓
↑	=	↓	=	↓↑

3.6.4.3 Resultados Relacionados ao IK pelo Fator H em diferentes AE

Como já mencionado anteriormente, o tempo e a temperatura são variáveis interdependentes, ou seja, quanto maior a temperatura, menor será o tempo de cozimento. É comum relacioná-las através da criação de uma nova variável, útil no controle do cozimento, o Fator H.

Segundo CARVALHO (1999), o Fator H necessário para o cozimento descontínuo de *E. globulus* é cerca de 700, enquanto para outras folhosas varia entre 700 e 1300 e nas resinosas é de 1500 a 2000 (depende das outras condições do cozimento). Ainda segundo CARVALHO (1999), a aplicabilidade do conceito de Fator H é que cozimentos com diferentes combinações de tempo e temperatura, mas igual Fator H e com as demais condições constantes, devem produzir pastas com teor de lignina (IK) semelhante.

A representação do IK em função do Fator H dá origem a diversas curvas que são ilustradas nas Figuras 3.30, 3.31 e 3.32, cujo parâmetro é a composição do licor. Na Figura 3.30 temos um acentuado declive da curva com AE =13 para alto valor de IK com baixo Fator H. Esse comportamento também é observado nas Figuras 5.35 e 5.36.

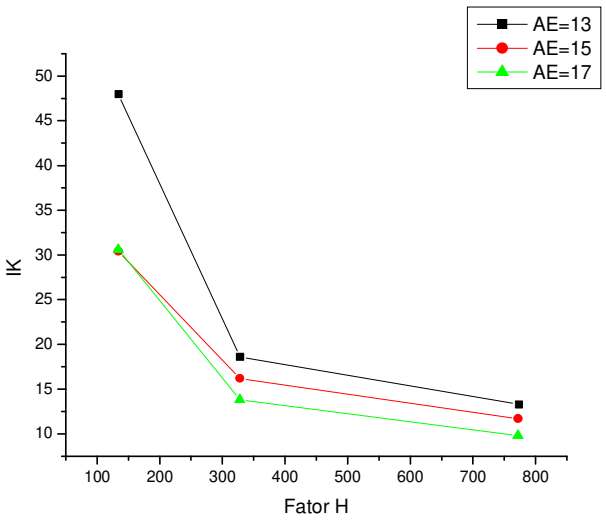


Figura 3.30: Relação entre IK e Fator H no tempo de 70min

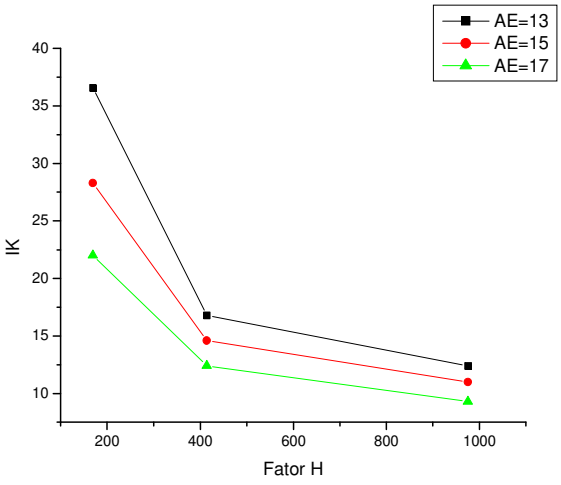


Figura 3.31: Relação entre IK e Fator H no tempo de 90min

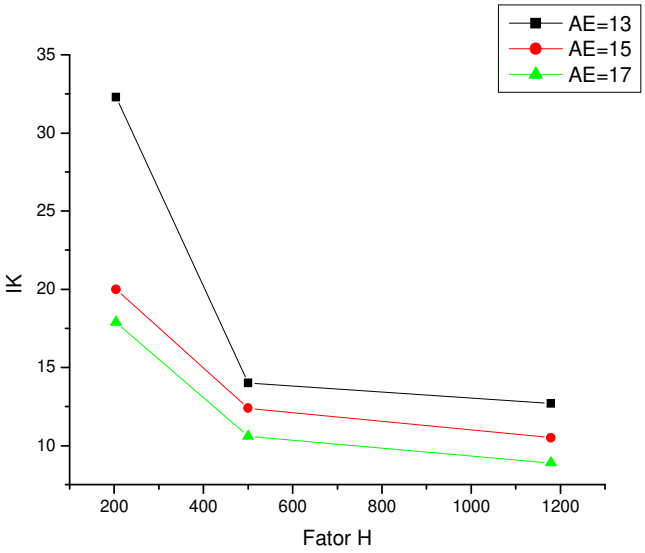


Figura 3.32: Relação entre IK e Fator H no tempo de 110min

Outro comportamento observado perante as curvas é que quanto maior o valor do Fator H menor é o IK correspondente. Além de, quanto maior o valor do álcali efetivo menor o valor do Número Kappa. Estas observações podem ser comprovadas pelas Figuras 3.30, 3.31 e 3.32.

O Índice Sulfureto (Sulfidez) permaneceu constante em 30% e o LWR (Relação Licor Madeira) permaneceu em 4:1 L/kg.

3.6.5 Redes Neurais para Digestor Batelada com Dados Coletados no RAIZ

Os dados de entrada para a Rede Neural são Temperatura, Álcali Efetivo, Fator H e como variável de saída temos o Número Kappa. Os dados experimentais foram coletados no RAIZ e a descrição detalhada da parte experimental está no ANEXO B.

A rede neural para treinamento utiliza 31 conjuntos de dados e a rede para validação utiliza 5 conjuntos de dados totalizando 36 conjuntos de dados experimentais. A rede neural segue o esquema da Figura 3.33:

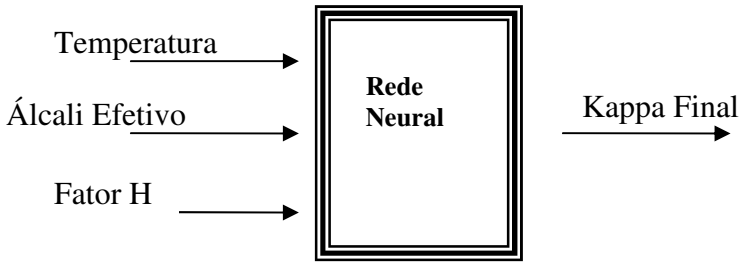


Figura 3.33: Esquema da Rede Neural adotada no Trabalho

Na modelagem do digestor batelada as principais variáveis de entrada são:

- **Na Zona CD2 (Cozimento):** Temperatura, Fator H, Álcali Efetivo.

Zona CD refere-se às zonas onde se encontram as peneiras de extração. Para as futuras simulações iremos trabalhar somente com dados coletados para Zona de Cozimento.

A arquitetura da rede neural usada, além das camadas de entrada e saída, tem uma camada intermediária (ou oculta). As funções de transferência da camada oculta e saída são respectivamente a função sigmoidal e tangente hiperbólica.

A quantidade de neurônios na camada de entrada e saída é definida automaticamente, sendo igual ao número de variáveis de entrada e saída, respectivamente. Neste caso temos **3 variáveis de entrada** (Temperatura, Fator H, Álcali Efetivo) e uma de saída (Número Kappa Final). A quantidade de neurônios ocultos foi definida pelo modelo neural que apresentou o menor erro para o conjunto de validação e treinamento, neste caso foi de 8 neurônios.

Primeiramente, foram definidos quais os valores que seriam utilizados para MI (Taxa de Aprendizagem) e MO (Momentum), variando entre [0,1]. O menor erro gerado para as simulações de dados de treinamento ocorreu com os valores de MI igual a **0,99** e o MO igual a **0,99.** Logo, estes valores permaneceram constantes durante as simulações.

Foram simulados valores entre 4 e 10 neurônios na camada oculta. A quantidade de neurônios na camada oculta é definida a partir do menor erro de treinamento e erro da validação.

O número de interações também foi definido a partir do menor erro gerado pelas simulações. Foram feitas simulações com 1.000, 5.000 e 10.000 interações, escolhendo-se o último valor, pois apresentou menor erro. Neste trabalho são apresentados somente os dados gerados a partir de **10.000,00** interações.

3.6.5.1 Número de Interações

Primeiramente, foram definidos quais os números máximos de iterações que o software deverá executar. Para isso, foram realizadas simulações com 1.000, 5.000 e 10.000 iterações, para MI e MO iguais a 0,99 e número de neurônios na camada oculta igual a 6.

Neste caso, foi escolhido o número de 10.000 iterações, pois os erros apresentados com 1.000 e 5.000 iterações eram mais altos.

A Tabela 3.10 apresenta os resultados obtidos das primeiras simulações objetivando a escolha do número máximo de iterações que o programa executará.

Tabela 3.10: Resultados para Escolha dos Números de Interações

MI/MO = 0,99 **Nºneurônios = 6**	**1.000**	**5.000**	**10.000**
Erro treinamento	0,1513	$5,5928 \times 10^{-2}$	**$4,2334 \times 10^{-2}$**
Erro validação	5,8403	14,2275	**13,9262**

3.6.5.2 Valores para Taxa de Aprendizagem (MI) e para Termo de Momentum (MO)

Para avaliar qual o valor a ser utilizado para a Taxa de Aprendizagem (MI) e para Termo de Momentum (MO), foram realizadas simulações com valores entre [0,1] com 5.000 iterações.

Os valores utilizados para MI e MO foram: 0,5; 0,7 e 0,99 com um número de neurônios na camada oculta igual a 6.

O número de neurônios na camada de entrada é igual a 3 (Temperatura, Álcali Efetivo, Fator H) e na camada de saída é igual a 1 (Número Kappa Final). A Tabela 3.11 apresenta os valores escolhidos para MI e MO.

Tabela 3.11: Resultado para Escolha dos Valores de MI e MO

MI	MO	Nº de Neurônio na Camada Oculta	Erro Gerado Aprendizagem	Erro Gerado Representa
0,5	0,5	6	$7,7304 \times 10^{-2}$	14,4933
0,7	0,7	6	$5,5928 \times 10^{-2}$	14,3911
0,99	**0,99**	6	**$4,7995 \times 10^{-2}$**	**14,2275**

A partir dos resultados obtidos com 5.000 iterações e MI e MO variando de 0,5 á 0,99 escolhemos o valor para MI e MO igual a 0,99; pois este apresentou o menor erro tanto para validação quanto para treinamento. O erro gerado no Software Representa é calculado pelo erro quadrado médio. A partir do da escolha dos valores de MI e MO é feita nova simulação para encontrar o melhor número de neurônios na camada oculta.

3.6.5.3 Número de Neurônios na Camada Oculta

Para a escolha do número de neurônios na camada oculta foram realizadas simulações com neurônios variando entre 4 e 10.

A Tabela 3.12 apresenta os dados de entrada que são fixos e a Tabela 3.13 os resultados obtidos com as simulações. A função utilizada para estas simulações foi a Função Sigmoidal. Para os dados de entrada temos 3 variáveis (Temperatura, Fator H, Álcali Efetivo) e uma de saída (Número Kappa Final). Após as simulações, a escolha do número de neurônios na camada oculta se deu a partir do menor erro gerado tanto na validação quanto no treinamento dos dados.

Tabela 3.12: Dados de Entrada para as Simulações com Valores Fixos

MI	0,99
MO	0,99
Iterações	10.000
nº de neurônio na camada de entrada	3
nº de neurônio na camada de saída	1
nº de neurônio na camada total	3

Tabela 3.13: Resultados das Simulações

Nº de Neurônio na Camada Oculta	Erro Treinamento	Erro Validação
4	$4,2340 \times 10^{-2}$	14,2002
6	$3,4505 \times 10^{-2}$	13,9262
8	**$2,3436 \times 10^{-2}$**	**13,2537**
10	$3,3623 \times 10^{-2}$	13,8086

Com os dados apresentados pela Tabela 3.13 foi possível observar que simulações realizadas com **8 neurônios na camada oculta** obtiveram os menores erros tanto para validação quanto para treinamento. Essa escolha também pode ser visualizada pela Figura 3.34.

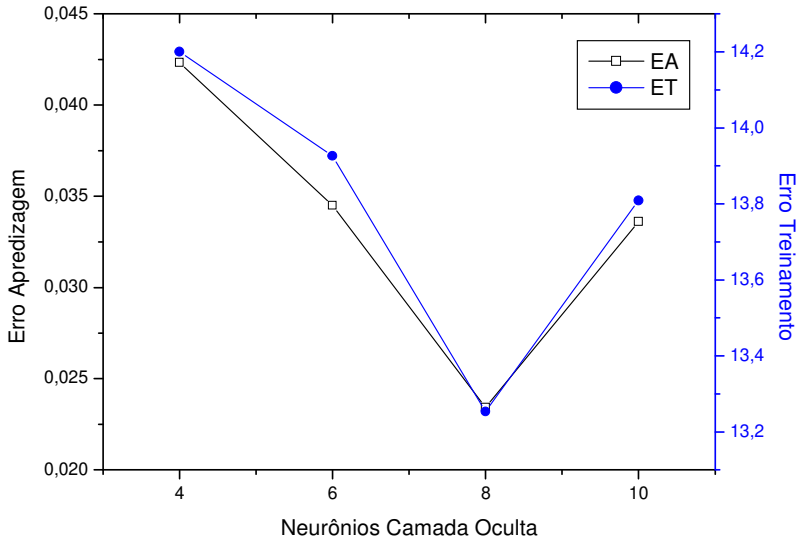


Figura 3.34: Visualização dos Erros em Função do Número de Neurônios na Camada Oculta

3.6.5.4 Parâmetros Obtidos

A partir das simulações realizadas foi possível a definição de alguns parâmetros que permanecerão constantes ao longo das futuras simulações específicas para cada zona do digestor contínuo. Estes parâmetros são apresentados de forma resumida na Tabela 3.14.

Tabela 3.14: Parâmetros a Serem Utilizados como Padrão para Futuras Simulações

Número de Interações	10.000
MI/MO	0,99
N^{o} de Neurônio na Camada Oculta	8

3.6.5.5 Resultados para Validação do Modelo

Para a elaboração da Figura 10.18, foram fixados alguns valores como: MI = MO = 0,99; 10.000 iterações; 8 neurônios na camada oculta; 3 variáveis de entrada (Temperatura, Fator H, Álcali Efetivo); uma variável de saída (Número Kappa Final); além de os dados terem sido separados em 30 dados para treinar a rede e 6 dados para validar a mesma.

A Figura 3.35 mostra o comportamento da Rede Neural Real - REAL (dados usados na validação) juntamente com a Rede Neural – RN (dados gerados pelo programa de Redes Neurais).

A Rede Neural Real e Rede Neural apresentam comportamento qualitativo semelhante observado pela Figura 3.35. Para uma melhor visualização desse comportamento, excluímos os dois primeiros pontos da validação, pois os mesmos se apresentavam muito distantes e não geraram bons resultados. Isso confirma a afirmação de GUSTAVSSON et. al (2007), no qual uma polpa com número Kappa elevado requer mais produtos químicos de branqueamento do que uma outra com baixo número Kappa.

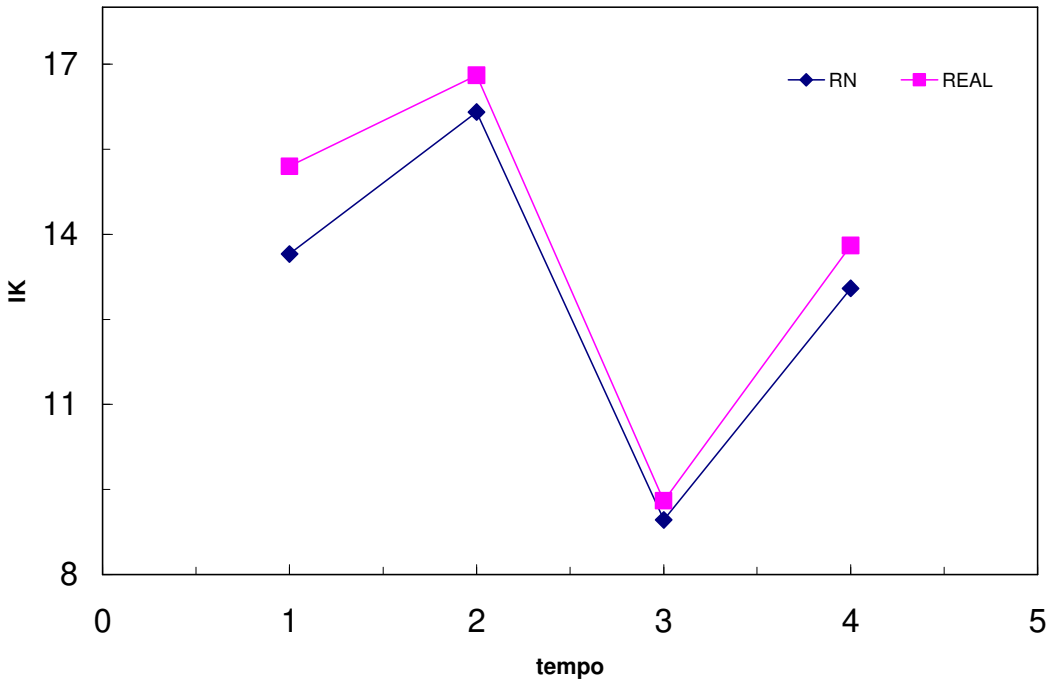


Figura 3.35: Comportamento da RN Juntamente com os Dados Experimentais para Validação

3.6.5.6 Resultado para Treinamento do Modelo

A Figura 3.36 apresenta o treinamento dos 36 dados para a Rede Neural Real (dados experimentais) e Rede Neural (dados gerados a partir das simulações).

Os valores para MI = MO = 0,99; 10.000 iterações; 8 neurônios na camada oculta; 3 variáveis de entrada (Temperatura, Fator H, Álcali Efetivo); uma variável de saída (Número Kappa Final).

Pela Figura 3.36 observamos que o comportamento dos dados experimentais e os dados gerados pelo Software são qualitativa e quantitativamente semelhantes. Temos que o comportamento para ambos apresenta a mesma tendência validando o Modelo utilizado para as simulações de Redes Neurais.

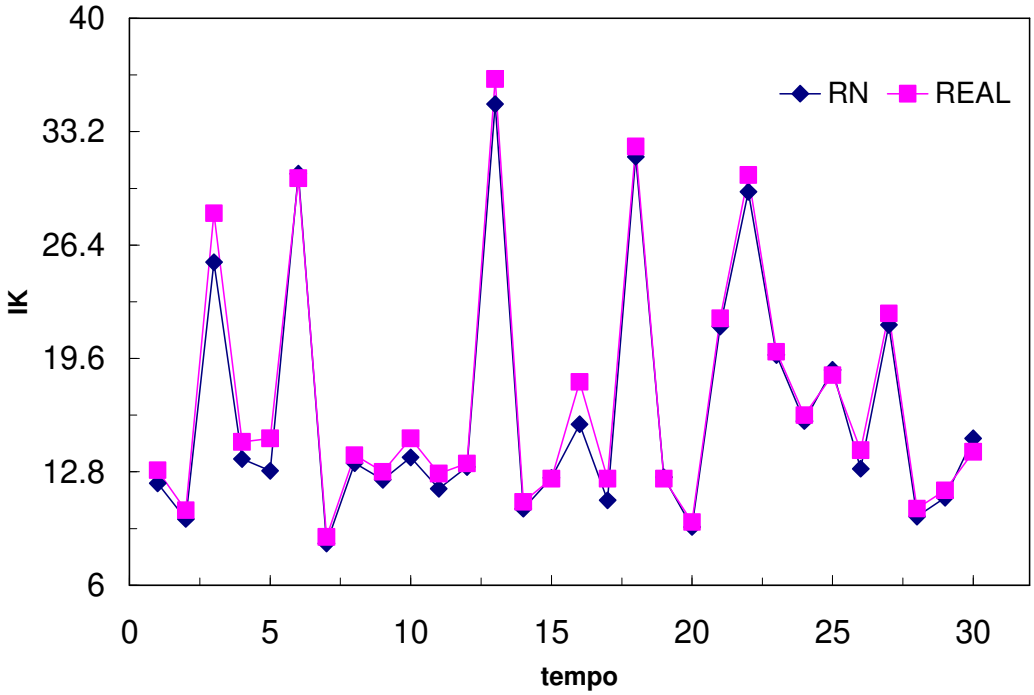


Figura 3.36: Comportamento da RN Juntamente com os Dados Experimentais para Treinamento

3.7 Conclusão

Este trabalho apresentou um Modelo Determinístico desenvolvido para digestor batelada e exclusivo para fibra de eucalipto. O modelo foi acrescido de dados experimentais coletados no RAIZ (**Instituto de Investigação da Floresta e Papel**) e com dados gerados a partir de simulações. As terminologias usadas e a descrição do trabalho experimental encontram-se no ANEXO A e B, respectivamente. A partir das simulações, foram identificadas as condições de operação para o cozimento Kraft do eucalipto especialmente em termos de tempo de cozimento e temperatura.

O modelo determinístico proposto adicionou equações para a lignina, hemicelulose, celulose totais; carboidratos e o Número Kappa. Este trabalho não considerou os ácidos Hexeneurônico (HexA).

A equação para sulfidez foi acrescida de um segundo termo que relaciona o teor de lignina, com o objetivo de 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.

Elaborou-se um procedimento experimental para estudar o efeito das variáveis (temperatura, álcali efetivo e Fator H) na etapa de cozimento. Os dados coletados foram utilizados no software do Modelo Determinístico e no de Redes Neurais. No modelo determinístico pode-se afirmar que quanto maior a temperatura menor o número Kappa, quanto menor o valor do álcali efetivo maior será o número Kappa e que quanto maior o Fator Há menor será o número Kappa. Nas Redes Neurais o modelo neural e o real (dados experimentais) tiveram comportamento qualitativo semelhante.

Capítulo 4

Digestor Contínuo

4.1 Introdução

O **Capítulo 4** apresenta os conceitos sobre os tipos de Digestor Contínuo, tais como: Cozimento Concorrente Convencional, Cozimento com Carga Dividida, Cozimento Contra Corrente, Cozimento Contínuo Modificado e Cozimento Contínuo Modificado Estendido.

O digestor contínuo é modelado como se fosse um batelada só que fracionadamente, ou seja, com temperaturas e tempos para cada estágio do equipamento e de forma seqüencial. A partir das simulações os resultados obtidos foram comparados com os encontrados na literatura

Foram realizadas perturbações nos parâmetros operacionais a fim de verificar suas influências na variável de saída (Número Kappa) que serão utilizadas nos objetivos

relacionados ao controle. Desenvolveu-se o modelo estatístico do processo através da metodologia de planejamento fatorial que, além de explicar a influência das variáveis nas respostas analisadas, será usado numa estratégia alternativa de controle aliado à otimização.

O Planejamento Fatorial completo foi empregado na investigação dos efeitos das variáveis de polpação Kraft de eucalipto nas retenções de carboidratos e lignina. Foram analisadas a Espessura do Cavaco (CT), a Temperatura Inicial (Tfo), o Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO), a Concentração de Álcali Ativo (AA) e a Sulfidez (Sulf.). As terminologias estão descritas no ANEXO A. Os estudos referentes à otimização do processo no estágio de Polpação tanto para Temperatura Inicial (Tfo), Álcali Efetivo (AE) como para o Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO).

São apresentados o Modelo Neural e Modelo Híbrido para Digestor Contínuo (dados fábrica do Brasil) juntamente com o desenvolvimento do software. O desenvolvimento do software utiliza a Rede Neural do tipo "feedforward", com treinamento por retropropagação para predição do Número Kappa. Também são fornecidos os resultados obtidos com as simulações.

4.2 Tipos de Cozimento Contínuo

No digestor contínuo, o cozimento praticado até o começo da década de 80 é conhecido como cozimento convencional, onde se adiciona todos os químicos requeridos para o cozimento no início do processo, o que significa adicionar todo o licor branco no topo do digestor juntamente com a alimentação de cavacos. Como resultado, a concentração de íons hidróxido é maior no começo da impregnação dos cavacos e decresce progressivamente com o consumo de hidróxido provocado pelas reações de polpação. O cozimento ocorre inteiramente na zona de cozimento sobre as malhas de extração (ARACRUZ CELULOSE, 2002).

Para aumentar a homogeneidade e a seletividade do cozimento (aumentando a branqueabilidade e a qualidade da polpa) foram desenvolvidos, a partir da década de 80, processos de cozimento modificados, que incluem a divisão de carga de álcalis e fases de cozimento em contra-corrente no digestor. Como exemplo, temos quatro tipos de cozimento:

- ***Cozimento Concorrente Convencional (CCONV)*:** a carga alcalina total para o processo é adicionada ao topo do digestor e o fluxo do cozimento é concorrente em todo o processo;

- ***Cozimento com Carga Dividida (CDIV):*** carga alcalina total para o processo é distribuída entre o topo e a CD-1 e o fluxo do cozimento é concorrente em todo o processo;

- ***Cozimento Contra Corrente (CCC):*** a carga alcalina total para o processo é distribuída entre o topo, CD-1 e CD-2. O fluxo do cozimento no processo é concorrente do topo a extração e contracorrente da CD-2 à extração. Este processo estabelece uma divisão de carga alcalina e vapor entre o topo, CD-1, CD-2, tornando o cozimento mais estendido, seletivo e flexível;

- ***Cozimento Contínuo Modificado (CCM)*:** caracteriza-se pela aplicação fracionada da carga alcalina ao longo do processo, ou seja, a carga alcalina total para o processo é distribuída entre o topo, CD-1 e CD-2, sendo o cozimento concorrente estendido até a CD-3. Parte da extração do licor é efetuada nas zonas de extração CD-2 e CD-3. O principal objetivo do MCC é reduzir o número Kappa preservando as propriedades físicas das fibras.

- ***Cozimento Contínuo Modificado Extendido (EMCC):*** visa a prosseguir com o cozimento até níveis mais baixos da taxa de deslignificação (Kappa 12, para eucalipto), sem acarretar prejuízos à celulose, citam FERREIRA e DON (1991).

As zonas de extração são as CD1, CD2 e CD3, onde estão as peneiras de extração do licor negro fraco. Neste caso há somente uma zona de aquecimento. A deslignificação principal ocorre do topo do Digestor até a CD1 e a deslignificação residual ocorre da CD2 até a CD3. Após cada fase há uma extração para remover os sólidos dissolvidos, sendo realizada uma reposição com licor branco e negro. O tempo de retenção do Topo a CD1

(Zona de Impregnação) é de 55min, da CD1 a CD3 (Zona de Aquecimento e Cozimento) é de 120min e da CD3 a descarga com um tempo de retenção de 40min (Descrição Básica de Processo – VERACEL, 2005). A Figura 4.1 apresenta a localização das peneiras de extração no digestor contínuo.

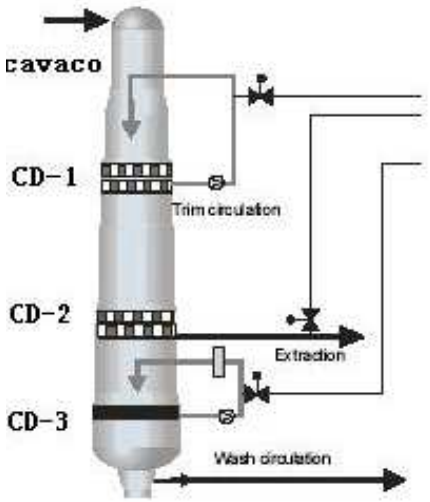


Figura 4.1: Peneiras de Extração

Na Figura 4.2, são apresentados os tipos de cozimento, no qual: **WL** - White Liquor (licor branco); **BL** - Black Liquor (Licor Negro); **CBF** - Cold Black Liquor Filtrate (Licor Negro Filtrante); **C5 -** Upper Heater Circulation; **C6 -** Lower Heater Circulation; **C7 -** Quench Apag. Circulation; **C8 -** Wash Circulation (Zona de Lavagem).

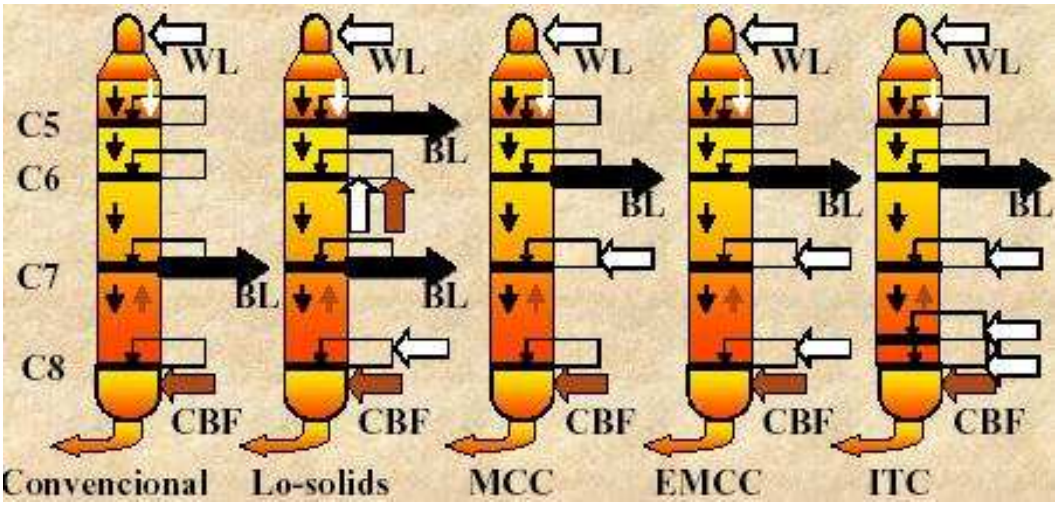


Figura 4.2: Tipos de Cozimento

Com a finalidade de melhorar as condições de deslignificação vários tipos de processo de cozimento têm sido estudados e muitas fábricas têm-se modernizado. No cozimento contínuo temos o processo "*Lo-Solids*", o Sistema Compact Cooking e o Isothermal Cooking (ITC). Como técnica de cozimento em batelada temos o SuperBatch, onde são dadas como exemplo o Rapid Displacement Cooking (RDH) e o Cold Blow.

Um fator bastante importante para o sucesso dos cozimentos modificados é a impregnação dos cavacos. Segundo BUSNARDO e FOELKEL (1979), para que essa etapa ocorra, o licor de cozimento, contendo os agentes de deslignificação deve estar presente no interior dos cavacos. Essa impregnação deve acontecer antes que a temperatura máxima de cozimento seja atingida, para evitar problemas de auto-hidrólise ácida no centro dos cavacos, refletindo negativamente no rendimento e na resistência da polpa.

4.3 Modelagem para o Digestor Contínuo

Como já comentado anteriormente, a modelagem feita para um digestor batelada é a mesma que para um digestor contínuo, sendo que no contínuo existem de 3 a 4 etapas dentro do equipamento. Ou seja, uma etapa de impregnação com tempo de impregnação; uma etapa de aquecimento com tempo de aquecimento e uma ou duas etapas de cozimento (dependendo do processo da fábrica) com tempo de cozimento. O digestor contínuo é modelado como se fosse um batelada só que fracionadamente, ou seja, com temperaturas e tempos para cada estágio do equipamento e de forma seqüencial.

Assim, as simulações realizadas para o digestor contínuo podem utilizar o modelo descrito para o digestor batelada desde que obedeçam as condições de se utilizar os tempos e temperaturas específicos para cada estágio da simulação e que as constantes das equações cinéticas estejam relacionadas com o tipo de madeira a ser analisado. Logo, serão apresentadas algumas simulações para o digestor contínuo. A Figura 4.3 apresenta o esquema de um digestor contínuo com o objetivo de explicar as diferentes fases dentro do equipamento.

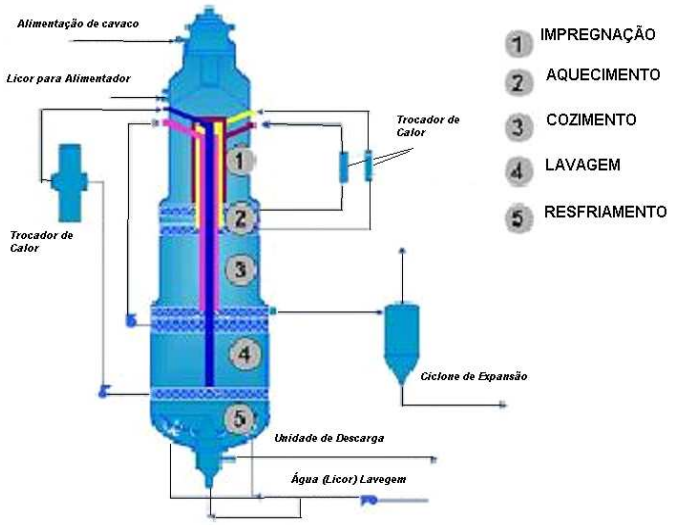


Figura 4.3: Esquema das Zonas de um Digestor Contínuo (Fonte: SENAI- CETCEP)

4.3.1 Tempo e Temperatura para Zona de Impregnação

O Digestor Contínuo apresenta logo no início do equipamento a chamada zona de impregnação. Nesta zona inicia-se a impregnação dos cavacos em álcali ativo (difusão).

A adequada penetração de líquidos e a difusão de químicos no interior do cavaco de madeira durante a impregnação são fatores fundamentais para a obtenção de eficiência ótima não somente em processos de polpações químicas, más também nos processos quimimecânicos (PIECK et. al, 2005). Para polpação Kraft, MALKOV et. al (2003) têm demonstrado que uma dispersão razoavelmente ampla do Número Kappa da polpa pode ser grandemente reduzida quando se aplica uma impregnação correta.

A Figura 4.4 mostra o sentido da impregnação do licor de cozimento nos cavacos. O período relativamente longo de impregnação antes do início da etapa de cozimento visa assegurar a uniformidade da digestão. A extensão do período de impregnação em um sistema depende do valor econômico representado pelo aumento da resistência-rendimento em relação ao aumento de investimento para o volume extra e equipamento. Quanto mais escassa a matéria-prima, tanto mais importante torna-se a impregnação.

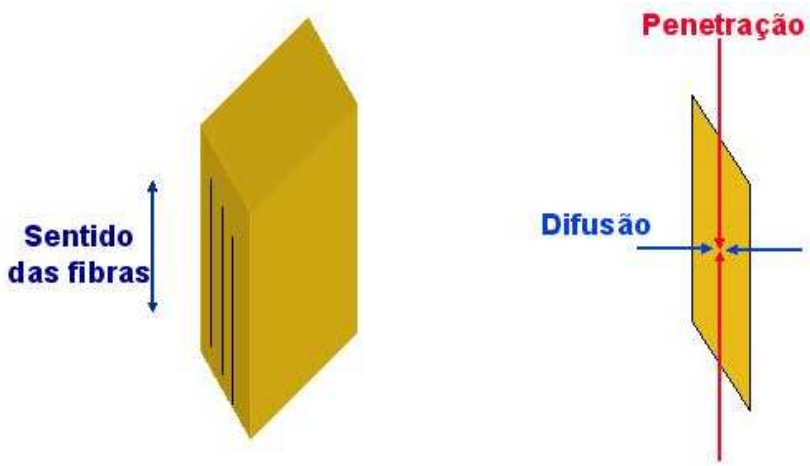


Figura 4.4: Sentido da Impregnação nos Cavacos (Fonte: SENAI—CETCEP)

Pode-se pensar na impregnação alcalina como um processo de difusão reativa em que a frente móvel separa uma zona externa intumescida, submetida à reação, de uma zona interna intacta. Na impregnação alcalina de madeira de fibra curta, a zona de reação torna-se mais larga e seu movimento mais lento, mas o mecanismo é sempre o mesmo.

O fenômeno da impregnação alcalina é complexo, pois implica a remoção do ar, penetração no sentido longitudinal e também difusão em todas as direções. Além disso, a chegada do álcali e as reações químicas subseqüentes causam inchação localizada da madeira que modifica suas propriedades físicas em conformidade com o coeficiente de difusão do álcali (PIECK et. al, 2005).

O avanço da frente de impregnação pode ser especificado em função do tempo para determinado material de madeira de fibra curta, determinada espessura dos cavacos de madeira e determinado conjunto de condições de cozimento (ZANUTTINI et. al, 2005). A impregnação consiste na expulsão de todo ar do interior dos cavacos, permitindo um tratamento químico e térmico idêntico a todas as fibras, podendo obter um desfibramento uniforme. Geralmente, a impregnação é realizada com vapor seguido de licor.

Podemos fazer uma comparação da madeira com uma parede, onde os tijolos correspondem às fibras e o cimento, que une os tijolos à lamela média, é composto por lignina (que é o agente ligante). A polpação tem a finalidade de separar as fibras da sua organização compacta através da dissolução da lamela média, composta de lignina. A Figura 4.5 apresenta a comparação da madeira com uma parede.

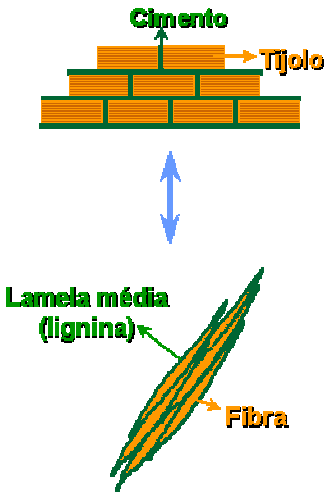


Figura 4.5: Comparação do Cavaco com uma Parede (Fonte: SENAI- CETCEP)

A impregnação também pode ocorrer num vaso anterior ao digestor conhecido como vaso de impregnação, essa seqüência pode ser observada na Figura 4.6.

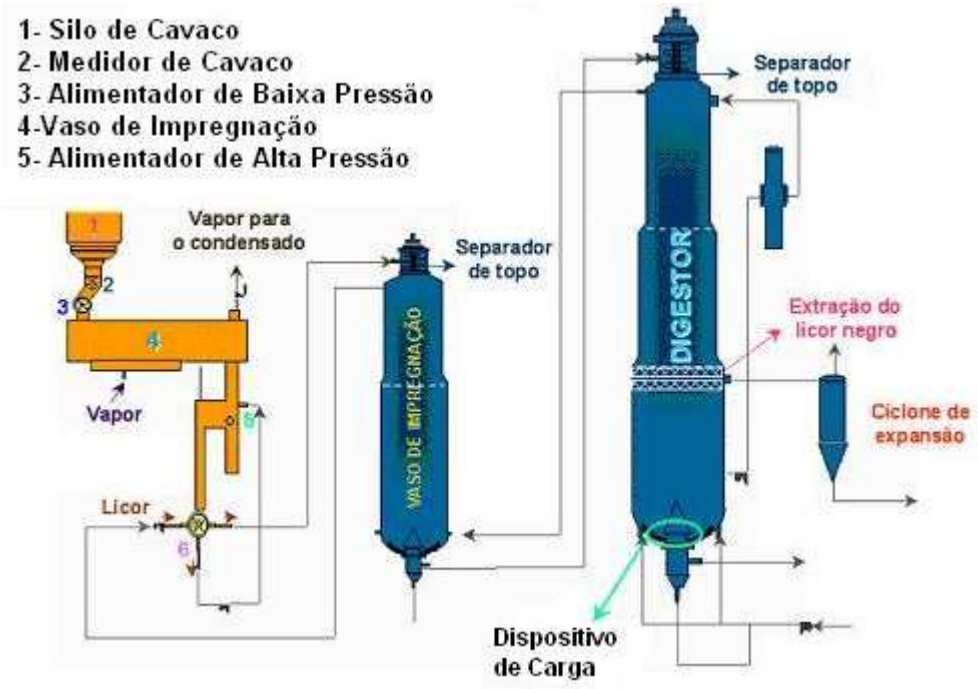


Figura 4.6: Vaso de Impregnação e Digestor Contínuo (Fonte: SENAI- CETCEP)

No vaso de impregnação os cavacos são impregnados com uma mistura de licor branco e licor preto retirado da peneira de extração do digestor. O tempo de retenção na fase de impregnação é de 45 minutos na produção especificada. O licor é introduzido no vaso de impregnação em dois locais: no bocal do raspador de fundo e nos bicos horizontais. Os cavacos descarregados do vaso de impregnação são transportados para o topo do digestor através da circulação de transferência.

Só serão apresentadas simulações com o tempo e temperatura na zona de impregnação, pois foram fornecidos dados de uma empresa que possui digestor contínuo Kamyr e ocorreu a disponibilidade de dados na literatura dessa zona. Logo, para as demais zonas do digestor contínuo (aquecimento, cozimento e lavagem) só ocorrerá uma breve explicação, pois não há dados suficientes para realização das simulações.

Para esta simulação da zona de impregnação, os dados de entrada obedecerão as Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1: Tempo de Impregnação e Temperatura para dados retirados da Literatura e Industriais

	McDONOUGH, et. al (2001)	**GULLICHSEN, et. al (1999)**	**Fábrica CASO1**	**Fábrica CASO2**
tempo de impregnação (min)	40	45	60	60
Temperatura de impregnação (°C)	120	115	137	135

Tabela 4.2: Dados de Entrada para Simulação na Zona de Impregnação

Densidade	0,6 kg/dm^3	**Tempo cozimento final**	180 min
Espessura	3 mm	**Tempo impregnação**	**varia**
Porosidade	0,59	**Tempo amostragem**	1 min
Razão Licor/Madeira VLW	4,.0 L/kg	**Concentração Álcali leitura**	31 g/L Na_2O de AE
Tfo	**varia**	**Concentração Sulfeto leitura**	26%

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam os resultados da simulação da zona de impregnação para carboidrato total (que é a somatória de celulose e hemicelulose) e lignina total. Caso 1 e 2 são referentes a dados industriais.

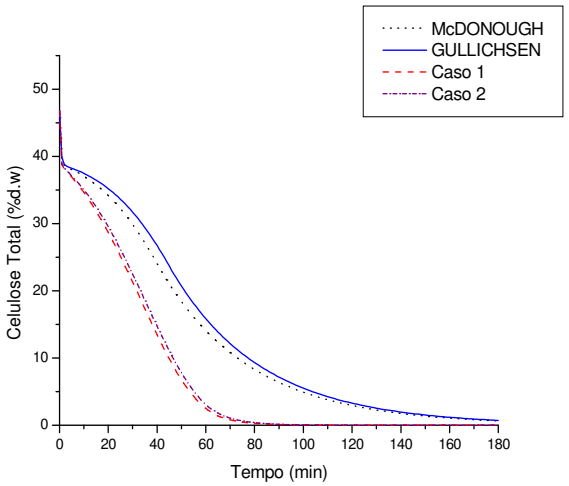


Figura 4.7: Celulose Total x tempo

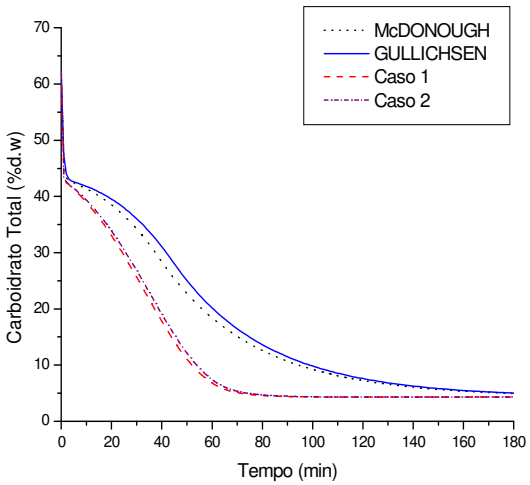


Figura 4.8: Carboidrato Total x tempo

Nestas simulações observa-se que os resultados obtidos para dados de literatura estão muito próximos entre eles e o mesmo também ocorre com os dados industriais. Além de tanto o carboidrato e a lignina serem consumidos ao longo do tempo. É apresentado somente o resultado para carboidrato total, pois este é a somatória da celulose e hemicelulose.

A distribuição de produtos químicos de fabricação de celulose tem de ser uniforme dentro do cavaco de madeira, para garantir eficiência de fabricação de celulose ideal, bem como uniformidade da pasta. Com a análise dos gráficos, pode-se afirmar que existe um tempo e temperatura ideais na zona de impregnação para permitir a penetração completa do licor nos cavacos antes que estes sejam trazidos à temperatura de cozimento na fase de aquecimento. Esse tempo de impregnação varia de 45 a 60min e a temperatura da zona de impregnação deve ser mantida aproximadamente 130ºC.

A impregnação incompleta resultará em cavacos com o centro não cozidos e taxas mais altas de rejeitos. Além de um rendimento e de uma resistência da celulose significativamente mais baixa do que os obtidos sob condições de deslignificação uniforme.

Para a fabricação de celulose a partir de eucalipto, um estágio de impregnação prolongado no cozimento de celulose Kraft modificada resulta numa deslignificação mais eficiente. Ou seja, a quantidade de álcali é mais baixa (o que torna o processo de impregnação mais lento) e o rendimento da celulose é mais alto. O estágio de impregnação

é importante pelo fato de conferir uniformidade do cozimento da polpa, qualidade final do produto e redução do teor de rejeitos.

O perfil geral de impregnação alcalina é crescentemente menos abrupto quando a impregnação atinge uma profundidade menor na madeira, o que pode ser atribuído, muito provavelmente, a restrições difusivas crescentes. De qualquer forma, uma zona de reação móvel define a frente da impregnação. Para dado material de madeira de fibra curta (eucalipto), o avanço da frente de impregnação pode ser determinado em função do tempo. Essa informação permite-nos predizer o tempo necessário para impregnar um cavaco de madeira sob determinadas condições.

4.3.2 Tempo e Temperatura para Zona de Aquecimento

Os cavacos e o licor descem da zona de impregnação para a zona de aquecimento, onde a temperatura é elevada em duas etapas, mediante dois sistemas de circulação compreendendo peneiras extratoras, bombas, tubulação auxiliar e aquecedores. Na parte superior da zona de aquecimento, a temperatura dos cavacos é elevada até 150ºC. O aquecimento é feito pelo licor que entra na coluna de cavaco através de tubos agrupados em torno do eixo longitudinal do digestor. Abaixo da zona de aquecimento superior existe outra seção no vaso do digestor, na qual a temperatura dentro de cada cavaco tem tempo de se tornar uniforme. Na parte inferior da zona de aquecimento, a temperatura dos cavacos passa de 145 para 165ºC. Após deixarem a zona inferior de aquecimento, os cavacos movem-se através da zona de cozimento. Nesta zona, a temperatura é aumentada pelo sistema de circulação forçada do licor através do trocador de calor, até atingir a temperatura de cozimento.

4.3.3 Tempo e Temperatura para Zona de Cozimento

O tempo na temperatura de cozimento varia de acordo com o rendimento, qualidade da pasta e produtos desejados, um valor típico é o de 90min. Nesta etapa, a temperatura de cozimento é de aproximadamente 165 a 175ºC, onde permanece o tempo suficiente para que se complete a reação de deslignificação. A temperatura, entretanto, não

pode ser aumentada indefinidamente devido a problemas simultâneos com a degradação de celulose e a condensação da lignina, o que torna mais difícil a remoção desta.

Devido à reação exotérmica do cozimento, há uma pequena elevação de mais ou menos 4ºC além da temperatura obtida com o trocador de calor. Após deixarem a zona de cozimento, com a finalidade de parar a reação, os cavacos penetram na zona de lavagem. Esta se inicia com a circulação do licor extraído da peneira inferior situada entre as zonas de lavagem e cozimento. O licor de lavagem injetado desloca o licor de cozimento da coluna de cavacos, resfriando-se até um ponto onde a reação química cessa.

Não há necessidade de fazer simulação para a zona de cozimento do digestor contínuo, pois seu comportamento é similar ao digestor batelada e como foi dito anteriormente, um digestor contínuo é dividido em várias zonas que estão de forma seqüencial.

4.3.4 Tempo e Temperatura para Zona de Lavagem

Após deixarem à zona de cozimento, com a finalidade de parar a reação, os cavacos penetram na zona de lavagem. Esta se inicia com a circulação do licor extraído da peneira inferior do conjunto de peneiras situado entre as zonas de lavagem e cozimento. O licor de lavagem injetado desloca o licor de cozimento da coluna de cavacos, resfriando-se até um ponto onde a reação química cessa.

Os cavacos resfriados continuam em movimento descendente pela zona de lavagem. Nesta região do digestor, as substâncias solúveis das reações de cozimento são removidas dos cavacos pelo licor de lavagem, licor diluído ou água quente, através de um processo de lavagem difusão em contracorrente com limite entre as zonas de lavagem e resfriamento.

Esta lavagem é denominada “Hi-Heat” (muito calor) pelo fato das temperaturas empregadas serem mais elevadas que as usadas em lavadores de tambor. As temperaturas na parte superior e inferior da zona de lavagem são aproximadamente 150ºC e 85ºC, respectivamente. A lavagem em tambores rotativos é feita, comumente, entre 60 e 85ºC, pois temperaturas mais altas causam a vaporização da água de lavagem e diminuem o vácuo efetivo dentro do tambor. O uso de temperaturas elevadas aumenta a eficiência da

lavagem dentro do digestor, uma vez que a velocidade de difusão aumenta com a temperatura. A zona de lavagem é percorrida pelos cavacos geralmente entre 1 e 4 horas.

Da zona de lavagem, os cavacos passam para a zona de resfriamento. No fundo do digestor os cavacos são resfriados a uma temperatura na faixa de 75ºC a 95ºC.

4.4 Modelo Estatístico

O Processo Kraft difundiu-se mundialmente pelas características de boa qualidade das fibras obtidas, por sua versatilidade em termos de matéria-prima e principalmente pela possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados. No Brasil mais de 95% de toda celulose produzida tanto de fibra longa como de fibra curta, originam-se através deste processo. Porém sua principal característica desfavorável é o baixo rendimento obtido durante o processo, resultado da solubilização de grande parte da lignina, das hemiceluloses e parte da celulose.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para aumentar o rendimento do processo Kraft. Alguns baseados na manutenção de maiores teores de lignina residual (como no nosso caso de estudo), ou seja, com um Número Kappa elevado, outros através de modificações no processo de polpação, pela adição de outras substâncias junto ao cozimento.

De acordo com MOCELIN (2005) existe um grande número de fatores influenciando o rendimento e a qualidade final da celulose pelo processo Kraft, (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1989; FENGEL et. al (1989), DUEÑAS, 1997). As principais são:

- Matéria-prima vegetal;
- Licor de cozimento;
- Relação licor/madeira;
- Tempo de cozimento;
- Temperatura de cozimento;
- Química do Processo.

Neste estudo do planejamento fatorial, foram analisadas a espessura do cavaco (CT), a temperatura inicial (Tfo), o tempo de cozimento (tCOZIMENTO), a concentração de álcali efetivo (AE) e a sulfidez (Sulf.). As terminologias estão no ANEXO A.

A Estatística é uma ferramenta matemática, sendo considerada como uma ciência que se baseia nas teorias probabilísticas para explicação de eventos, estudos e experimentos. Tem por objetivo obter, organizar e analisar dados, determinar as correlações que por ventura apresentem, tirando delas suas conseqüências para descrição e explicação do que aconteceu e previsão e organização do futuro (ANDRADE, 2006).

Uma maneira tradicional de avaliar o efeito ou influência de um determinado fator sobre um conjunto de dados de um estudo consiste na utilização da técnica da análise de variância ou também conhecida como simplesmente ANOVA (ANDRADE, 2006).

De acordo com SILVA e SILVA (1982), citado em (ANDRADE, 2006) descrevem que um dos requisitos para a realização da análise da variância é que deve haver homogeneidade para as variâncias dos tratamentos individuais, uma vez que muitos métodos só são válidos se tal homogeneidade de variância ocorrer. Desta forma quando existem vários tratamentos, o teste de Bartlett é mais empregado para testar a homogeneidade de variâncias.

BANZATTO e KRONKA (1992) descrevem que um dos principais objetivos da Estatística é a tomada de decisão a respeito da população, com base na observação de amostras, ou seja, a obtenção de conclusões válidas para toda a população com base em amostras retiradas dessa população. Desta forma ao se tentar tomar decisões, é conveniente a formulação de hipóteses relativas às populações. Essas suposições, que podem ou não ser verdadeiras, são denominadas hipóteses estatísticas e consistem, no geral, em considerações a respeito das distribuições de probabilidade das populações (ANDRADE, 2006).

Se a hipótese de nulidade é rejeitada, em uma análise de variância (ANOVA), é possível identificar pares de médias diferentes estatisticamente. Neste sentido, uma das ferramentas estatísticas mais utilizadas para esta verificação é o teste de comparação múltipla por Tukey. Mesmo assim, SILVA e SILVA (1982) salientam que o teste de Tukey só deve ser aplicado quando o teste de significância for significativo, porque pelo menos deverá ocorrer diferença entre duas médias de tratamentos (ANDRADE, 2006).

Foi desenvolvido o modelo estatístico do Digestor Contínuo para polpa de eucalipto através da metodologia de planejamento fatorial com o propósito de avaliar as influências das variáveis independentes nas variáveis dependentes ligadas aos objetivos de controle e otimização e também de gerar equações empíricas para as variáveis manipuladas que serão utilizadas na estratégia de controle *feedforward*.

O Planejamento Fatorial foi realizado para estudar os efeitos de alguns parâmetros operacionais do modelo matemático e também para desenvolver o modelo estatístico para a conversão de Lignina Residual que não é um modelo dinâmico, mas que a partir dela podemos definir o Número Kappa (sobre estimando a quantidade real de lignina na polpa). A Figura 4.9 apresenta o esquema proposto para o Modelo Estatístico.

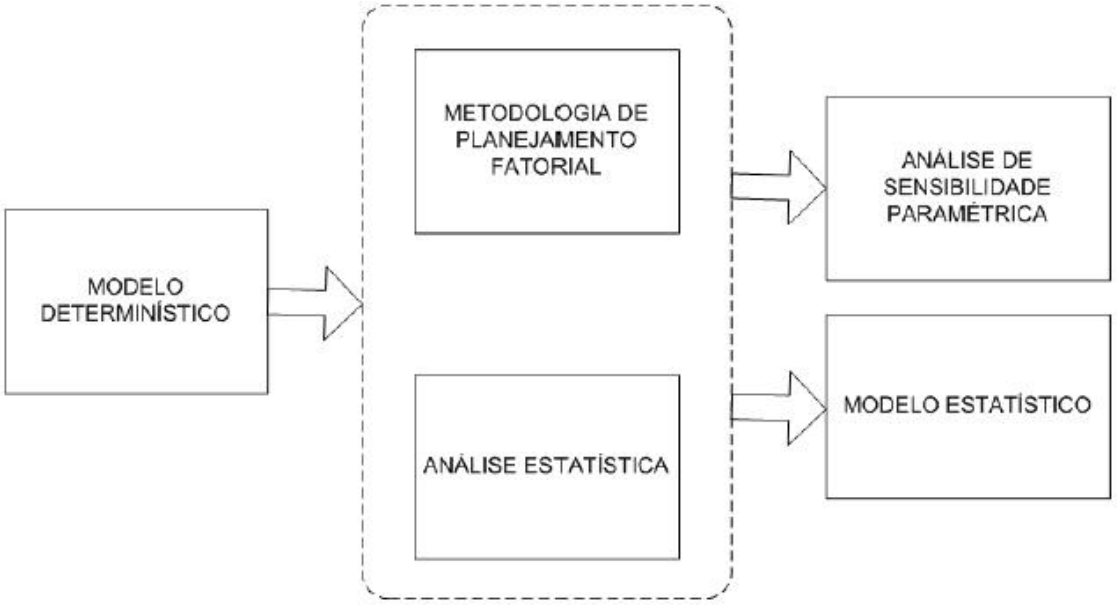


Figura 4.9: Diagrama Esquemático da Utilização da Metodologia de Planejamento Fatorial

Durante a polpação Kraft a solubilização de lignina é também acompanhada por dissolução simultânea de extrativos e carboidratos, que são principalmente as hemiceluloses (GULLICHSEN, 1999). Nas madeiras duras as glucoronoxilanas são mais estáveis a degradação em condições alcalinas, más os ácidos Hexenurônicos (HexA) são formados a partir do ácido 4-O-metilglucorônico (MeGlcA) presente nas ramificações nas xilanas (BUCHERT et. al, 1995). A quantidade de HexA na polpa depende do tipo de madeira e vários parâmetros de polpação, como a concentração do íon hidroxilo, o tempo e a temperatura de cozimento (DANIEL et. al 2003; PEDROSO et. al 2003; JOHANSSON e

GERMGARD, 2006). A importância dos HexA para a indústria de celulose e papel é a sua contribuição para o Número Kappa, reatividade de reagentes de branqueamento e efeito na reversão de alvura do papel. Entretanto, neste trabalho os Ácidos Hexenurônicos (HexA) não serão representados matematicamente pela função objetivo, somente a lignina residual.

4.4.1 Planejamento Fatorial para Temperatura Inicial (Tfo), Álcali Efetivo (AE), Tempo de Cozimento (Tcozimento) e Espessura do Cavaco (CT)

Um método estatístico muito utilizado para determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre a resposta de interesse para um determinado sistema é o planejamento fatorial de experimentos em dois níveis. O princípio básico do método consiste em se determinar níveis inferiores e superiores para cada uma das variáveis estudadas (os fatores) e obter a resposta do sistema para os diferentes níveis dos fatores. O objetivo é descobrir uma função, ou pelo menos uma aproximação satisfatória, que consiga relacionar os valores das variáveis à resposta do sistema (MEDEIROS, 2002).

O número mínimo de experimentos (n_{exp}), no caso simulações, necessários para se obter um planejamento fatorial completo é dado por $n_{exp} = 2^k$ sendo k o número de variáveis a serem estudadas. Uma tabela de planejamento fatorial típica para o caso de 3 variáveis (A, B, C) é apresentada pela Tabela 4.3. O número de simulações para este caso é: $n_{exp} = 2^3 = 8$.

Tabela 4.3: Planejamento Fatorial Completo para 3 Variáveis

Ensaios	A	B	C
1	+ 1	- 1	- 1
2	- 1	- 1	- 1
3	+ 1	+ 1	- 1
4	- 1	+ 1	- 1
5	+ 1	- 1	+ 1
6	- 1	- 1	+ 1
7	+ 1	+ 1	+ 1
8	- 1	+ 1	+ 1

Os números (-1) e (+1) identificam o nível inferior e superior de cada uma das variáveis, respectivamente. Obtendo-se a resposta para cada um dos 8 experimentos é possível obter o efeito que cada fator tem sobre a resposta quando passa do nível inferior para o nível superior (efeito principal) e o efeito das iterações das variáveis duas a duas, três a três, etc (MEDEIROS, 2002).

Muitas vezes não se sabe quais variáveis afetam significativamente a resposta e para não excluir arbitrariamente fatores que podem ser importantes é interessante estudar o maior número possível de fatores. Isso pode ser feito sem aumentar significativamente o número de ensaios, utilizando-se planejamentos fatoriais fracionários ao invés de fatoriais completos (MEDEIROS, 2002).

No caso em estudo foi realizado um Planejamento Fatorial para avaliar quais as variáveis experimentais que apresentavam maior influência sobre a concentração de lignina total (lignina 1 + lignina 2). Como já citado anteriormente, as variáveis analisadas foram: temperatura inicial (Tfo), álcali efetivo (AE), tempo de cozimento (tCOZIMENTO) e espessura do cavaco (CT).

Um dos objetivos de se observar qual ou quais variáveis possuem maior influência sobre a Lignina Total é devido a sua influencia na determinação do Número Kapppa. O Número Kappa, é uma variável de controle que é proporcional ao teor de lignina remanescente na polpa, abreviadamente designado por IK. As variáveis não–significativas foram descartadas.

O planejamento fatorial adotado obedece a 2^n, sendo n = 3 (números de variáveis) e 2 o número de níveis, resultando em uma condição de $2^3 = 8$ experimentos. Foi realizada a análise estatística dos dados obtidos utilizando-se o software estatístico "Estatística versão 7.0" versão 7.0, a fim de se verificar a significância dos fatores experimentais.

O experimento fatorial foi analisado por meio de ANOVA nos quais os valores observados neste estudo foram submetidos à análise de variância fatorial a 95% de confiabilidade. Utilizou-se o software estatístico "Estatística versão 7.0" nas análises referidas.

Primeiramente foram realizados alguns planejamentos fatoriais 2^3 variando em ± 10% os valores de referência de CT, Tfo e tCOZIMENTO. Contudo, para essa variação não foi possível analisar o efeito da influência destas variáveis na Concentração de Lignina

Total. Em seguida, foi realizado o mesmo planejamento fatorial com variação de ± 5% e ± 2%.

A mesma análise (2^3 = 8 experimentos) foi feita para Tfo, AA e Sulfidez com variação de 10%, 5% e 2% respectivamente. Entretanto, para esse planejamento fatorial não foi possível relacionar de forma significativa à influência da sulfidez na Lignina Total. Assim sendo, outro planejamento fatorial foi adotado, ou seja, 2^n, sendo n = 2 (números de variáveis, neste caso Tfo e AE) e 2 o número de níveis, resultando em uma condição de 2^2 = 4 experimentos. Esta segunda análise confirmou que a sulfidez não afeta de maneira significativa à lignina total.

O trabalho realizado por FARDIM e DURÁN (2004), também analisou por Planejamento Fatorial a influências das variáveis temperatura final do reator, a sulfidez e o Álcali Ativo nas retenções de carboidratos e lignina. No caso de estudo apresentado, o Álcali Efetivo foi a variável que mais afetou a degradação macromolecular da celulose e as retenções de xilana e lignina.

As melhores análises do Planejamento Fatorial foram para:

- CT (-), Tfo (-) e tCOZIMENTO (+);
- tCOZIMENTO (-), AE (-) e CT (+);
- Tfo (-), AE (-) e tCOZIMENTO (-);
- Tfo (-), AE (-) e CT (+).

Como já mencionado anteriormente, os sinais (-) negativo e (+) positivo indicam os limites inferiores e superiores para as simulações.

4.4.2 Análise da Espessura do Cavaco (CT), Temperatura Inicial (Tfo) e o Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO)

A Tabela 4.4 mostra a matriz com 8 experimentos, onde foram estudadas as 3 variáveis (espessura, temperatura inicial, tempo de cozimento) que mais influenciavam a resposta para Concentração de Lignina Total (CL). Os sinais (-) negativo e (+) positivo indicam os limites inferiores e superiores para as simulações.

Tabela 4.4: Matriz de Planejamento Experimental Segundo Planejamento Fatorial Simples 2^3 para CT, Tfo, tCOZIMENTO e Concentração de Lignina Total (CL)

Ensaios	CT	Tfo	tCOZIMENTO
1	+ 1	- 1	- 1
2	- 1	- 1	- 1
3	+ 1	+ 1	- 1
4	- 1	+ 1	- 1
5	+ 1	- 1	+ 1
6	- 1	- 1	+ 1
7	+ 1	+ 1	+ 1
8	- 1	+ 1	+ 1

Os efeitos estimados das variáveis, assim como as interações entre elas em cada resposta foram determinados e estão reportados na Tabela 4.5, para um intervalo de confiança de 95%. Para melhor visualização a Figura 4.10 mostra o Gráfico de Pareto para os efeitos estimados.

Tabela 4.5: Efeitos Estimados das Variáveis CT, Tfo, tCOZIMENTO para CL

Effect Estimates; Var.:CL; R-sqr=,99855; Adj:,98982 (Design.sta)
2**(3-0) design; MS Residual=,00318
DV: CL

Factor	Effect	Std.Err.	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	**+95,% Cnf.Limt**
Mean/Interc.	0,794763	0,019938	39,8627	0,015967	0,54143	1,048092	0,794763	0,019938	0,541433	1,048092
(1)CT	0,696675	0,039875	17,4715	0,036398	0,19002	1,203335	0,348338	0,019938	0,095008	0,601667
(2)Tf0	-0,639275	0,039875	-16,0320	0,039658	-1,14593	-0,132615	-0,319638	0,019938	-0,572967	-0,066308
(3)tcoz	-0,435525	0,039875	-10,9223	0,058124	-0,94218	0,071135	-0,217763	0,019938	-0,471092	0,035567
1 by 2	-0,061925	0,039875	-1,5530	0,364205	-0,56858	0,444735	-0,030963	0,019938	-0,284292	0,222367
1 by 3	-0,041975	0,039875	-1,0527	0,483670	-0,54863	0,464685	-0,020988	0,019938	-0,274317	0,232342
2 by 3	0,046975	0,039875	1,1781	0,448072	-0,45968	0,553635	0,023488	0,019938	-0,229842	0,276817

De acordo com as Tabelas 4.5 e 4.6 as variáveis CT e Tfo apresentam maior influência sobre a variável resposta CL.

Tabela 4.6: ANOVA para as Variáveis CT, Tfo, tCOZIMENTO para CL

ANOVA; Var.:CL; R-sqr=,99855; Adj:,98982 (Design.sta)
2**(3-0) design; MS Residual=,00318
DV: CL

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)CT	0,970712	1	0,970712	305,2524	0,036398
(2)Tf0	0,817345	1	0,817345	257,0242	0,039658
(3)tcoz	0,379364	1	0,379364	119,2957	0,058124
1 by 2	0,007669	1	0,007669	2,4117	0,364205
1 by 3	0,003524	1	0,003524	1,1081	0,483670
2 by 3	0,004413	1	0,004413	1,3878	0,448072
Error	0,003180	1	0,003180		
Total SS	2,186208	7			

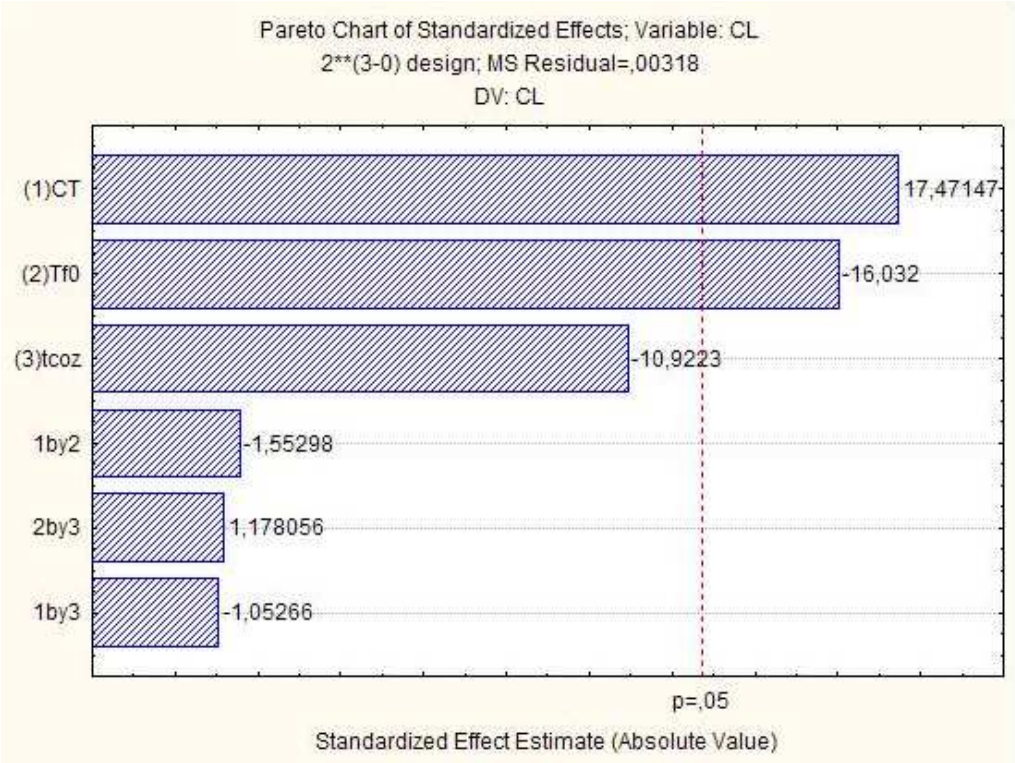


Figura 4.10: Pareto para das variáveis CT, Tfo, tCOZIMENTO para CL

4.4.3 Análise do Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO), do Álcali Efetivo (AE) e da Espessura (CT)

A Tabela 4.7 mostra a matriz com 8 experimentos, onde foram estudadas as 3 variáveis (tempo de cozimento, álcali ativo e espessura) que mais influenciavam a resposta para Concentração de Lignina Total (CL). Os sinais (-) negativo e (+) positivo indicam os limites inferiores e superiores para as simulações.

Tabela 4.7: Matriz de Planejamento Experimental Segundo Planejamento Fatorial Simples 2^3 para tCOZIMENTO, AE, CT para CL

Ensaios	tCOZIMENTO	AE	CT
1	+ 1	- 1	- 1
2	- 1	- 1	- 1
3	+ 1	+ 1	- 1
4	- 1	+ 1	- 1
5	+ 1	- 1	+ 1
6	- 1	- 1	+ 1
7	+ 1	+ 1	+ 1
8	- 1	+ 1	+ 1

Os efeitos estimados das variáveis, assim como as interações entre elas em cada resposta foram determinados e estão reportados na Tabela 4.8, para um intervalo de confiança de 95%. Para melhor visualização a Figura 4.11 mostra o Gráfico de Pareto para os efeitos estimados.

Tabela 4.8: Efeitos Estimados das Variáveis tCOZIMENTO, AE, CT, para CL

Effect Estimates; Var.:CL; R-sqr=,99939; Adj:,99574 (Design.sta)
2**(3-0) design; MS Residual=,0013158
DV: CL

Factor	Effect	Std.Err.	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0.829250	0.012825	64.6589	0.009845	0.666293	0.992207	0.829250	0.012825	0.666293	0.992207
(1)tCOZ	-0.449800	0.025650	-17.5361	0.036264	-0.775714	-0.123886	-0.224900	0.012825	-0.387857	-0.061943
(2)AE	-0.599600	0.025650	-23.3762	0.027217	-0.925514	-0.273686	-0.299800	0.012825	-0.462757	-0.136843
(3)CT	0.718850	0.025650	28.0253	0.022706	0.392936	1.044764	0.359425	0.012825	0.196468	0.522382
1 by 2	0.033600	0.025650	1.3099	0.415087	-0.292314	0.359514	0.016800	0.012825	-0.146157	0.179757
1 by 3	-0.029450	0.025650	-1.1481	0.456165	-0.355364	0.296464	-0.014725	0.012825	-0.177682	0.148232
2 by 3	-0.033250	0.025650	-1.2963	0.418307	-0.359164	0.292664	-0.016625	0.012825	-0.179582	0.146332

De acordo com as Tabelas 4.8 e 4.9 as variáveis CT e AE apresentam maior influência sobre a variável resposta CL.

Tabela 4.9: ANOVA para as variáveis tCOZIMENTO, AE, CT, para CL

ANOVA; Var.:CL; R-sqr=,99939; Adj:,99574 (Design.sta)
2**(3-0) design; MS Residual=,0013158
DV: CL

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)tCOZ	0.404640	1	0.404640	307.5135	0.036264
(2)AE	0.719040	1	0.719040	546.4476	0.027217
(3)CT	1.033491	1	1.033491	785.4197	0.022706
1 by 2	0.002258	1	0.002258	1.7159	0.415087
1 by 3	0.001735	1	0.001735	1.3182	0.456165
2 by 3	0.002211	1	0.002211	1.6804	0.418307
Error	0.001316	1	0.001316		
Total SS	2.164691	7			

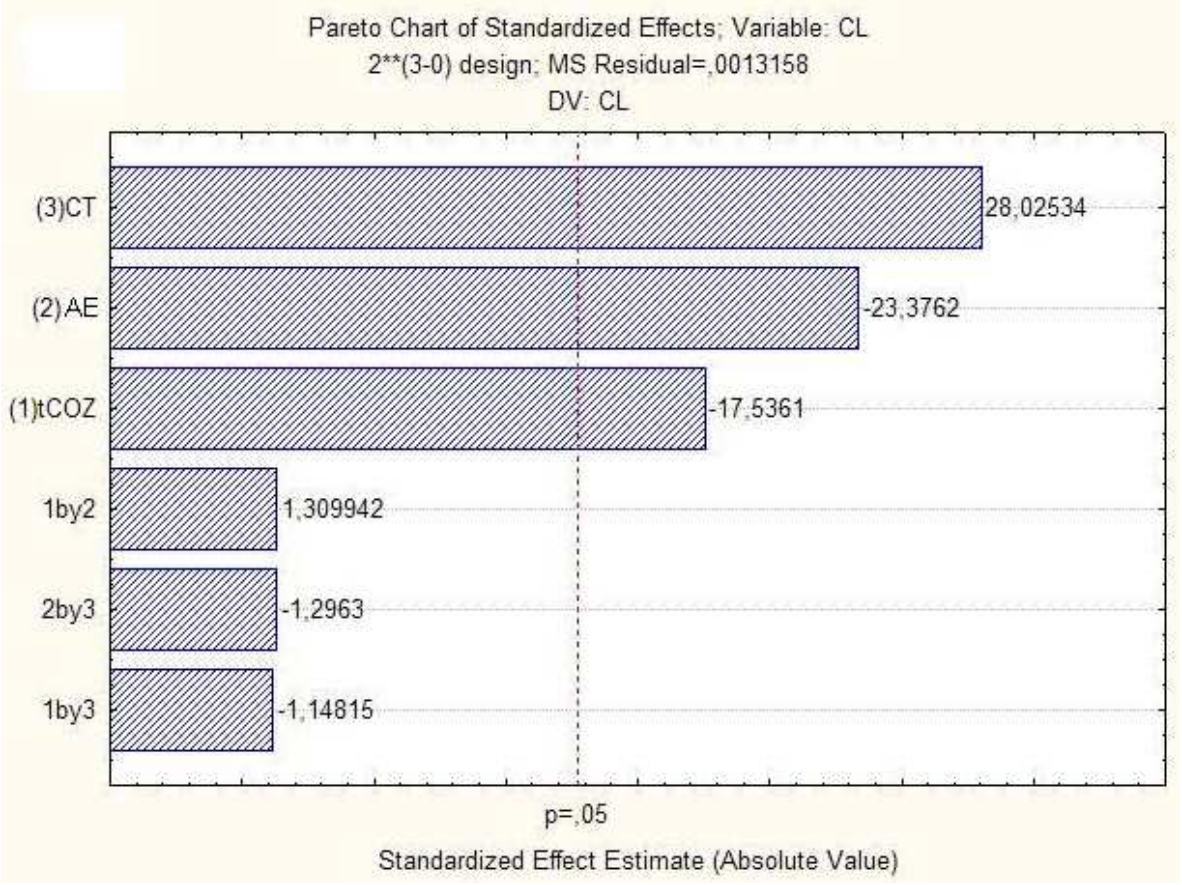


Figura 4.11: Pareto para as Variáveis tCOZIMENTO, AA, CT, para CL

4.4.4 Analise da Temperatura Inicial (Tfo), do Álcali Efetivo (AE) e da Espessura (CT)

A Tabela 4.10 apresenta a matriz com 8 experimentos, onde foram estudadas as 3 variáveis (temperatura inicial, álcali efetivo e espessura) que mais influenciavam a resposta para Concentração de Lignina Total (CL). Os sinais (-) negativo e (+) positivo indicam os limites inferiores e superiores para as simulações.

Tabela 4.10: Matriz de Planejamento Experimental Segundo Planejamento Fatorial Simples 2^3 para Tfo, AE e CT

Ensaios	Tfo	AE	CT
1	+ 1	- 1	- 1
2	- 1	- 1	- 1
3	+ 1	+ 1	- 1
4	- 1	+ 1	- 1
5	+ 1	- 1	+ 1
6	- 1	- 1	+ 1
7	+ 1	+ 1	+ 1
8	- 1	+ 1	+ 1

Os efeitos estimados das variáveis, assim como as interações entre elas em cada resposta foram determinados e estão reportados na Tabela 4.11, para um intervalo de confiança de 95%. Para melhor visualização a Figura 4.12 mostra o Gráfico de Pareto para os efeitos estimados.

Tabela 4.11: Efeitos estimados das variáveis Tfo, AE e tCOZIMENTO para CL

Effect Estimates; Var.:CL; R-sqr=,99929; Adj:,99501 (Design.sta)
2**(3-0) design; MS Residual=,0017258
DV: CL

Factor	Effect	Std.Err.	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	**+95,% Cnf.Limt**
Mean/Interc.	0.830763	0.014688	56.5626	0.011254	0.644140	1.017385	0.830763	0.014688	0.644140	1.017385
(1)Tf0	-0.612475	0.029375	-20.8502	0.030510	-0.985720	-0.239230	-0.306238	0.014688	-0.492860	-0.119615
(2)AE	-0.555825	0.029375	-18.9217	0.033614	-0.929070	-0.182580	-0.277913	0.014688	-0.464535	-0.091290
(3)tcoz	0.714975	0.029375	24.3396	0.026141	0.341730	1.088220	0.357488	0.014688	0.170865	0.544110
1 by 2	0.038775	0.029375	1.3200	0.412741	-0.334470	0.412020	0.019387	0.014688	-0.167235	0.206010
1 by 3	-0.086725	0.029375	-2.9523	0.207911	-0.459970	0.286520	-0.043362	0.014688	-0.229985	0.143260
2 by 3	-0.073475	0.029375	-2.5013	0.242126	-0.446720	0.299770	-0.036737	0.014688	-0.223360	0.149885

Tabela 4.12: ANOVA para as Variáveis Tfo, AE e tCOZIMENTO para CL

ANOVA; Var.:CL; R-sqr=,99929; Adj:,99501 (Design.sta)
2**(3-0) design; MS Residual=,0017258
DV: CL

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Tf0	0.750251	1	0.750251	434.7314	0.030510
(2)AE	0.617883	1	0.617883	358.0308	0.033614
(3)tcoz	1.022379	1	1.022379	592.4149	0.026141
1 by 2	0.003007	1	0.003007	1.7424	0.412741
1 by 3	0.015042	1	0.015042	8.7163	0.207911
2 by 3	0.010797	1	0.010797	6.2564	0.242126
Error	0.001726	1	0.001726		
Total SS	2.421085	7			

De acordo com as Tabelas 4.11 e 4.12 as variáveis tCOZ e Tfo apresentam maior influência sobre a variável resposta CL.

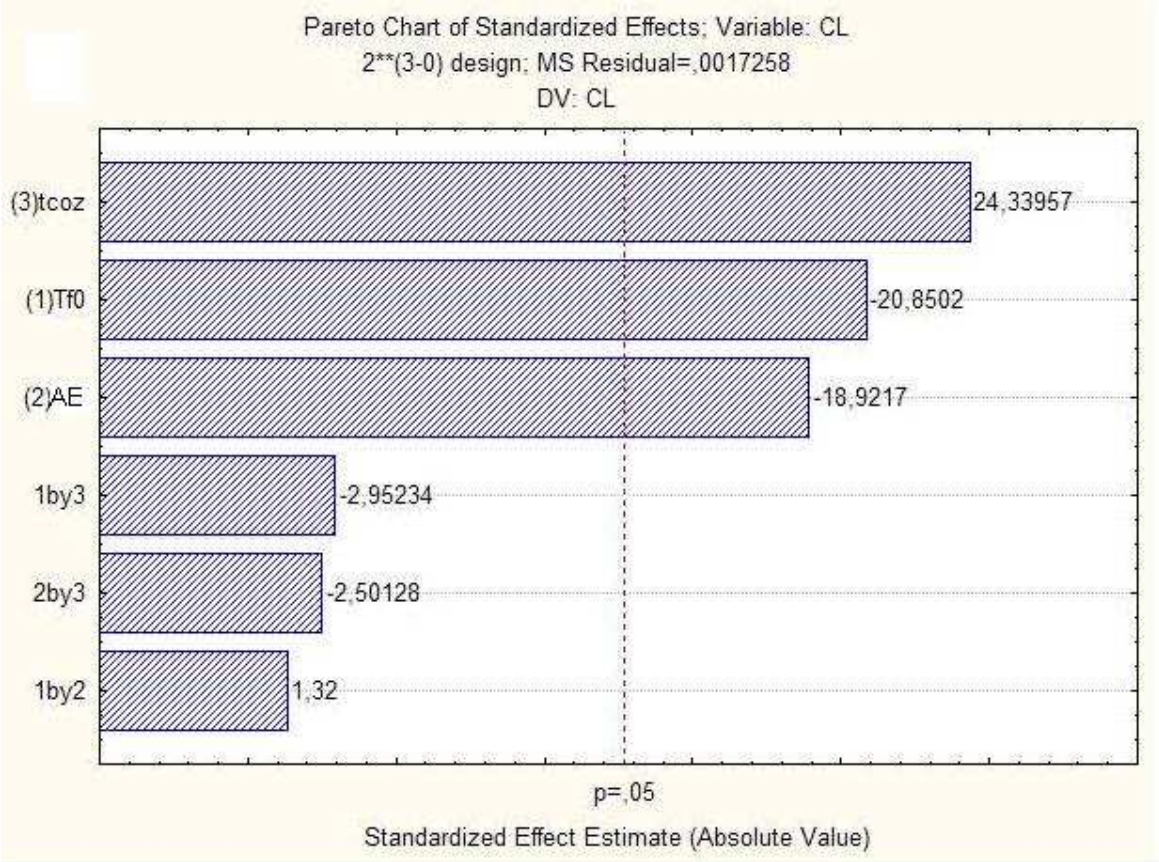


Figura 4.12: Pareto para as Variáveis Temperatura Inicial, AE e tCOZIMENTO

4.4.5 Análise da Temperatura Inicial (Tfo), do Álcali Efetivo (AE) e o Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO)

A Tabela 4.13 mostra a matriz com 8 experimentos, onde foram estudadas as 3 variáveis (temperatura inicial, álcali ativo e tempo de cozimento) que mais influenciavam a resposta para Concentração de Lignina Total (CL). Os sinais (-) negativo e (+) positivo indicam os limites inferiores e superiores para as simulações.

Tabela 4.13: Matriz de planejamento experimental segundo planejamento fatorial simples 2^3 para Tfo, AA e Tcozimento, para resposta CL

Ensaios	Tfo	AE	tCOZIMENTO
1	+ 1	- 1	- 1
2	- 1	- 1	- 1
3	+ 1	+ 1	- 1
4	- 1	+ 1	- 1
5	+ 1	- 1	+ 1
6	- 1	- 1	+ 1
7	+ 1	+ 1	+ 1
8	- 1	+ 1	+ 1

Observa-se que a temperatura inicial do digestor foi perturbada em ±2%, Concentração de Álcali Ativo foi perturbada em ± 10% e o Tempo de Cozimento foi perturbado em ±2%. Os níveis dos fatores que foram utilizados nos experimentos estão mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Limites Inferiores e Superiores

Fatores	Níveis	
	-1	+1
Tfo	78,4	81,6
AE	18,4	22,4
tCOZIMENTO	88,2	91,8

Na Tabela 4.15 pode ser observado as variáveis que apresentam efeitos estatisticamente significativos na conversão são a Temperatura Inicial do Digestor (Tfo), Concentração de Álcali Efetivo (AE) e o Tempo de Cozimento (tCozimento).

Tabela 4.15: Efeitos Estimados das Variáveis Tfo, AE, tCOZIMENTO para CL

Effect Estimates; Var.:CL; R-sqr=,99972; Adj:,99801 (Design.sta)
2**(3-0) design; MS Residual=,0005934
DV: CL

Factor	Effect	Std.Err.	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	**+95,% Cnf.Limt**
Mean/Interc.	0.825762	0.008613	95.8795	0.006640	0.716330	0.935195	0.825762	0.008613	0.716330	0.935195
(1)Tf0	-0.672825	0.017225	-39.0610	0.016295	-0.891689	-0.453961	-0.336413	0.008613	-0.445845	-0.226980
(2)AE	-0.611775	0.017225	-35.5167	0.017920	-0.830639	-0.392911	-0.305887	0.008613	-0.415320	-0.196455
(3)tcoz	-0.460125	0.017225	-26.7126	0.023821	-0.678989	-0.241261	-0.230062	0.008613	-0.339495	-0.120630
1 by 2	0.035875	0.017225	2.0827	0.284972	-0.182989	0.254739	0.017938	0.008613	-0.091495	0.127370
1 by 3	0.028025	0.017225	1.6270	0.350846	-0.190839	0.246889	0.014012	0.008613	-0.095420	0.123445
2 by 3	0.026475	0.017225	1.5370	0.367206	-0.192389	0.245339	0.013237	0.008613	-0.096195	0.122670

A ANOVA (Análise de Variância) é apresentada na Tabela 4.16 e foi usada para avaliar o desempenho do modelo ajustado. O valor do coeficiente de regressão (R^2) fornece a medida de quanto à variabilidade nos valores das respostas observadas pode ser explicada pelos fatores e suas interações. Um bom modelo (valores acima de 0,9 são considerados bons) explica a maior parte da variação nas respostas. Quanto mais R^2 se aproximar da unidade, mais preditivo será o modelo.

Tabela 4.16: ANOVA para as Variáveis Tfo, AE e tCOZIMENTO para CL

ANOVA; Var.:CL; R-sqr=,99972; Adj:,99801 (Design.sta)
2**(3-0) design; MS Residual=,0005934
DV: CL

Factor	SS	df	MS	F	**p**
(1)Tf0	0.905387	1	0.905387	1525.758	0.016295
(2)AE	0.748537	1	0.748537	1261.435	0.017920
(3)tcoz	0.423430	1	0.423430	713.564	0.023821
1 by 2	0.002574	1	0.002574	4.338	0.284972
1 by 3	0.001571	1	0.001571	2.647	0.350846
2 by 3	0.001402	1	0.001402	2.362	0.367206
Error	0.000593	1	0.000593		
Total SS	2.083494	7			

De acordo com as Tabelas 4.15 e 4.16 as variáveis Tfo e AE apresentam maior influência sobre a variável resposta CL Para melhor visualização a Figura 4.13 mostra o Gráfico de Pareto para os efeitos estimados.

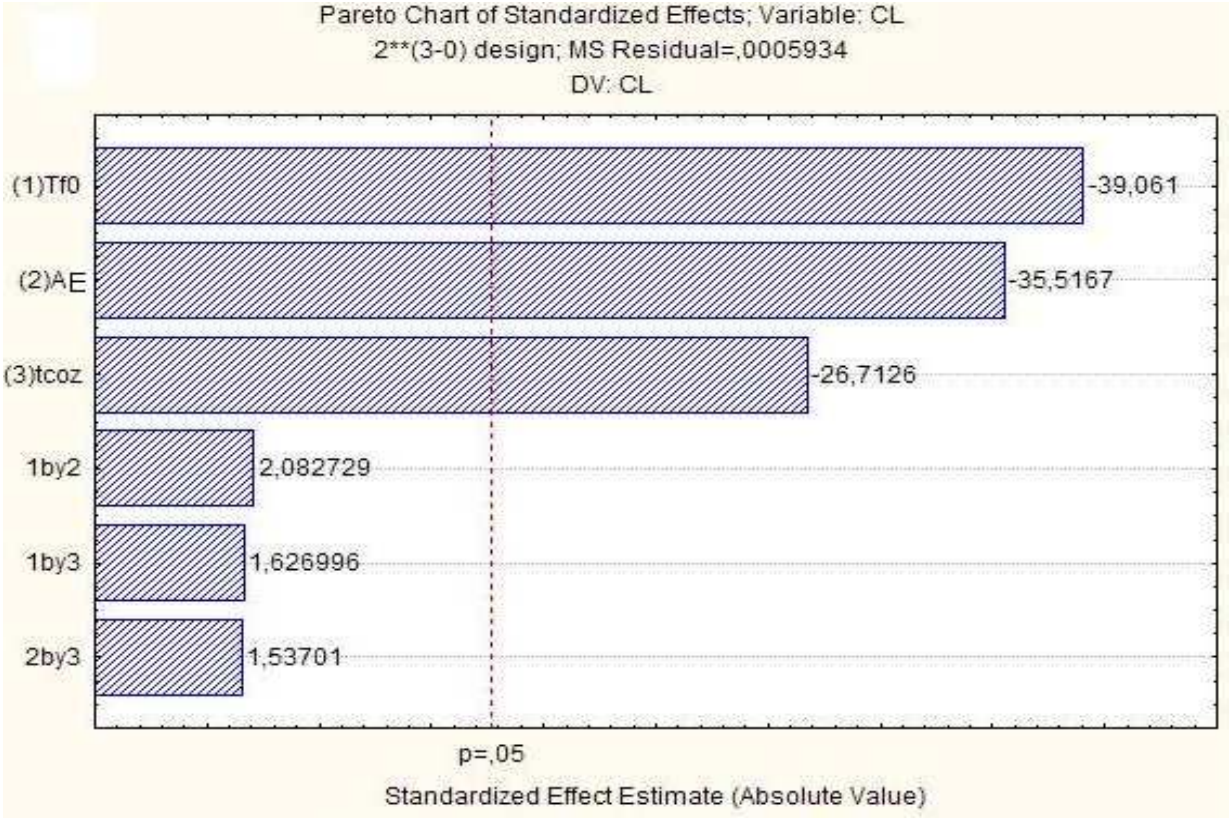


Figura 4.13: Pareto para as Variáveis Tfo, AA, tCOZIMENTO para CL

Dentre as possibilidades estudadas a que teve maior destaque entre as variáveis foi a desta seção que analisou a influencia da Temperatura Inicial (Tfo), do Álcali Efetivo (AE) e o Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO) na concentração de lignina, devido ao maior valor representado pelo gráfico de Pareto.

4.5 Otimização para o Digestor Contínuo

Na polpação Kraft, um fato a ser considerado é a sua baixa seletividade na remoção da lignina, resultando em altas perdas de carboidratos. Um meio de determinar como a seletividade do processo pode ser melhorada é a investigação sistemática da taxa de degradação dos carboidratos e seu relacionamento com a deslignificação, nas várias fases do cozimento.

Para produção de polpas branqueáveis (Branqueamento), a deslignificação deve ser estendida o máximo possível para diminuir o alto custo dos reagentes de branqueamento e minimizar a carga de poluente dos efluentes do branqueamento. Entretanto, em cozimento

convencional (caso de estudo) uma pequena quantidade residual de lignina não pode ser removida sem causar fortes reduções no rendimento e na qualidade da polpa (EVTUGUIN e NETO, 1997). Ainda segundo EVTUGUIN e NETO (1997), para a preservação de rendimento, a polpação Kraft de madeira de *Eucalyptus grandis* deve ser interrompida quando a deslignificação atingir o número Kappa de aproximadamente 17 a 18, correspondendo a cerca de 1,5 a 2,0% de lignina residual na polpa.

Segundo GELLERSTEDT (1995) as reações durante a polpação determinam, em grande extensão, a reatividade da lignina no branqueamento. Assim, os desenvolvimentos futuros das tecnologias de polpação devem ser direcionados para a obtenção de baixos números kappa, más com grande ênfase na reatividade da lignina residual. Um baixo número kappa, depois do cozimento, juntamente com uma lignina reativa e facilmente removida, são fatores essenciais para o sucesso do branqueamento.

Pelo Planejamento Fatorial temos que a carga alcalina, a temperatura e o tempo de cozimento são as variáveis mais importantes na polpação, os quais determinam o conteúdo final de lignina na polpa. Essas variáveis são aplicadas tanto nos processos convencionais como nos modificados. Em todos os processos químicos de produção de celulose, as variáveis como tempo e temperatura de deslignificação são de máxima importância, pois afetam diretamente a remoção de lignina e a qualidade do produto final. McDONOUGH et al. (2001) afirmam que as variáveis do processo que mais afetam o rendimento e o Número Kappa das celuloses eram o álcali ativo, a temperatura e o tamanho dos cavacos. Por esse motivo, essas três variáveis (álcali, temperatura e tempo) foram escolhidas para serem otimizadas.

Neste trabalho, seguiu-se o procedimento descrito na Norma NP 3186/95 na qual o IK da pasta se determina a partir do número de mililitros de uma solução de Permanganato de Potássio 0,1N consumidos por grama de pasta absolutamente seca, sob condições normalizadas, sendo o resultado corrigido para um consumo de 50%. Isto porque se deve utilizar uma quantidade de permanganato tal que leve a um consumo próximo de 50% do adicionado. O Permanganato não consumido ao fim de 10 minutos de reação com a suspensão de pasta, é determinado por Iodometria; a suspensão é adicionada Iodeto de Potássio, em excesso, e o iodo formado é titulado com uma solução de Tiossulfato de Sódio. Para as simulações, os limites superior e inferior variaram de ± 20%.

4.5.1 Otimização das Variáveis Carga Alcalina, a Temperatura e o Tempo de Cozimento em Função do Rendimento da Polpa

Os diversos processos de polpação podem ser classificados de acordo com seus rendimentos em polpa ou de acordo com o pH utilizado. De acordo com ASSUMPÇÃO et. al (1998) segue a Tabela 4.17 para rendimento das pastas. O nosso caso de estudo é a Polpação Química para celulose de fibra de eucalipto.

Tabela 4.17: Classificação dos Processos de Polpação com Base no Rendimento da Polpa

PROCESSO	RENDIMENTO SOBRE MADEIRA (%)
Mecânico	95-98
Termomecânico e quimimecânico	85-95
Semiquímico	65-85
Químico de alto rendimento	50-65
Químico	**40-50**
Químico para polpa solúvel	30-40

Foram realizadas algumas simulações visando otimizar as variáveis carga alcalina, temperatura e o tempo de cozimento. Para uma conversão máxima de lignina residual na polpa foi considerado que na saída do digestor a quantidade máxima de lignina residual não poderia ser maior que 1,5 a 2,0% como citado por NETO (1997). A conversão se deu em função da lignina residual, pois a mesma esta diretamente relacionada com o Número Kappa (quantidade de lignina remanescente na polpa).

Considerando-se que a lignina residual não seja superior a 2,5% o rendimento máximo obtido foi de 42%. O aumento da intensidade de deslignificação e de rendimento são geralmente antagônicos uma vez que os reagentes utilizados na polpação Kraft não são específicos para a remoção de lignina, removendo também os carboidratos, o que colabora para a redução de rendimento. Entretanto se considerarmos que a lignina residual não seja superior a 1,5%, segue a Tabela 4.18 para as variáveis otimizadas.

Tabela 4.18: Otimização para as Variáveis Tfo, AE e tcozimento até Lignina Residual de 1,5%

Tfo (°C)	AE (g/L de Na_2O)	tcozimento (min)	Rendimento (%)
70	30	90	**49**
100	24	72	
170	36	108	

Com este estudo pode-se concluir que o a conversão máxima da lignina residual teve um aumento de 42 para 49% com a condição de que na saída do digestor a quantidade da mesma não seja superior a 1,5%. Os valores das variáveis otimizadas foram para temperatura inicial Tfo = 70°C; Carga Alcalina AE = 30 g/L de Na_2O e tempo de cozimento tcozimento = 90min. Outros valores foram atribuídos às três variáveis com ± 20%, entretanto não foram obtidas conversões entre 42 e 49%.

RYDHOLM (1965) afirmou que a temperatura e o tempo de cozimento influenciavam fortemente o grau de deslignificação da celulose. A dissolução e a degradação dos carboidratos eram acentuadas em altas temperaturas e eram intensificadas pelo aumento do tempo de exposição nessas temperaturas. Pode-se afirmar que para temperaturas acima de 180°C a deslignificação alcalina torna-se pouco seletiva, não sendo recomendada. Em altas temperaturas a degradação dos carboidratos é de forma acelerada, resultando em perda de resistência e rendimento.

Segundo SILVA JÚNIOR (1994) várias modificações têm sido desenvolvidas e implementadas no processo Kraft. Estas modificações se enquadram basicamente em duas categorias: a melhoria das propriedades da polpa produzida e as necessidades de um aumento de rendimento, uma vez que para o processo Kraft este pode ser considerado relativamente baixo: são grandes as implicações econômicas relativas ao rendimento do processo Kraft, indo desde a intensidade das atividades siviculturais, passando por custos financeiros das unidades produtoras, atingindo conseqüentemente os custos de produção.

4.5.2 Simulações para a Carga Alcalina

O controle e otimização de um processo químico industrial requerem o desenvolvimento de um modelo matemático baseado, geralmente, em um estudo cinético. Deste resulta uma equação que fornece a velocidade de consumo ou formação de algum

componente-chave, em função da temperatura e a concentração de reagentes e produtos. Neste trabalho estudou-se a cinética dos constituintes da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) juntamente com a otimização para as variáveis Temperatura, tempo de cozimento, espessura do cavaco, sulfidez e carga alcalina.

Pesquisadores suecos desenvolveram modificações no processo Kraft que procuram maximizar a deslignificação, preservando, ao mesmo tempo, a resistência da celulose e o rendimento. Os principais conceitos desses processos são: concentração de álcali tão baixa e uniforme quanto possível durante todo o cozimento e durante a transição da fase inicial para a principal de deslignificação e concentração de lignina dissolvida mantida tão baixa quanto possível durante a última parte do cozimento (PASCOAL NETO et. al, 2004).

Caso as condições em que a concentração da carga alcalina dentro dos cavacos estiver muito baixa e as temperaturas estiverem altas (temperatura próxima a de cozimento) pode ser produzida uma polpa com baixa viscosidade e grande teor de rejeitos. A precipitação da lignina também pode ocorrer caso a carga alcalina (na fase de deslignificação) caia a um nível muito baixo.

Na polpação sabe-se que a quantidade total de licor branco (licor de cozimento) adicionado é diretamente proporcional à taxa de alimentação de cavacos e à relação álcali-madeira. A relação álcali-madeira baseia-se no grau de cozimento desejado e no álcali residual nos licores de extração. Devido a essa importância fizemos algumas simulações variando a carga alcalina para visualizar o comportamento dos carboidratos (celulose e hemicelulose) ao longo do tempo. Nas indústrias de celulose e papel a carga alcalina não é controlada durante o cozimento e sim, somente na alimentação do digestor como licor de cozimento. A Figura 4.14 apresenta variações da carga alcalina ao longo do tempo.

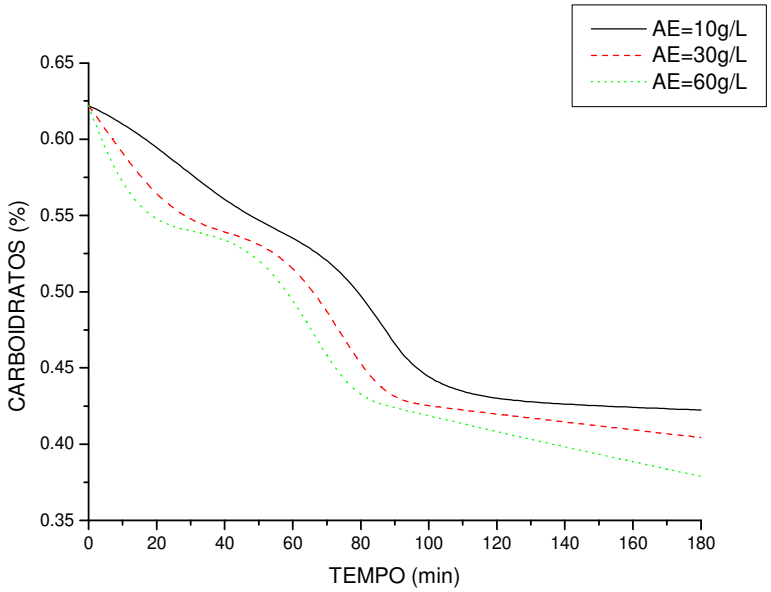


Figura 4.14: Comportamento do AE ao Longo do Tempo para os Carboidratos

A partir da Figura 4.14 podemos visualizar que os carboidratos são consumidos mais rapidamente com uma carga alcalina mais alta e vise-versa. Um baixo residual de álcali (AE = 10 g/L) indica que a concentração dos produtos químicos de cozimento está inadequada, o que pode resultar em números Kappa altos ou em uma grande quantidade de palitos na polpa descarregada. Por outro lado, uma carga alcalina mais alta (AE = 60 g/L) que o normal, poderia indicar uma má impregnação dos cavacos como resultados de uma vaporização insuficiente, um tempo de retenção reduzido na zona de impregnação devido a uma flutuação do nível dos cavacos, um tempo de cozimento insuficiente ou ainda uma sobrecarga de licor de cozimento aplicado.

Por conseguinte, sugerimos a implementação de um controle na carga alcalina visto que é importante manter a carga de licor de cozimento e otimizar a sua distribuição percentual nas diferentes zonas do digestor a fim de assegurar um cozimento mais uniforme.

4.5.3 Redes Neurais

Redes Neurais Artificiais são concepções em hardware e/ou software baseadas no mecanismo de funcionamento do cérebro sendo, portanto, capazes de aprender com a experiência. Deste modo, é possível executar tarefas como recuperação da informação, diagnósticos complexos, previsão, reconhecimento de padrão contendo ruído ou dados distorcidos entre outras (LOTUFO et. al, 2003).

Como já mencionado no Capítulo 2, Redes Neurais são programas de computador que simulam o processo de aprendizado do cérebro humano, num passo tentativo no sentido de imitar a inteligência Humana (RUBINI e YAMAMOTO, 2006). Elas se compõem de neurônios – elementos de processo – que estão altamente interligados. No cérebro artificial, os neurônios são dispostos em camadas, podendo ser ligados a neurônios da mesma ou de camadas diferentes, através de adições ponderadas e funções ativadas de diferentes espécies (OLM, 1981 e VIOLETTE, 2003).

4.5.4 Modelo Neural para Digestor Contínuo

O processo de polpação da madeira utilizado pela fábrica alvo deste estudo é o Kraft. Nele os cavacos de madeira são cozidos em um digestor contendo basicamente uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e de sulfeto de sódio (Na_2S), denominada licor branco ou licor de cozimento (PARK et. al, 2005).

No digestor contínuo os cavacos transbordam do separador de topo e caem na Zona de Impregnação do digestor. É nesta fase do processo que deve ocorrer à penetração total do licor de cozimento nas áreas internas dos cavacos. Na Zona de Cozimento, a temperatura é aumentada pelo sistema de circulação forçada do licor através do trocador de calor, até atingir a temperatura de cozimento. Por fim, a Zona de Lavagem tem a finalidade de parar a reação de deslignificação. Esta se inicia com a circulação do licor extraído da peneira inferior do conjunto de peneiras situado entre as zonas de lavagem e cozimento. O licor de lavagem injetado desloca o licor de cozimento da coluna de cavacos, resfriando-se até um ponto onde a reação química cessa. A Figura 4.15 apresenta as principais etapas de um Digestor Contínuo e a Figura 4.16, uma foto de um digestor contínuo.

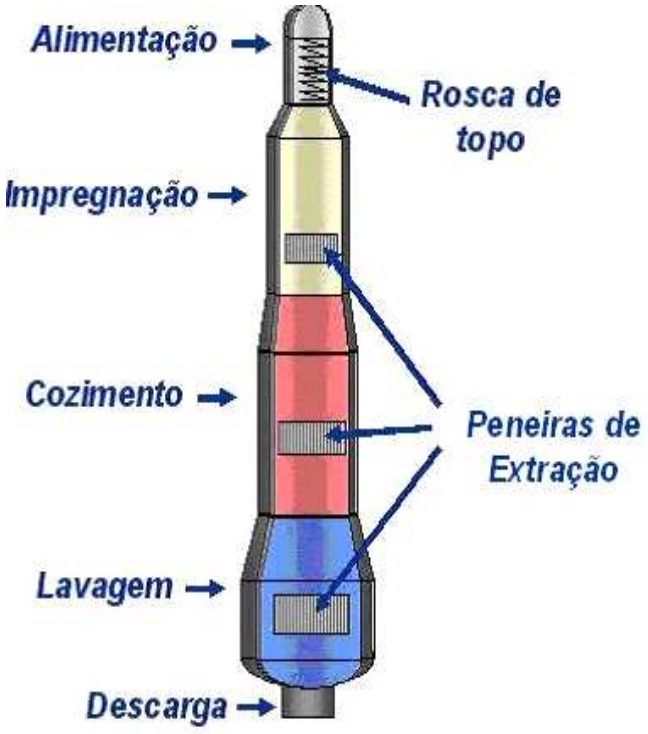


Figura 4.15: Etapas dentro de um Digestor Contínuo (Fonte: KNOWPULP)

Figura 4.16: Foto de um Digestor Contínuo (Fonte: KNOWPULP)

Numa tentativa de adequação às questões ambientais e econômicas, o processo Kraft vem sendo objetivo de numerosos estudos que visam aumentar o rendimento do processo e diminuir seu impacto ambiental, causado, principalmente, pelo uso de seqüências de branqueamento com cloro elementar e elementos clorados. Em virtude desse quadro, pesquisas avançaram no sentido de desenvolver tecnologias que permitam reduzir o Número Kappa (quantidade de lignina remanescente na polpa) da polpa durante o cozimento, diminuindo, assim, a necessidade de reagentes químicos no branqueamento e, conseqüentemente, a formação de substâncias tóxicas nos efluentes.

Vários processos de cozimento Kraft modificados (RDH, Enerbacth, Superbatch, MCC, EMCC, ITC) têm atingido esse objetivo, permitindo a produção de polpas de boa qualidade com Números Kappa relativamente baixos (GELLERSTEDT, 1995).

A solução de qualquer problema passa por relacionar de alguma maneira a sua entrada com a sua saída. Em outras palavras, utilizar as variáveis de entrada para explicar a

variável de saída do problema (característica de interesse que se deseja modelar). Há várias técnicas que podem ser usadas para realizar este mapeamento entrada/saída, tais como: equações diferenciais, sistemas lineares, redes neurais artificiais, entre outras.

No caso específico de digestores, cujo ambiente é significativamente complexo por envolver fenômenos físico-químicos esta tarefa não é fácil. Portanto, esta etapa do trabalho tem como objetivo a construção de um modelo de redes neurais para a variável de interesse que é o Número Kappa. O desenvolvimento deste trabalho é baseado na rede utilizada no trabalho de LONA BATISTA (1996).

O sucesso da análise global depende do banco de dados disponível. A massa de dados tem que satisfazer os quesitos: qualidade, ao retratar o sistema adequadamente, e quantidade, ao ter um tamanho mínimo suficiente (PARK et. al, 2005).

A etapa de seleção de variáveis tem por objetivo identificar dentre as inúmeras variáveis operacionais as que têm real influência sobre a variável Número Kappa.

A metodologia utilizada nesse trabalho foi dividida em três etapas:

- Coleta de dados na unidade fabril;
- Identificação das variáveis operacionais, dentre as inúmeras à disposição, as que realmente têm influência sobre a variável a ser predita e analisada;
- Depois de selecionadas as variáveis utiliza-se a técnica de redes neurais artificiais (RNAs) para predizer a variável de interesse a partir das variáveis operacionais selecionadas.

A eficácia das ferramentas de engenharia, baseadas nos conceitos mais avançados de redes neurais artificiais, se manifesta na forma de dois aspectos básicos: redução drástica da participação do usuário em seu desenvolvimento e capacidade de estimação automática da complexidade dos problemas a serem tratados → solução dedicada → menor custo computacional para implementação da solução (VON ZUBEN, 2005).

Vale lembrar que sempre quando possível, é interessante coletar, além daquelas variáveis com influência já reconhecida sobre a variável resposta, outras que também fazem parte do sistema. Isto porque, com os dados à disposição, um estudo com o intuito de descobrir e quantificar relações entre variáveis de entrada e de saída pode ser realizado e, como resultado, alguma variável antes marginalizada pode ser então identificada como importante para a explicação e o controle da variável de saída.

4.5.4.1 Coleta de Dados para o Digestor Contínuo

O banco de dados utilizado para a modelagem neural deve satisfazer o quesito qualidade, ao retratar o sistema adequadamente, e quantidade, ao ter uma dimensão mínima para que a rede consiga extrair informações a respeito do problema com sucesso (HAYKIN, 2001).

Após a coleta dos dados, houve a seleção das variáveis que possivelmente têm maior influência sobre o Número Kappa. Esta escolha dos dados iniciais foi baseada no trabalho de AGUIAR (1997).

4.5.4.2 Definição da Arquitetura Neural

A arquitetura da rede neural usada, além das camadas de entrada e saída, tem uma camada intermediária (ou oculta). As funções de transferência da camada oculta e saída são, respectivamente, a função sigmoidal e tangente hiperbólica.

Segundo DEMUTH e BEALE (2001), uma rede contendo uma camada oculta cuja função de transferência seja sigmoidal é capaz de aproximar qualquer função contínua. O objetivo de qualquer modelagem é aproximar a função real, responsável pela descrição entre a entrada e a saída do problema, por uma função dada pela técnica de modelagem.

4.5.4.3 Definição da Quantidade de Neurônios Ocultos

Usualmente as camadas são classificadas em três grupos: Camada de Entrada: onde os padrões são apresentados à rede; Camadas Intermediárias ou Ocultas: onde é feita a maior parte do processamento, através das conexões ponderadas; podem ser consideradas como extratoras de características e Camada de Saída: onde o resultado final é concluído e apresentado.

A quantidade de neurônios na camada de entrada e saída é definida automaticamente, sendo igual ao número de variáveis de entrada e saída, respectivamente. No entanto, a definição da quantidade de neurônios em cada camada intermediária tem geralmente base empírica. Sendo alta, a rede pode sobreajustar os dados usados para construção do modelos neural, perdendo a capacidade de generalização e, por outro lado,

sendo baixa, ela pode ser incapaz de extrair informações para modelar o problema (PARK et. al, 2005). Neste estudo a quantidade de neurônios em cada camada intermediária foi variada de 2 até 10.

4.5.4.4 Seleção do Modelo Neural

A seleção do modelo que "melhor explica" a variável de interesse (Número Kappa) foi baseada no cálculo do erro quadrático (E) dado pela Equação 4.1. A quantidade de neurônios ocultos é definida pelo modelo neural que apresentar menor erro para o conjunto de validação, ou seja, para os dados até então desconhecidos pela rede (HAYKIN, 2001). O "software" utilizado para fazer as simulações foi o Fortran.

$$E = \frac{1}{V}.\sum_{i=i}^{V}\left(y_i - d_i\right)^2 \tag{4.1}$$

4.5.4.5 Desenvolvimento do Modelo Neural

Primeiramente foram definidas quais seriam as variáveis de entradas da rede neural. A seleção foi realizada com base no trabalho desenvolvido por AGUIAR (1997). A partir da escolha das 10 variáveis de entrada (Temperatura, Álcali Efetivo e Fator H nas três zonas do digestor, além do Número Kappa que é igual para todas as zonas do digestor), foram coletados os dados industriais e para cada variável determinou-se um limite superior e inferior.

Como os conjuntos dos dados industriais estavam desordenados e os limites inferior e superior para cada variável de entrada não coincidia, foi realizada nova ordenação dos conjuntos de dados para que os mesmos pudessem abranger todo o intervalo de cada variável, respectivamente. Assim, com esta nova ordenação dos dados foi possível iniciar a rede neural para os dados de treinamento e validação.

A rede neural para treinamento utiliza 30 conjuntos de dados e a rede para validação, 9 conjuntos de dados totalizando 39 conjuntos de dados industriais. A rede neural segue o esquema da Figura 4.17:

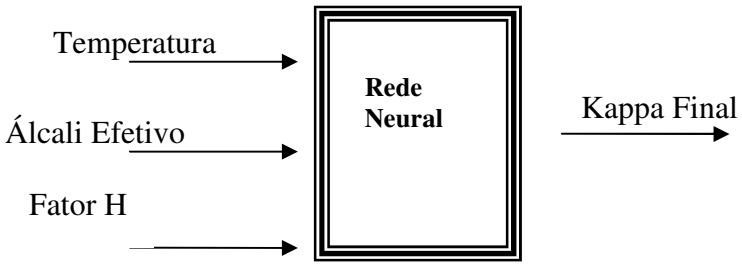


Figura 4.17: Esquema da Rede Neural Adotada no Trabalho

Na modelagem do digestor contínuo as principais variáveis de entrada são:

- **Na Zona CDTopo (Impregnação):** Temperatura, Fator H e Álcali Efetivo;
- **Na Zona CD1 (Aquecimento):** Temperatura, Fator H e Álcali Efetivo;
- **Na Zona CD2 (Cozimento):** Temperatura, Fator H e Álcali Efetivo.

O Número Kappa de entrada é igual para todas as zonas do digestor contínuo. Zona CD refere-se às zonas onde se encontram as peneiras de extração. Na Zona CDTopo temos a etapa de Impregnação. Na Zona CD1 temos a etapa de Aquecimento e por fim na Zona CD2 a etapa de Cozimento.

Após a nova ordenação dos dados para as dez variáveis de entrada, iniciou-se o treinamento da rede. A camada de entrada da rede neural recebeu 4 variáveis de entrada (Temperatura, Fator H, Álcali Efetivo e Número Kappa todos dados industriais). Seus sinais são transmitidos para 3 camadas ocultas, com 6 neurônios. A camada de saída é composta por apenas 1 neurônio, cujo resultado corresponde ao Número Kappa. As definições das terminologias usadas estão no ANEXO A.

Logo, podemos dizer que Número Kappa é a medida da quantidade de lignina remanescente no licor após o cozimento, esta pode ser obtida através de 2 métodos o SCAN C 1:77 e TAPPI Standard Method 236 om-85(11). Em outras palavras, é a medida do grau de deslignificação da celulose. Neste trabalho será utilizada a equação 4.2, pois é a mais utilizada na literatura.

$$Número \quad Kappa = \%Lignina \quad \times \quad 6{,}546 \tag{4.2}$$

4.5.5 Desenvolvimento da Rede Neural para Digestor Contínuo

Os dados industriais de entrada foram extraídos de tabelas do Excel fornecidos pela empresa e foram colocados em arquivos com terminação (*.DAT), para que fosse possível sua leitura pelo programa.

A empresa forneceu 39 conjuntos de dados, com 22 variáveis de processo e respectivos resultados – Número Kappa e propriedades das fibras. Para treinarmos a Rede Neural utilizamos primeiramente 30 conjuntos de dados. Os demais 9 conjuntos de dados foram utilizados para a validação da Rede Neural. Normalmente, os dados coletados são separados em duas categorias: dados de treinamento, que serão utilizados para o treinamento da rede e dados de teste, que serão utilizados para verificar seu desempenho sob condições reais de utilização.

Além dessa divisão, pode-se usar também uma subdivisão do conjunto de treinamento, criando um conjunto de validação, utilizado para verificar a eficiência da rede quanto a sua capacidade de generalização durante o treinamento, e podendo ser empregado como critério de parada do treinamento.

Foram realizadas as simulações de acordo com as respectivas zonas, ou seja, para o digestor contínuo foram feitas simulações para Zona de Impregnação, Zona de Aquecimento e Zona de Cozimento. Pelo fato de as simulações terem sido feitas por zona, foi possível compararmos os resultados obtidos com os do Modelo Determinístico.

Primeiramente, foram definidos quais os valores que seriam utilizados para MI (Taxa de Aprendizagem) e MO (Momentum), variando entre [0,1]. O menor erro gerado para as simulações de dados de treinamento ocorreu com os valores de MI igual a **0,99** e o MO igual a **0,99**. Logo, estes valores permaneceram constantes durante as simulações.

Foram simulados valores entre 2 e 10 neurônios na camada oculta. A quantidade de neurônios na camada oculta é definida a partir do menor erro de treinamento e erro da validação.

O número de interações também foi definido a partir do menor erro gerado pelas simulações. Foram feitas simulações com 1.000, 10.000 e 100.000 interações, escolhendo-se o último valor, pois apresentou menor erro. Neste trabalho são apresentados somente os dados gerados a partir de **100.000** interações.

A Figura 4.18 apresenta o fluxograma que será empregado para o cálculo do Número Kappa no Modelo Neural.

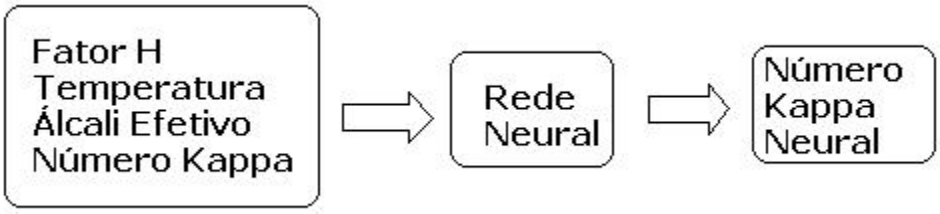


Figura 4.18: Esquema do Modelo Neural

As simulações foram divididas em 3 zonas, Zona de Impregnação, Zona de Aquecimento e Zona de Cozimento. Para os dados de entrada temos 3 variáveis (Temperatura, Fator H, Álcali Efetivo) e uma de saída (Kappa Final).

4.5.6 Escolha dos parâmetros a serem utilizados na Rede Neural

Primeiramente para as simulações foram escolhidos os números máximos de iterações, em seguida, os valores de Taxa de Aprendizagem (MI), Termo de Momentum (MO) e por fim o número de neurônios na camada oculta. Para estas foram utilizados os dados da Zona de Impregnação.

Após a determinação destes parâmetros, iniciaram-se as simulações para cada zona do digestor contínuo (Zona de Impregnação, Zona de Aquecimento e Zona de Cozimento).

4.5.6.1 Número de Interações

Primeiramente foram definidos quais os números máximos de iterações que o software deverá executar. Para isso, foram realizadas simulações com 1.000, 10.000 e 100.000 iterações, para MI e MO iguais a 0,99 e número de neurônios na camada oculta igual a **6**.

Neste caso, foi escolhido o número de 100.000 iterações, pois os erros apresentados com 1.000 e 10.000 iterações eram mais altos.

A Tabela 4.19 apresenta os resultados obtidos das primeiras simulações objetivando a escolha do número máximo de iterações que o programa executará.

Tabela 4.19: Resultados para Escolha dos Números de Interações

MI/MO = 0,99 n^o **neurônios = 6**	**1.000**	**10.000**	**100.000**
Erro treinamento	0,7429	$9,8571 \times 10^{-2}$	$4,9513 \times 10^{-6}$
Erro validação	0,1553	0,1469	0,0791

4.5.6.2 Valores para Taxa de Aprendizagem (MI) e para Termo de Momentum (MO)

Para avaliar qual o valor a ser utilizado para a Taxa de Aprendizagem (MI) e para Termo de Momentum (MO), foram realizadas simulações com valores entre [0,1] com 100.000 iterações. Os valores utilizados foram: 0,25; 0,45 e 0,99 com um número de neurônios na camada oculta igual a 6. O número de neurônios na camada de entrada é igual a 4 (Temperatura, Álcali Efetivo, Fator H e Número Kappa) e na camada de saída é igual a 1 (Número Kappa). A Tabela 4.20 apresenta os valores escolhidos para MI e MO.

Tabela 4.20: Resultado para Escolha dos Valores de MI e MO

MI	**MO**	**N^o de Neurônio na Camada Oculta**	**Erro Gerado Aprendizagem**	**Erro Gerado Representa**
0,25	0,25	6	$2,5143 \times 10^{-2}$	0,4119
0,45	0,45	6	$2,9111 \times 10^{-2}$	0,8245
0,99	**0,99**	6	**$4,9513 \times 10^{-6}$**	**0,0791**

A partir dos resultados obtidos com 100.000 iterações e MI e MO variando de 0,25 á 0,99 escolhemos o valor para MI e MO igual a 0,99; pois este apresentou o menor erro tanto para validação quanto para treinamento.

4.5.6.3 Número de Neurônios na Camada Oculta

Para a escolha do número de neurônios na camada oculta foram realizadas simulações com neurônios variando entre 2 e 10. A Tabela 4.21 apresenta os dados de entrada que são fixos e a Tabela 4.22 os resultados obtidos com as simulações. A função utilizada para estas simulações foi a Função Sigmoidal. Para os dados de entrada temos 3 variáveis (Temperatura, Fator H, Álcali Efetivo) e uma de saída (Kappa Final). Após as simulações, a escolha do número de neurônios na camada oculta se deu a partir do menor erro gerado tanto na validação quanto no treinamento dos dados.

Tabela 4.21: Dados de Entrada para as Simulações com Valores Fixos

MI	0,99
MO	0,99
Iterações	100.000,00
nº de neurônio na camada de entrada	3
nº de neurônio na camada de saída	1
nº de neurônio na camada total	3

Tabela 4.22: Resultados das Simulações

Nº de Neurônio na Camada Oculta	Erro Treinamento	Erro Validação
2	0,3695	2,1219
4	$9{,}1489 \times 10^{-2}$	0,0514
6	**$4{,}9513 \times 10^{-6}$**	**0,0791**
8	$4{,}1812 \times 10^{-5}$	0,0758
10	$9{,}1611 \times 10^{-6}$	3,1696

Com os dados apresentados pela Tabela 4.22 foi possível observar que simulações realizadas com 6 neurônios na camada oculta obtiveram os menores erros tanto para validação quanto para treinamento. Essa escolha também pode ser visualizada pela Figura 4.19, a seguir. Logo, para as simulações nas zonas do digestor contínuo (Zona de Impregnação, Zona de Aquecimento e Zona de Cozimento), serão utilizados 6 neurônios.

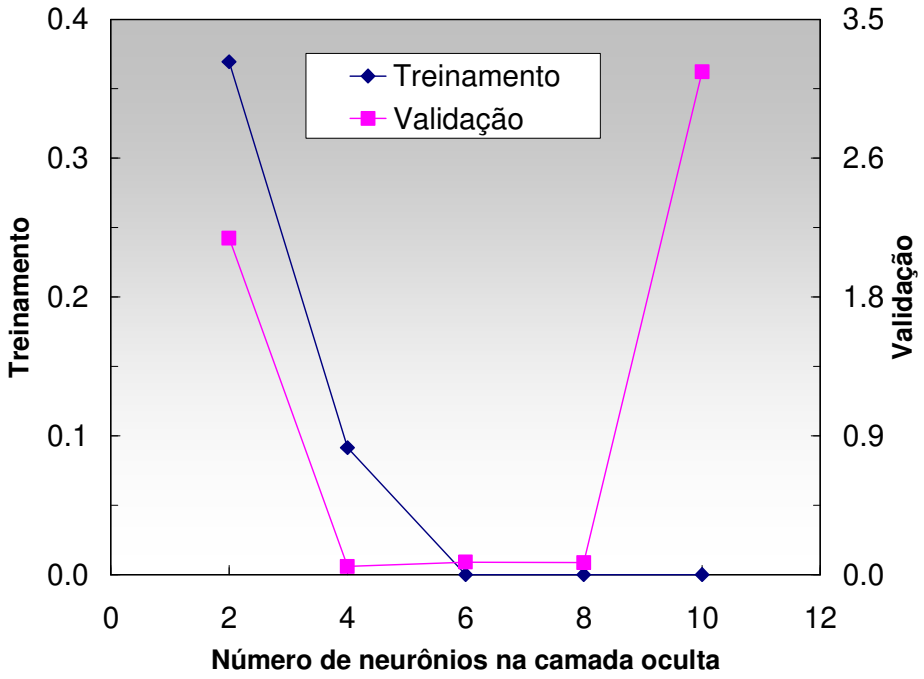


Figura 4.19: Escolha do Número de Neurônios na Camada Oculta

4.5.6.4 Parâmetros Obtidos

A partir das simulações realizadas foi possível a definição de alguns parâmetros que permanecerão constantes ao longo das futuras simulações específicas para cada zona do digestor contínuo. Estes parâmetros são apresentados de forma resumida na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Parâmetros a serem Utilizados como Padrão para Futuras Simulações

Número de Interações	100.000,00
MI/MO	0,99
Nº de Neurônio na Camada Oculta	6

4.5.7 Modelo Híbrido utilizando dados para Digestor Contínuo

Após as simulações com o Modelo Determinístico e Modelo Neural foi possível à realização do Híbrido. O desenvolvimento do Modelo Híbrido para predição do Número

Kappa, obedece ao esquema mostrado na Figura 4.20. A escolha da predição do Número Kappa deve-se pelo fato dessa variável ser a mais utilizada na indústria de celulose e papel para quantificar a extensão das reações ocorridas no processo, simbolizando o teor de lignina, material não desejado, remanescente com as fibras.

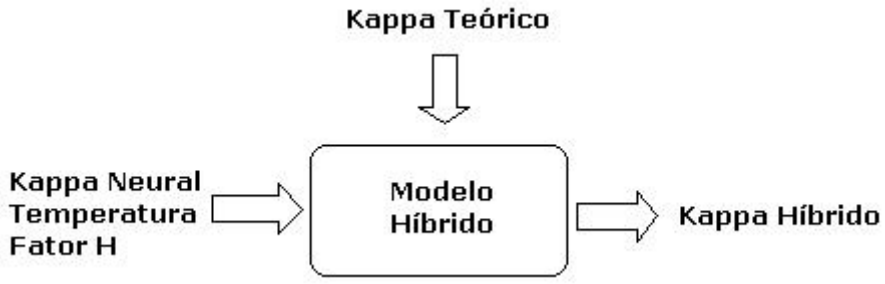


Figura 4.20: Esquema do Modelo Híbrido

As Redes Neurais produzem um modelo do processo onde não se pode medir o efeito de cada variável exatamente, devido à baixa influência de cada node no padrão input-output, ou seja, um modelo de difícil interpretação. Também não atingem resultados satisfatórios fora da região de treinamento.

Para solucionar este problema, uma técnica é combinar modelos baseados nos princípios físicos aproximados, para as partes conhecidas e/ou lineares do processo, com redes neurais para estimar parâmetros não lineares ou complexos, de forma a minimizar as incertezas, são as chamadas Redes Neurais Híbridas.

As Redes Neurais Híbridas podem ser aplicadas de inúmeras maneiras, dependendo do grau de informação e da quantidade e qualidade dos dados experimentais. Também podem ser implementadas em paralelo e/ou em série com modelos paramétricos, além de operar em conjunto com outras 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.

O Número Kappa é utilizado no controle do cozimento para a determinação do grau de deslignificação. Todavia, esse grau de deslignificação também está relacionado às

propriedades das fibras, uma vez que o menor teor de lignina irá promover uma maior ligação entre as fibras, aumentando a resistência da folha de papel.

4.5.8 Resultados do Modelo Neural, Modelo Determinístico e Modelo Híbrido para Digestor Contínuo

4.5.8.1 Zona de Impregnação

A etapa de Impregnação consiste na expulsão de todo ar do interior dos cavacos, permitindo um tratamento químico e térmico idêntico a todas as fibras, podendo obter um desfibramento uniforme. Geralmente, a Impregnação é realizada com vapor seguido de licor. Os cavacos permanecem na Zona de Impregnação de 45 a 60min, numa Temperatura de 135 á 140ºC. A etapa de Impregnação é apresentada pela Figura 4.21. As simulações para o digestor contínuo foram realizadas com dados industriais.

Uma parte do calor é gerada pelas reações exotérmicas entre os componentes do licor e da madeira e uma parte é fornecida pela injeção de vapor de média pressão. Se a impregnação não se der de forma adequada, a reação não ocorrerá de forma uniforme, o que leva ao aumento da fração de rejeitos. Além do mais a superfície dos cavados pode cozinhar demais, diminuindo as propriedades da pasta obtida.

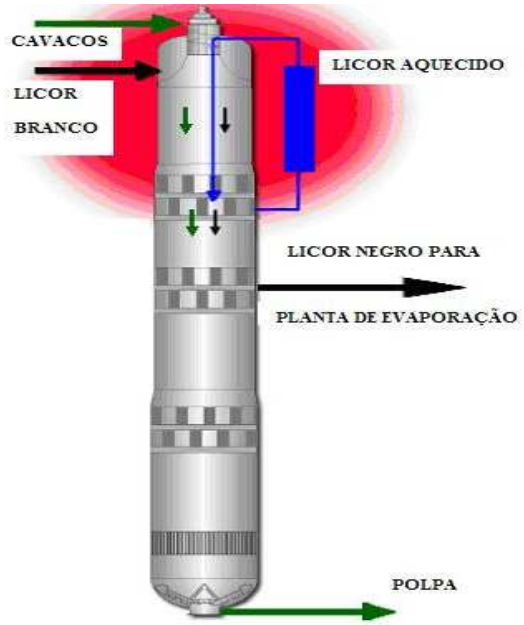


Figura 4.21: Zona de Impregnação do Digestor (Fonte: KNOWPULP)

As simulações utilizando o software para Rede Neural na Zona de Impregnação utilizaram os dados de entrada da Tabela 4.24 juntamente com os dados industriais para a respectiva zona e o tempo de impregnação utilizado está entre 45 e 60 min, neste caso utilizaremos 55 min.

Tabela 4.24: Dados de Entrada para Simulação na Zona de Impregnação

Densidade	0,6 kg/dm^3	**Tempo cozimento final**	170 min
Espessura	3 mm	**Tempo impregnação**	55 min
Porosidade	0,59	**Tempo amostragem**	1 min
Razão Licor/Madeira VLW	4,0 L/kg	**Concentração Álcali leitura**	31 g/LNa_2O de AE
Tfo	110	**Concentração Sulfeto leitura**	26%

O comportamento do Número Kappa Teórico é obtido através do Modelo Determinístico. O modelo gera valores para a Lignina Total que é utilizada para o cálculo do Número Kappa pela equação KYRKLUND et. al (1969) citado em MAXIMOVA (2004). A Figura 4.22 apresenta o comportamento do Número Kappa Teórico ao longo da Temperatura para a etapa de Impregnação. Podemos observar que o Número Kappa diminui com o aumento da temperatura, além de ter uma queda lenta durante esta etapa. O comportamento do Número Kappa Teórico está diretamente relacionado ao consumo de

Lignina ao longo do Digestor Contínuo nesta etapa de Impregnação. Isto pode ser observado pela equação KYRKLUND et. al (1969).

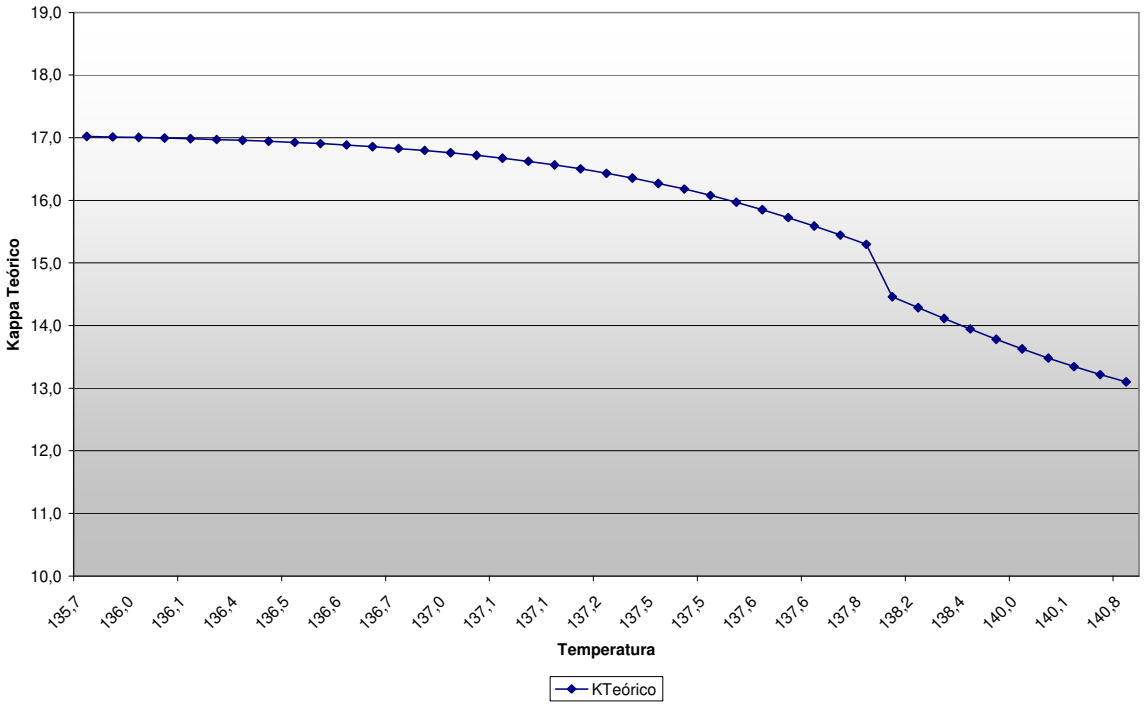


Figura 4.22: Comportamento do Número Kappa Teórico vs Temperatura

Para a Figura 4.23 temos os resultados obtidos com as simulações tanto para o Modelo Neural quanto para o Híbrido. No mesmo gráfico apresentamos os valores para o Número Kappa referente aos dados da Fábrica para podermos observar o comportamento do mesmo. Temos que o comportamento para ambos apresenta a mesma tendência validando o Modelo utilizado para as simulações de Redes Neurais e Modelo Híbrido.

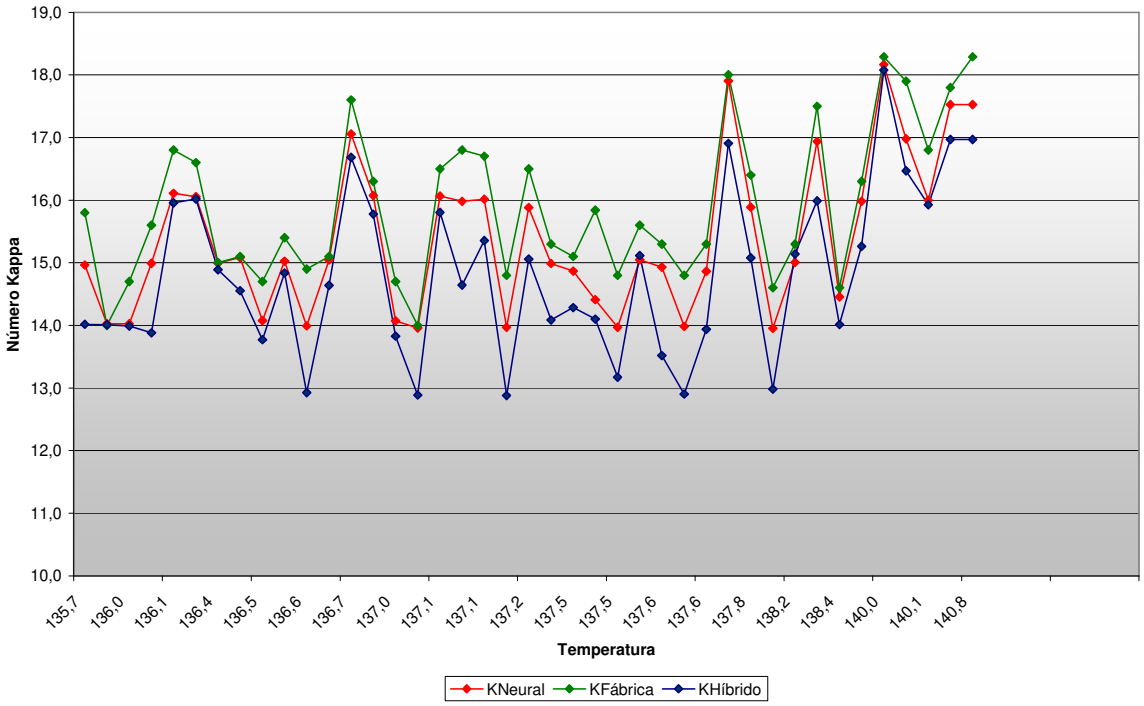


Figura 4.23: Comportamento dos Modelos Neural, Híbrido e dados Industriais para Zona de Impregnação

4.5.8.2 Zona de Aquecimento

Os cavacos e o licor descem da Zona de Impregnação para a Zona de Aquecimento, onde a temperatura é elevada em duas etapas. Na parte superior da Zona de Aquecimento, a temperatura dos cavacos é elevada até 150ºC. Na parte inferior, a temperatura dos cavacos passa de cerca de 145 para 165ºC. Para as simulações os cavacos permanecem na Zona de Aquecimento por um período de 30 min com uma Temperatura inicial (Tfo) igual a 130ºC e uma Temperatura final de 160ºC. Os demais dados de entrada seguem os apresentados pela Tabela 10.7.

A Figura 4.24 apresenta o comportamento do Número Kappa Teórico ao longo da Temperatura para a etapa de Aquecimento. Podemos observar que o Número Kappa diminui com o aumento da temperatura, além de ter uma queda lenta durante esta etapa.

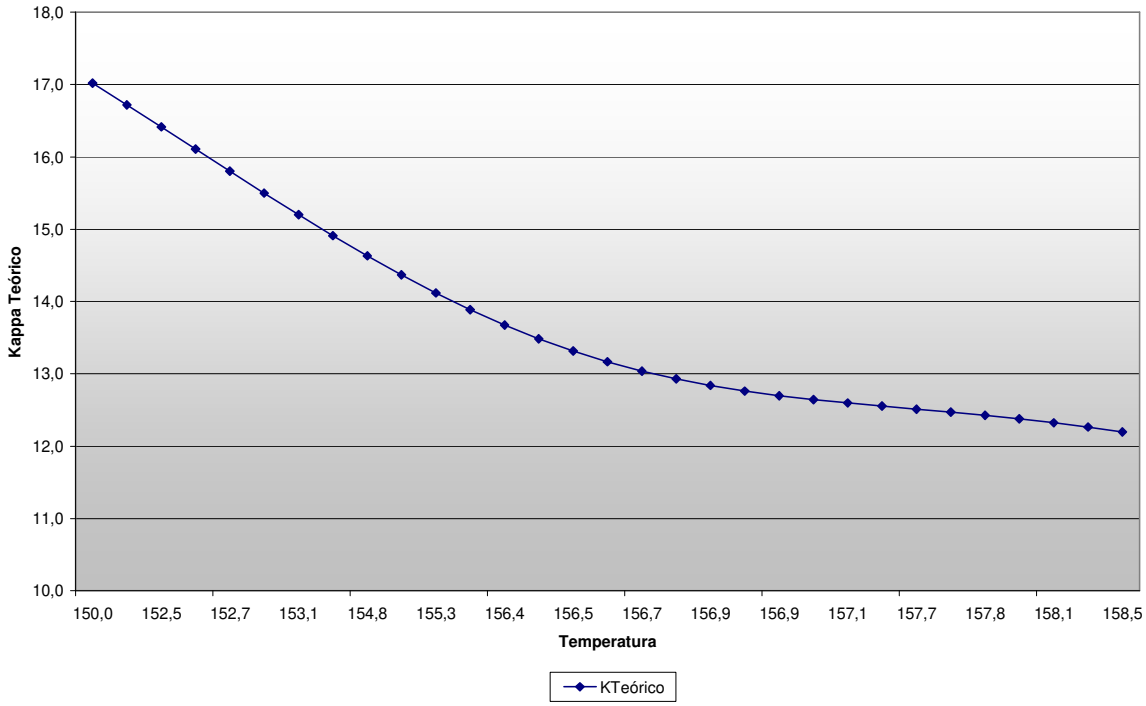


Figura 4.24: Comportamento do Número Kappa Teórico vs Temperatura

Para a Figura 4.25 temos os resultados obtidos com as simulações tanto para o Modelo Neural quanto para o Híbrido na etapa de Aquecimento. No mesmo gráfico apresentamos os valores para o Número Kappa referente aos dados da Fábrica para podermos observar o comportamento do mesmo. Temos que o comportamento para ambos apresenta a mesma tendência validando o Modelo utilizado para as simulações de Redes Neurais e Modelo Híbrido.

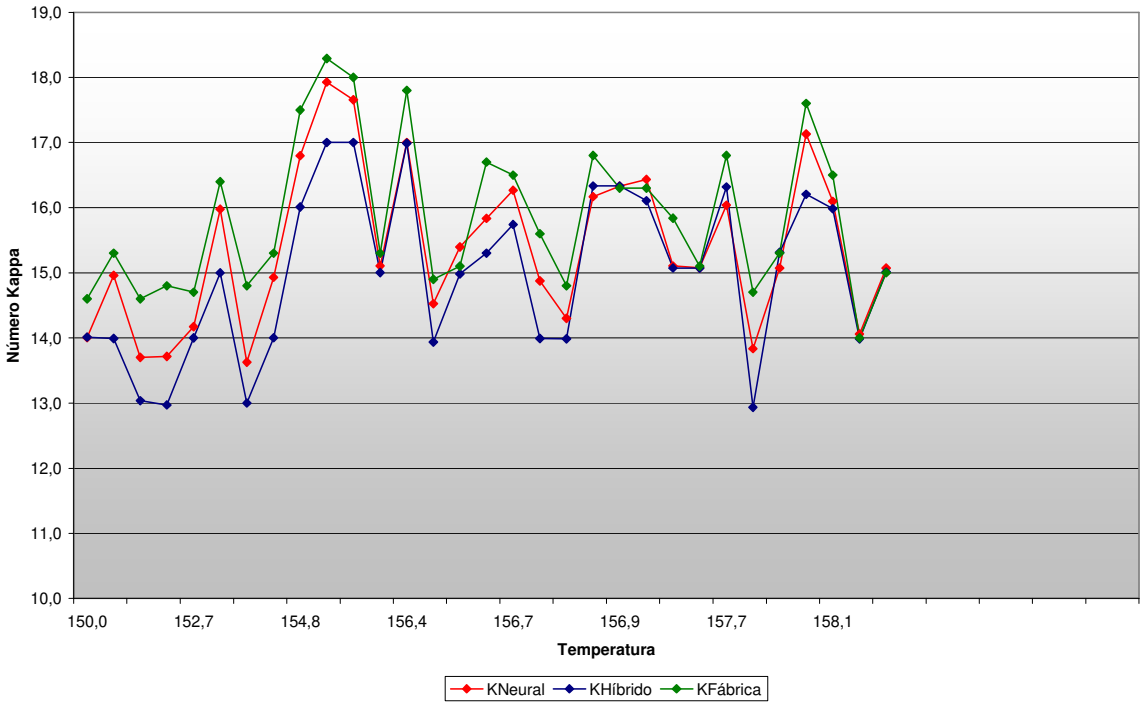


Figura 4.25: Comportamento dos Modelos Neural, Híbrido e dados Industriais para Zona de Aquecimento

4.5.8.3 Zona de Cozimento

Após a Impregnação, os cavacos entram na Zona de Cozimento. Há vários tipos de cozimento, que se diferenciam principalmente pelos diferentes perfis de fluxo. No cozimento contínuo todas as reações da polpa se desencadeiam em um único vaso (exceto tipos de cozimento que realizam a impregnação em vaso em separado). Os cavacos são alimentados no topo do digestor e se movem descendentemente através dele. Licor quente é re-circulado dos cavacos para polpa por todo o tempo do processo.

Na zona de cozimento a temperatura é aumentada pelo sistema de circulação forçada do licor através do trocador de calor, até atingir a temperatura de cozimento. O tempo na temperatura tem um valor típico é o de 90min. Temperatura de cozimento é de aproximadamente 165 a 175ºC, onde permanece o tempo suficiente para que se complete a reação de deslignificação. A temperatura, entretanto, não pode ser aumentada indefinidamente devido a problemas simultâneos com a degradação de celulose e a condensação da lignina, o que torna mais difícil a remoção desta.

Para o a Zona de Cozimento adotaremos os dados de entrada da Tabela 4.25.

Tabela 4.25: Dados de Entrada para Simulação na Zona de Aquecimento

Densidade	0,6 kg/dm^3	**Tempo cozimento final**	170 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_2O de AE
Tfo	80^{0}C	**Concentração Sulfeto leitura**	26%

A Figura 4.26 apresenta o comportamento do Número Kappa Teórico ao longo da Temperatura para a etapa de Cozimento. Podemos observar que o Número Kappa diminui com o aumento da temperatura, além de ter uma queda lenta durante esta etapa.

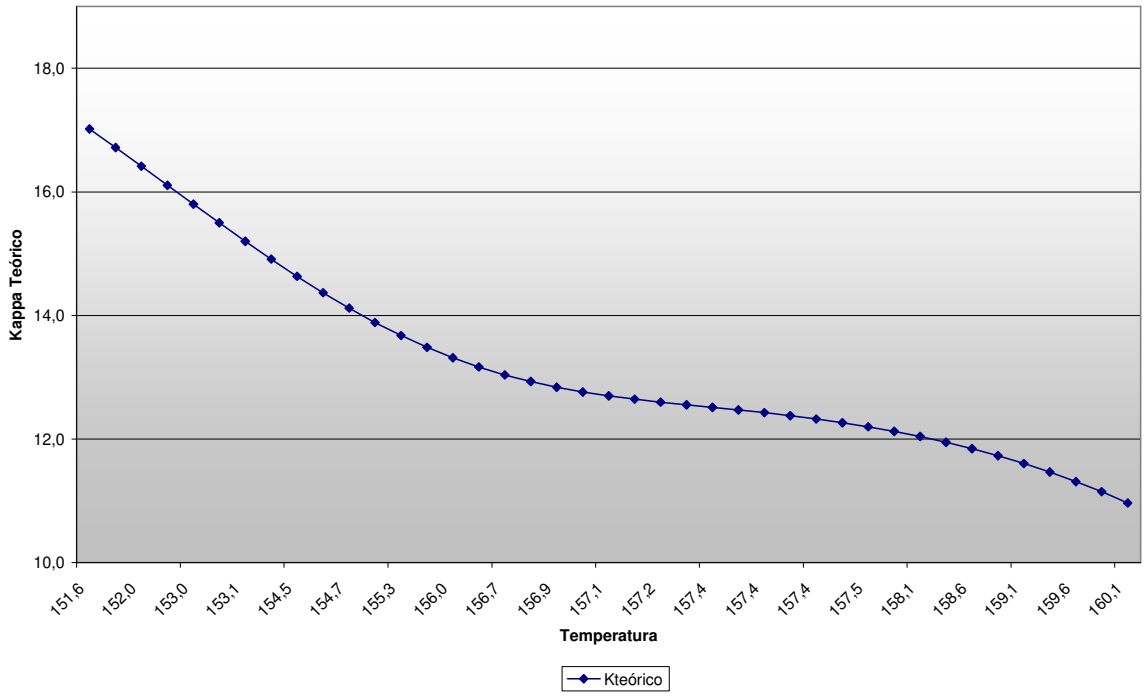


Figura 4.26: Comportamento do Número Kappa Teórico ao Longo do Tempo

Para a Figura 4.27 temos os resultados obtidos com as simulações tanto para o Modelo Neural quanto para o Híbrido na etapa de Cozimento. No mesmo gráfico apresentamos os valores para o Número Kappa referente aos dados da Fábrica para

podermos observar o comportamento do mesmo. Temos que o comportamento para ambos apresenta a mesma tendência validando o Modelo utilizado para as simulações de Redes Neurais e Modelo Híbrido.

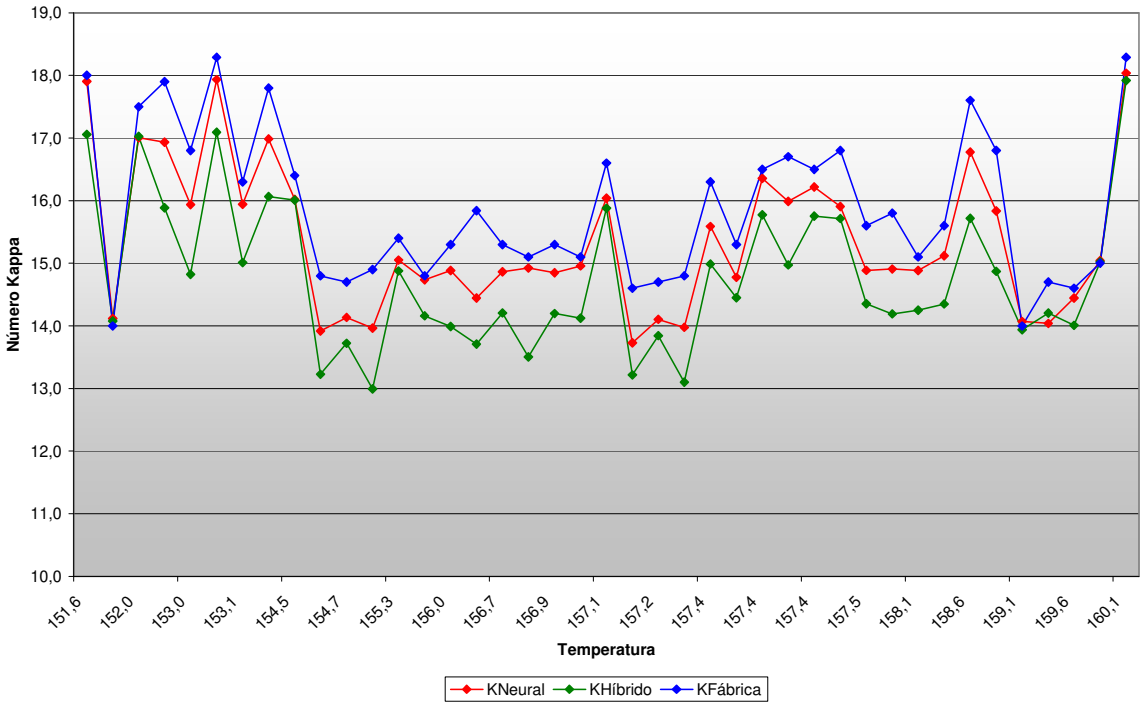


Figura 4.27: Comportamento dos Modelos Neural, Híbrido e dados Industriais para Zona de Cozimento

4.6 Conclusão

Neste capítulo foram apresentados os conceitos sobre os tipos de digestor contínuo enfatizando-se o a importância da impregnação do licor no cavaco (zona de impregnação). Além disso, foram apresentadas as descrições para o Planejamento Fatorial, Modelo Determinístico e Rede Neural.

O Planejamento Fatorial analisou as variáveis: Espessura do Cavaco (CT), Temperatura Inicial (Tfo), Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO), Concentração de Álcali Ativo (AA) e a Sulfidez (Sulf.). Para o estudo foi escolhido um 2^3 e as variáveis que tiveram uma maior influência sobre a deslignificação foram: a Temperatura Inicial (Tfo), do Álcali Efetivo (AE) e o Tempo de Cozimento (tCOZIMENTO.

As simulações para o modelo determinístico foram realizadas para a etapa de impregnação, pois esta apresentava todos os dados e é de grande importância para a indústria. Como já citado anteriormente, com uma impregnação uniforme têm-se conseqüentemente um cozimento uniforme (número kappa mais estável, redução de custo, cozimento uniforme). Pelo Modelo os dados da literatura e os industriais apresentaram comportamento semelhante. Isto pode ser observado pelos gráficos 4.7 e 4.8, pois a celulose total e os carboidratos foram consumidos ao longo do tempo. Pela literatura sabe-se que a quantidade máxima de lignina residual não pode ser superior a 2%. Para que o rendimento aumentasse de 42% para 49%, a lignina residual considerada no modelo foi inferior a 1,5%. Com isso, os valores otimizados adquiridos foram: Tfo = 70°C; Carga Alcalina AE = 30 g/L de Na_2O e tempo de cozimento tcozimento = 90min.

A rede neural utilizou 30 conjuntos de dados para treinamento e 9 para validação totalizando 39 conjuntos de dados industriais. A finalidade da Rede Neural foi à predição do número Kappa (variável de controle). O resultado deste número kappa foi utilizado como uma das variáveis de entrada para o Modelo Híbrido.

Capítulo 5

Sugestão para Trabalhos Futuros

5.1 Introdução

O **Capítulo 5** apresenta algumas sugestões para trabalhos futuros na área de celulose e papel que utilizem os Digestores Batelada ou Contínuo para polpa de Eucalipto em Cozimento Kraft.

Ao longo do trabalho desenvolvido nesta Tese surgiram algumas idéias que podem ser utilizadas para deixar o Modelo Determinístico e o Modelo de Redes Neurais ainda mais robusto. Neste ano se falou muito sobre o Ácido Hexeneurônico (HexA), pois o mesmo apresenta grande influência sobre o Número Kappa que foi o objetivo deste estudo e que ainda hoje é utilizado como parâmetro de controle.

5.2 Ácido Hexeneurônico (HexA)

Ao longo do desenvolvimento desta Tese foi observada a importância da inclusão do ácido Hexeneurônico (HexA) para cálculo do Número Kappa (NK). Como já descrito, o Número Kappa é um parâmetro básico amplamente usado na indústria como parâmetro tecnológico de controle, e em laboratório, como um índice relacionado com o teor de lignina residual (EVTUGUIN et. al, 2007). Formalmente o NK reflete o número de equivalentes da oxidação com permanganato de potássio, consumidos em reação com a polpa sob condições ácidas rigorosamente definidas, sendo essencialmente atribuído à presença de lignina, que reage muito mais rapidamente com o $KMnO_4$ do que polissacarídeos (BUCHERT et. al, 1995).

No entanto, durante a última década se tem demonstrado que estruturas oxidáveis isentas de lignina também contribuem intensamente para o NK, mostrando-se às vezes, comparáveis com a contribuição da lignina residual (BUCHERT et. al, 1997; CARDONA-BARRAU et. al, 2003). Essas estruturas isentas de lignina são atribuídas principalmente a resíduos de Ácido Hexenurônicos (HexA) e outras porções insaturadas desconhecidas derivadas dos carboidratos (DOMINGUES et al. 2001).

Pesquisas recentes indicam que os HexA respondem por uma fração do número Kappa medido pelo consumo de permanganato de potássio ($KMnO_4$). Os ácidos HexA não existem na madeira, são formados no processo de polpação, notadamente no processo Kraft, a partir da transformação do grupo lateral do ácido 4-0-metil-glicurônico existentes nas cadeias de xilanas (principal componente das hemiceluloses), constituintes das hemiceluloses. O grupo lateral do ácido 4-0-metil-glicurônico é transformado em ácido HexA pela eliminação do grupo 4-0-metoxila com a perda do átomo de hidrogênio (BRIOSCHI, 2004).

A contribuição da lignina e de estruturas oxidáveis isentas de lignina para valores do NK varia notavelmente, dependendo da origem das polpas não branqueadas (madeira de fibra longa ou curta, método de polpação). Este conhecimento é crucial para se compreender a exatidão da aplicação do NK para a descrição do comportamento do branqueamento (etapa mais cara do processo). A contribuição de diferentes componentes da polpa (lignina residual, polissacarídeos e extrativos) para o NK, a alvura e a reversão da alvura de polpas não – branqueadas/parcialmente branqueadas é objeto de estudos

intensivos na área, visando proporcionar novas estratégias de branqueamento (DOMINGUES et. al, 2001; EVTUGUIN et. al, 2002).

Diferentes tecnologias têm sido desenvolvidas para a remoção dos ácidos HexA. As mais aplicadas são: Estágio de hidrólise ácida, Estágio de hidrólise ácida com estágio de dióxido de cloro sem lavagem intermediária e estágio de dióxido de cloro em alta temperatura (BRIOSCHI, 2004).

5.3 Controle DMC

Com o advento dos computadores e a rápida expansão da capacidade de processamento dos mesmos, cada vez mais, as tarefas desempenhadas por um sistema de controle estão sendo executadas de forma automática, com mais facilidade, simplicidade e segurança. Este fato permitiu tanto a ampla difusão da utilização do controle automático, como o desenvolvimento de tecnologia para tal (BALCHEN, 1999).

Entre as estratégias de controle avançado, uma que tem recebido muitas contribuições na literatura é o controlador preditivo com modelo interno, principalmente devido aos avanços de *hardware* nos computadores digitais, o que tem permitido que esta técnica possa ser implementada em tempo real. Apesar disto, a grande maioria dos trabalhos apresentados na literatura testam os algoritmos de controle propostos através de simulações (MUNIZ, 2004).

Um controlador preditivo tem sua ação de controle baseada na predição do comportamento futuro do processo. Para isso, é necessário que um modelo aceitável do processo esteja disponível. A lei de controle é obtida através da minimização de um critério de custo, normalmente uma função que quantifica o desempenho futuro do processo em malha fechada (SOETERBOEK, 1990). Controladores preditivos podem diferenciar-se com relação à função usada para quantificar o desempenho do sistema, e o procedimento utilizado para minimizar essa função (GENTILIN, 2004). Entre os principais algoritmos de controle preditivo pode-se citar o IMC (Internal Model Control), DMC (Dynamic Matrix Control), GPC (Generalized Predictive Control) e outros.

Os controladores avançados preditivos possuem em comum a minimização de uma Função Objetivo pré-definida, para calcular os valores das variáveis manipuladas de forma a manter o processo sob o patamar de operação, mais próximo do ótimo. Os controladores preditivos diferem-se basicamente no que se refere ao modelo dinâmico interno do

processo, na forma com que resolvem as suas funções objetivo e ao tratamento das restrições impostas ao processo (DECHECHI, 1996).

Como sugestão para trabalhos futuros, indica-se a implementação e avaliação de desempenho de controladores do tipo preditivo (DMC) baseados na estratégia de controle do Número Kappa. Os modelos neurais e híbridos podem ser usados como modelos internos (substituindo os modelos do tipo convolução).

5.3 Conclusão

Apesar dos esforços para avaliar a influência das condições de cozimento nos perfis GlcA (4-O-metilglucurônico) e especialmente de (HexA), até agora não foi apresentado um modelo cinético utilizando a fibra de *Eucalyptus urograndis*. Tem-se como sugestão para trabalhos futuros observar e determinar a influência dos *Ácidos Hexenurônicos (HexA)* na variável de controle (*Índice Kappa*), e na obtenção da cinética deste processo.

Para um melhor controle da variável Número Kappa sugere-se o desenvolvimento de um simulador que utilize o DMC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRINOX, Algunos Ejemplos de Encargos de ABRINOX en Evaporación de Licor Negro. Disponível em: <http://www.abrinox.com/ram4spansk.html>, Acesso em: 12 abril 2009.

AGUIAR, H.C. and Maciel Filho, R.; **Modelling and Optimization of Pulp and Paper Processes Using Neural Networks**. *ESCAPE 8*, Bruges, Belgium, 1997.

AGUIAR, H. C., **Modelagem de Digestores Kraft Contínuo: Redes Neurais e Modelo Híbrido**, Dissertação de Mestrado, LOPCA-FEQ-UNICAMP, 2000.

ANDRADE, A.S.; **Qualidade da Madeira, Celulose e Papel em *Pinus taeda* L: Influência da Idade e Classe de Produtividade**. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Agrárias – Centro de Ciências Florestais e da Madeira. UFPR, 2006.

ANDRITZ, Process - Chemical Fiber. Disponível em http://www.andritz.com/pt/ANONIDZ6247CFDC1F66BE98/ppp.htm. Acesso em 2009.

ARACRUZ CELULOSE, Produtos e Serviços. Disponível em: <http://www.aracruz.com.br/show_prd.do?act=stcNews&menu=true&id=107&lastRoot=16&lang=1>, Acesso em 2009.

AURELL, R.; HARTLER, N.; Svensk Papperstion, n.68, p.59, 1965.

AXEGARD, P.; WIKEN, J.E.; **Kinetics of Kraft Pulping Including the Final Phase**. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm, 1981**.** Proceedings. Stockholm: TAPPI, 1981. v. 2, p. 22-25.

ASSUMPÇÃO, R.M.V**.; Química da Madeira**, 2. ed., p.36, 1988.

BALCHEN, J. G.; **How have we arrived at the present state of knowledge in process control? Is there a lesson to be learned?** *Journal of Process Control*, **9**, 101-108 (1999).

BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação Agrícola**. 2.ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 247p.

BARRETO, J. M., **Introdução às Redes Neurais Artificiais**; Laboratório de Conexionismo e Ciências Cognitivas, UFSC – Departamento de Informática e de Estatística, 2002.

BASHEER, I. A., HAJMEER, M.; **Artificial Neural Networks: Fundamentals, Computing, Design**, **and Application**. *Journal of Microbiological Methods*, 43, p.3-31, 2000.

BECHTEL, A.; ABRAHAMSEN, A.; **Connectionism and the Mind**. Basil Blackwell, Cambridge, Massachusetts, 1991.

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPAA, V.; TENKANEN, M.; VIIKARI, L.; VUORINEN, T.; **Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan in Conventional Pine Kraft Pulp**. Tappi j. 78(11): 125-130 (1995).

BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VIIKARI, L.; EK, M.; **Significance of Xiylan and Glucomannan in the Brighness Reversion of Kraft Pulps**, Tappi j. 80(6):165-170(1997).

BUSNARDO, C. A., FOELKEL, C. E. B.; **Impregnação dos Cavacos de *Eucalyptus urophylla* pelo Licor Alcalino Kraft Durante o Cozimento**: I. Penetração. In: Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 26-30 nov. 1979, São Paulo. Anais. São Paulo: ABTCP, 1979.

BHARTIYA, S.; DUFOUR, P.; DOYLE III, F. J.; **Fundamental Thermal-Hydraulic Pulp Digester Model with Grade Trasition**, AICHE J. 49 (2003)411-425.

BRIOSCHI, J. H.; **Impacto dos Processos e Condições de Cozimento na Formação de ácidos Hexenurônicos e suas Degradações Durante o Branqueamento de Polpa de Eucalipto**. Monografia apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação *Lato Sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do Título de Especialista, 2004.

CARDONA-BARRAU, D.; MATEO, C.; LACHENAL, D.; CHIRAT, C.; **Application of ESR Spectroscopy in Bleaching Studies**, Holzforschung 57: 171-180 (2003).

CARVALHO, M.da GRAÇA. S.; **Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas Kraft de *Eucalyptus globulus***. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, 1999.

CASEY, J. P**.; Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology**., New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHAI, X. S.; Luo, Q.; Yoon, S. H.; Zhu, J. Y.; **Proceedings of the 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry,** Nice, France, 2001.

CHERUBIN, M. **Introdução ao Processo de Extração de Celulose e Fabricação de Papel**. São Paulo, ABTCP, 1980.

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.

DANIEL, A.I.D., ETUGUIN, D.V., SILVESTRE, A.J.D. and PASCOAL NETO, C. J. Pulp Paper Sci. 30(4):94., 2004.

D'ALMEIDA, M.L.O.; **Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos** in: IPT-Celulose e Papel – Tecnologias de Fabricação da Pasta Celulósica. 2.ed, São Paulo, 1988, v.1., cap 03, p. 45-105.

DECHECHI, E. C.; **Controle "DMC" de um processo de fermentação alcoolica continua em escala industrial**. Dissertação de Mestrado, LOPCA- FEQ- UNICAMP, 1996.

DEMUTH, H.; BEALE, M.; **Neural Networks Toolbox User's Guide – For use with Matlab**, Tha Mathworks, Inc., vol. 3, 2001.

DEON, A. M.; **Medição do Custo das Perdas Associadas ao Processo Produtivo de Fabricação de Celulose e Papel**, Tese de Mestrado, UFSC, 2001.

DOMINGUES, M. R.; EVTUGUIN, D. V.; **Behaviour of HexA Residues in Xylan During Different Bleaching Stages Monitored by 1H NMR, SEC/MALDI-TOF and SEC/ESI-MS, Proceeding of 11th Intern Symp. on Wood and Pulping Chem**., June 11-14, Nice, France, p. 383-396, 2001.

DONOHO, D. L. & JOHNSTONE, I. M**.; Projection-Based Approximation and a Duality with Kernel Methods**, The Annals of Statistics, 17(1): 58-106, 1989.

DUEÑAS, R.S. **Obtención de Pulpas y Propriedades de las Fibras para Papel**. Guadalajara. Universidad de Guadalajara. ed.1, 293p. 1997.

DRUMMOND, D. M. D.; **Otimização para o Posicionamento dos Equipamentos do Circuito de Massa na Fabricação de Papel Tissue,** Tese de Mestrado, FEQ - UNICAMP, 2004.

D'ALMEIDA, M. L. O.; **Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**.; v.1, 2.ed São Paulo: IPT, 1988.

EVTUGUIN, D.V.; PASCOAL NETO, C.; **New Polyoxometalate Promoted Method of Oxygen Delignification**. Holzforschung, 51(4), 1997.

EVTUGUIN, D. V.; TOMÁS, J. L.; SILVA A. M. S.; PASCOAL NETO, C. **Determination of Hexenuronic Acids and Residual Lignin in Kraft Pulps by UV-spectroscopy in Cadoxen Solution**. J.Pulp and Paper Sci. 28(6):189-192, 2002.

EVTUGUIN, D. V.; NASCIMENTO, V.; **Contribuição de Estruturas Oxidáveis de Origem Diversa para o Número Kappa e a Alvura da Polpa Kraft de *Eucalyptus globulus***. Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel, ano LXVIII, nº.4, abril 2007.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood. Chemistry: Ultrastructure: Reactions**. Berlin. Walter de Gruyter. 1989.

FERNANDES, N. C. P.; CASTRO, J. A. A. M.; **Steady-state Simulation of a Continuous Moving Bed Reactor in the Pulp and Paper Industry**. Chem. Eng. Sci. 55(2000) 3729-3738.

FERREIRA, A. G., DON, J. V. D.; **Cozimento Modificado, Deslignificação por Oxigênio, Branqueamento e Efluentes: Polpas de *Eucalyptus***., In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 25-29 nov. 1991, São Paulo. Anais. São Paulo: ABTCP, 1991.

GENTILIN, C.W.J.; **"Controle Preditivo por Modelo Interno Aplicado a Unidades de Craqueamento Catalítico".** Engenharia Elétrica e Informática Industrial do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná - CEFET, na área de concentração de Informática Industrial, Tese de Mestrado, 2004.

GELLERSTEDT, G.; "**Impact of Residual Lignin on Bleachability**". In: Emergency Pulping and Bleaching Technologies Workshop, 1994.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETE, J. L. **Produção de Polpa Kraft de Eucalipto, com adição de Antraquinona**. Revista Árvore, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 203-214, 1980.

GOMIDE, J. L.; **Curso de Especialização em Papel – Vol I, Fundamentos Siviculturais e Matérias Primas Fibrosas**, Turma VII, ABTCP/UFV, 10 a 14 de abril de 2000.

GOMIDE, J.L.; ENF 564- **Tecnologia de Celulose**. Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel. UFV. Viçosa, outubro, 2009.

GOUVÊA, M. T.; ODLOAK, D.; **One-layer Real Time Optimization in the FCC Unit: Procedure, Advantages and Disadvantages**. *Computers and Chemical Engineering*, v.17, n.2, p.165-179, 1993.

GUDWIN, R. R.; VON ZUBEN, F., **IA707- Computação Evolutiva**, (1s/1998).

GUIMARÃES, M.A.; **Produção de Celulose**. Arquivo PowerPoint, Ciclo de Palestras UFRJ, 2004.

GELLERSTEDT, G.; Impact of Residual Lignin on Bleachability. In: Emergency Pulping and Bleaching Technologies Workshop, 1998.

GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J.; **Papermaking Science and Technology-Chemical Pulping, St. Anne's Paper and Paperboard Developments**, LTD. Book 6A – Chemical Pulping, 1999.

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, 87-96, 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.

GUSTAVSSON, C.; RAGNAR, M.; **Otimização do Cozimento Kraft; Rendimento da Polpa em Relação ao teor de HexA Pós Cozimento na Demanda de Produtos Químicos de Branqueamento**. Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel, ano LXVIII, $n^0$6, junho, 2007.

HARKONEN, E. A.; A Mathematical Model for two-phase Flow in a Continuous Digester. Tappi J. 70 (122) (1987) 112-126.

HAYKIN, S.; **Neural Networks: A Comprehensive Foundation. Hamilton**: *Prentice-Hall*, 697 p., 1994.

HAYKIN, S.; ENGEL, P. M., Redes Neurais: Princípios e Prática, 2º ed., Bookman Companhia Editora, 2001.

IYODA, E. M.; VON ZUBEN, F. J.; **Evolutionary Hybrid Composition of Activation Functions in Feedforward Neural Networks**, Proceedings of the 1999 International Joint Conference on Neural Networks, artigo #396, 1999.

IRVINE, G. M., CLARK, N. B., RECUPERO, C.; Extended Delignification of Mature and Plantation Eucalipt Wood. International Pan Pacific Conference- TAPPI Proceedings, 61-71, 1996.

JERÔNIMO, L. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B.; **Adição de Antraquinona na Polpação Alcalina de *Eucalyptus saligna,*** Ciência Florestal, Santa Maria, v. 10, n. 2, p. 31-37, 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.

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.

JOHANSSON, D.; Germgard, U.; **O Papel,** 2006, *10*, 84.

KERR, A.; UPRICHARD, J. ; Appita, 30(1): 48, 1976.

KUBES et al., **Viscosites of unbleached alkaline pulps II The G- factor**, J. Wood Chem. Technoil, v.3, p.313, 1983.

KLOCK, H.; **Nota de aula – Polioses**, Disciplina AT 410 - Química da Madeira, UFPR/SCA/DETF, 2006.

KYRKLUND, B. and STRANDELL, G.; **Applicability of the Chlorine Number for Evaluation of the Lignin Content in Pulp.** *Pap. Puu* **51**(4a), 299–305, 1969.

KNOWPULP. E-learning enviroment for chemical pulping and control. Curso online de fabricação de polpa química e controle. Disponível em: <www.knowpulp.com>. Acesso em: 25 maio, 2006.

LAURY, L., **Obtenção da Polpa Celulósica e Recuperação de Produtos Químicos**, SENAI/CETCEP, Telêmaco Borba – PR, 25 a 6 de julho, 2001.

LESTAGE, R., POMERLEAU, A., HODOUIN, D.; **Constrained Real-Time Optimization of a Grinding Circuit using Steady-State Linear Programming Supervisory Control**, *Powder Techn*., v.124, p.254-263, 2002.

LIMA, C. A. de M.; **Emprego de Teoria de Agentes no Desenvolvimento de Dispositivos Neurocomputacionais Híbridos e Aplicação ao Controle e Identificação de Sistemas Dinâmicos**, Dissertação de Mestrado, FEEC – UNICAMP, 2000.

LIMA, L. E.; SOUZA da COSTA, A.; **Modelagem de um Sistema Industrial de Evaporadores de Múltiplo Efeito**., 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, São Paulo – Brasil, 2002.

LONA BATISTA, L. M. F., Tese de Doutorado, LOPCA- FEQ- UNICAMP, 1996.

LOTUFO, A. D. D.; MINUSSI, C. R.; MARCHIORI, S. C.; **Rede Neural Artmap Nebulosa para Análise de Estabilidade Transitória de Sistemas de Energia Elétrica**, Learning and Nonlinear Models – Revista da Sociedade Brasileira de Redes Neurais, Vol. 1, No. 1, pp. 59-76, 2003.

MAcDONALD, R. G. & FRANKLIN, J. N.; **The Pulp of Wood**. MacGraw-Hill, Pulp and Paper Manufacture, New York, 1969.

MALKOV, S., KUZMIN, V. A., BALTAKHINOV, V. P., TIKKA, P.; **Modelling the Process of Water Penetration into Softwood Chip**. Journal of Pulp and Paper Science. 29(4) p.137-143, april 2003.

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.

MAXIMOVA, N; **Adsorption of Lignin and Lignin/Cationic Polymer Complexes on Cellulose Fibres and their Effect on Sheet Properties**; Laboratory of Forest Products Chemistry, Helsinki University of Technology Dissertation for the degree of Doctor Finland (Espoo, Finland) on the 17th of December, 2004.

MEDEIROS, R. V., **Modelagem do Problema de Planejamento da Produção da Rede de Utilidade e do Sistema de Pré-aquecimento e Mistura da Unidade de Produção de Ciclohexanol,** Dissertação de Mestrado, FEQ- UNICAMP, 2002.

MELO, D. N. C.; **Modelagem e Otimização do Processo de Produção de Ciclohexanol, Exame de Qualificação II para o Doutorado**, FEQ- ÚNICAMP, novembro 2004.

MELO, D.N.C; **Estratégia de Otimização em Duas Camadas: Aplicação para Processos de Hidrogenação em Reatores Catalíticos Trifásicos**. Tese de Doutorado, LOPCA- FEQ- UNICAMP, 2005.

MERCANTE, R.; **Uma Nova Fonte de Celulose**., *Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel*, ano LXV, n.9, 2004.

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.

MILLER, R. Structure of Wood. In: U.S. Department of Agriculture. **Forest Service. Forest Products Laboratory**. Wood Handbook: Wood as Engineering Material. Boca Ratón: 2005.

MIRAMS, S.; NGUYEN, K. L.; **Application of Predictive Kinetic Models in Eucalypt Kraft Pulping**, *International Pan Pacific Conference, Tappi Proceedings*, p.73-82, 1994.

MOCELIN, E.Z.; Antraquinona **e Surfactante para Otimização do Processo Kraft com Pinus Spp**.Dissertação de Mestrado, UFPR – 2005.

MOKFIENSKI, A.; **ENF 580- Ciclo de Recuperação Química do Processo Kraft**. Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel. UFV. Viçosa, outubro, 2009.

MORAES, R.; **Investindo em um Futuro Promissor**. Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel, ano LXVIII, n^{o}.4, abril 2007.

MORO, L. F. L.; ODLOAK, D.; **Constrained Multivariable Control of Fluid Catalytic Converters**, Journal of Process Control, v.5, n.1, p. 29-39, 1995.

MORTHA, G.; SARKANEN, K.; GUSTAFSON, R.; *Tappi*, 75(11):99, 1992.

MUNIZ, L. A. R; **Controle Preditivo Adaptativo Aplicado a um Reator de Pirólise Operando em Regime Semi – Batelada.** Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Tese de Doutorado, 2004.

McCARTHY, J.; **A Basis for a Mathematical Theory of Computation. In Braffort, P. and Hirschberg**, D., editors, Computer Programming and Formal Systems, pages 33-70. North-Holland, Amsterdam, 1963.

McDONOUGH, T.J.; GOMES da SILVA JÚNIOR, F.; **Polpação Lo-Solids de Eucalipto**, 34º Congresso Anual de Celulose e Papel, 2001.

McDONOUGH, T. J.; Kraft Pulp Yield Basics, Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium, 17-18, Atlanta, TAPPI, 1998.

NAVARRO, R. M. S.; **Estudo dos Diferentes Tipos de Processos de Branqueamento de Celulose Objetivando a Comparação entre seus Métodos e a Geração do Potencial de Poluentes em seus Respectivos Efluentes**; Dissertação de Mestrado, Área de Concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática -FEQ-UNICAMP, 2004.

NARENDRA K.S., PARTHASARATHY, K.; A **Diagrammatic Representation of Backpropagation**. *Technical Report 8815*, Center for Systems Science, Department of Electrical Engineering, Yale University, New Haven, CT, 1988a.

ODLOAK, D., GOUVÊA, M. T.; **Control and Optimization of Fluid Catalytic Cracking Converters**. In. XI Congresso Brasileiro de Automática, seção AP6, Controle de Processo I, 2-6, setembro, 1996.

OLM, L., TISTAD, G.; Svensk Papperstidning, 82:458 , 1979.

OLM, L.; and TEDER, A.; PaperiPuu, 63(4a): 315(1981).

PACINI, P.; **Cozimento – Processo Sulfato de Eucalipto no Brasil**; *O Papel*, 39(7):35 – 40, 1978.

PALMEIRA, F. O.; **Modelagem e Simulação da Produção em Unidades de Pirólise Utilizando Redes Neurais**. Tese de Mestrado, LOPCA- FEQ - UNICAMP, 2002.

PARK, W. S.; DOMINGOS de OLIVEIRA, E.; CARDOSO, M.; BARBOSA, C. M. L.; **Análise dos dados Operacionais da Caldeira de Recuperação por Meio das Técnicas de Visualização de Dados, de Seleção de Variáveis e de Redes Neurais**. *Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel* - O Papel, ano LXVI, n^0 8, agosto de 2005.

PASCOAL NETO, C., SILVESTRE, A.J.D., EVTUGUIN, D., FREIRE, C.S.R., PINTO, P.C.R., SANTIAGO, A.S., FARDIM, P. and HOLMBOM, B. **Bulk and Surface Composition of ECF Bleached Hardwood Kraft Pulps**. Nordic Pulp Paper Res. J., 19(4), 513-520, 2005.

PASCOAL NETO, C.; EVTUGUIN, D.; Química de Materiais Lenhocelulósicos na Universidade de Aveiro: Breve Revisão de uma Década de Investigação. Disponível em:http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ_088_037_09.pdf . Acesso em: 2008.

PIECK, C., CITONI, M., MARZOCCHI, V., ZANUTTINI, M., INALBON, M. C.; **Impregnação de Madeiras de Eucalipto e Pinho em Processos de Polpação Alcalina, Efeitos da Pré-Vaporização e da Impregnação Pressurizada**. Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel, ano LXVI, nº 4, abril 2005.

PINHO, M.R.R. & CAHEN, R. **Polpação Química**. In: D'ALMEIDA, M.L.O. (Coord.), Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta 81 celulósica, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1981. p. 165-315. v.1.

PIOTTO, Z. C.; **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso**, Tese de Doutorado, USP- Engenharia Hidráulica e Sanitária, 2003.

PHILIPP, P.; **Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**.; v.1, 2.ed São Paulo: IPT, 1988.

POLOWSKI, N.V.; **Modelagem e Análise de Digestores Kraft Descontínuos**, Dissertação de Mestrado, LOPCA- FEQ- UNICAMP, 2004.

RADKE, E., **Desenvolvimento de Modelos Híbridos- Neurais para Fermentação Alcoólica e Estudo de Técnicas de Otimização do Processo**. Dissertação de Mestrado, LOPCA- FEQ- UNICAMP, 2002.

REZENDE, M. C. A. F.; **Controle e Otimização de um Reator de Hidrogenação Trifásico**, Dissertação de Mestrado, LOPCA- FEQ- UNICAMP, 2003.

ROWELL, R., PETTERSEN, R., HAN, J.,ROWELL, J.,TSHABALALA, M. Cell Wall Chemistry, In: ROWELL, R. (Ed). **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Boca Ratón: CRC Press, p.35-73, 2005.

RUBINI, B. R.; YAMAMOTO, C. I.; **Desenvolvimento de Modelos Preditivos de Deslignificação por Oxigênio Mediante a Utilização de Expressões Cinéticas e Redes Neurais**. Suplemento Técnico, *O Papel/ Tappi Journal* ano V, nº 5, dezembro 2006.

RYDHOLM, S.; **Pulping Process**. New York, Interscience, 1965.

SANTOS, S.R; **Influência da Qualidade da Madeira de Híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do Processo Kraft de Polpação na Qualidade da Polpa**

Branqueada, Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP, 2005.

SALCUDEAN, M. POUGATCH, K.; GARTSHORE, I., **A Numerical Model of the Reacting Multiphase Flow in a Pulp Digester**, Applied Mathematical Modelling 30 (2006) 209-230.

SALTIN, J. F.; A; **Predictive Dynamic Model for Continuous Digester**, Pulping Conference, 261-268p., 1992.

SAUCEDO, V. M.; JOSEPHSON, W. E.; KRISHNAGOPALAN, G. A.; **Dynamic Modelling of Carbohydrates Degradation in Kraft Pulping of Hardwood,** APPITA J. 55 (2002) 398-403.

SERGIO de ALMEIDA, F.; **Influência da Carga Alcalina no Processo de Polpação Lo-Solids para Madeira de Eucalipto**, Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2003.

SILVA Jr., F. G.; **Conversão do Processo Kraft em Soda – DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9- 10-dihidroxiantraceno) para Madeira de Eucalipto**. 172 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1994.

SILVA, L. N. C.; **Análise e Síntese de Estratégias de Aprendizado para Redes Neurais Artificiais**, Dissertação de Mestrado, FEEC – UNICAMP, 1998.

SILVA Jr., F. G.; **Conversão do Processo Kraft em Soda – DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9- 10-dihidroxiantraceno) para Madeira de Eucalipto**. 172 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1994.

SILVA, J.A.A.; SILVA, I.P. **Estatística Experimental Aplicado à Ciência Florestal**. Recife. Universidade Federal de Pernambuco. 291p. 1982.

SOETERBOEK, A.R., "**Predictive Control: a unified approach**", Ph.D. Tesis, Technische Universiteit Delft, 1990.

SCHIAVON Jr., A; **Estudo de Duas Estruturas de Otimização em Tempo Real com Controle Preditivo QDMC**, Tese de Mestrado, LOPCA- FEQ- UNICAMP,1998.

SCHIAVON Jr., A . L.; CORRÊA, R. G.; **An Alternative Formulation for one-real Time Structure for Control and Optimization Base on the Inverse of the Process Gain**. In: ADCHEN International Symposium on Advanced Control of Chemical Process, Pisa, june 14 -16, 2000, Proceedings, 2000.

SCHREIBER, G.; **Curso Recuperação Química para Operadores**, 23 e 24 de outubro de 2000.

SMITH, C.C., WILLIAMS, T. J.; **Mathematical Modelling, simulation and control of Kamyr Continuous Digester for Kraft Process**, Report no 64, Purdue Laboratory for Applied Industrial Control. Purdue University, West Lafayette, IN, 1974.

SMOOK; G. A .; **Handbook for Pulp & Paper Technologists**; Angus Wilde Publications Inc.; 2.ed; p.6 ; 1999.

STUART, G., MACHADO, R., OLIVEIRA,J.V**.; Hybrid Artificial Neural Network Applied to Modeling SCFE of Brasil and Rosemary Oils**, Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol.17, n.4, 1997.

TUNC, M. S.; **Relationships Between Alkaline Pulp Yield and the Mass Fraction and Degree of Polymerization of Cellulose in Pulp**, Dissertação de Mestrado, University of Maine, 2003.

TVRSKÁ de GOUVÊA, M.; **Uso de um Algoritmo SQP na Otimização de Processos Químicos Contínuos em Tempo Real**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Tese de Doutoramento, 1997.

VANCHINATHAN, S.; KRISHNAGOPALAN, G. A.; **Kraft Delignification Kinetics Based on Liquor Analysis**, *Tappi Journal*, v.78, n.3, 1995.

VASCO de TOLEDO, E. C.; **Modelagem e Controle de Reatores de Leito Fixo**.,Tese de Doutoramento, LOPCA – FEQ- UNICAMP,1999.

VIOLETTE, S. M.; **Oxygen Delignification Kinetics and Selectivity Improvement**. PhD Thesis, University of Maine, 2003.

VIRKOLA, N.E.; Pauumassan Valmistus, Suomen Paperi-insinoorien Yhdistyksen Oppi-ja Kasikirija, Toinen Uudistettu Painos, 1983.

VON ZUBEN, F.; **Redes Neurais Aplicadas ao Controle de Máquina de Indução**, Dissertação de Mestrado, FEE- UNICAMP, 1993.

VON ZUBEN, F. J.; **Uma Caricatura Funcional de Redes Neurais Artificiais**, Learning and Nonlinear Models – Revista da Sociedade Brasileira de Redes Neurais, Vol. 1, No. 2, pp.- 77-87, 2003.

VON ZUBEN, F.; Material da Disciplina oferecida na Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, **IA353- Introdução e Motivação**, FEEC – Unicamp, 2005.

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.

YOUSFI, C.; TOURNIER, R.; **Steady State Optimization Inside Model Predictive Control**, In: American Control Conference, 1991.

ZANIN, A. C.; **Implementação Industrial de um Otimizador em Tempo Real**, Tese de Doutorado, PUC-SP, 2001.

ZANUTTINI, M.; CITRONI, M.; MARZOCCHI, V.; INALBON, C.; **Impregnação Alcalina de Cavacos de Madeira de Fibra Curtas**, *Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel*, Suplemento Técnico, ano V, n3, 2005.

ZURUDA, J. M., MARKS R. J., ROBINSON, C. J.; **Computational Intelligence Imitating Life**, *IEE PRESS*, 1994.

WERBOS, J.P.; **Beyond Regression: New tools for Prediction and Analysis in the Behavioral Sciences,** Master Thesis, Harvard University, 1974.

WISNEWSKI, P. A.; DOYLE III, F. J.; KAYIHAN, F.; **Modelling of Batch Kraft Pulping and of Kamyr Digesters**, AICHE J. 43 (12) (1997) 3175-3192.

APOSTILAS

Apostila Tecnologia de Celulose – Processo Produtivo- CETCEP, 2002.

Apostila Tecnologia de Celulose – CETCEP, 2002.

Descrição Básica de Processo – VERACEL, 2005.

Manual de Treinamento – Cozinhar Cavacos “C”, Aracruz Celulose- 2002.

Manual Lwarcel Celulose e Papel, 2004.

ANEXO A

Terminologias usadas no Processo Kraft

A.1 Introdução

Neste **ANEXO A** são apresentadas as terminologias usadas ao longo do trabalho desenvolvido, tais como: álcali efetivo, álcali ativo, sulfidez, Fator H, número Kappa dentre outros.

A.2 Terminologias

A Carga Alcalina afeta diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final. A Carga de Álcali é a quantidade de químicos NaOH e Na_2S proporcional à quantidade de madeira sendo que a taxa de adição varia de fábrica para fábrica. A importância de se determinar à 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.

- **Álcali Ativo (AA)**

É a medida das quantidades totais dos químicos ativos do cozimento, ou seja, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S). Em outras palavras o álcali ativo representa a quantidade total de íons hidroxila e íons hidrossulfeto (HS^-). É calculado conforme a Equação A.1.

Álcali Ativo (AA): $NaOH + Na_2S$ (A.1)

- **Álcali Efetivo (AE)**

Expressa a quantidade total de hidróxido de sódio mais metade da quantidade de sulfeto de sódio. Esta maneira de expressar a concentração de químicos ativos é mais eficaz, uma vez que considera o fato de apenas metade do sulfeto de sódio hidrolisar para formar o íon hidroxila (OH^-). Desta maneira, a concentração de álcali efetivo é a concentração de íons hidroxila presentes no licor de cozimento. É calculado conforme a Equação A.2.

Álcali Efetivo (AE): $NaOH + ½\ Na_2S$ (A.2)

- **Álcali Total ou Álcali Total Titulável**

É a concentração de todos os compostos de sódio presentes, como, por exemplo, sulfato de sódio e carbonato de sódio.

Álcali Total (AT): $NaOH + Na_2S + Na_2CO_3 + Na_2SO_4$ (A.3)

Álcali Total Titulável (ATT): $NaOH + Na_2S + Na_2CO_3$ (A.4)

- **Sulfidez**

É a porcentagem de Na_2S no álcali ativo expressos em g/L de Na_2O 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. A importância do sulfeto (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).

Sulfidez = $(Na_2S / Na_2S + NaOH) \times 100$ (A.5)

O sulfeto de sódio em solução hidrolisa-se, conforme mostrado a seguir (MOCELIN, 2005):

$$Na_2S + H_2O \Leftrightarrow NaOH + NaHS \quad \text{(A.6)}$$

Esta reação é reversível e como tal, existe um equilíbrio entre os quatro reagentes mostrados na equação. Por assim ser, o sulfeto de sódio presente no licor aumenta a disponibilidade de NaOH conforme este vai sendo consumido durante o cozimento.

Por outro lado o sulfeto de sódio aumenta a velocidade e efetividade da remoção da lignina, provavelmente porque o grupo (^-SNa) reage com a mesma tornando-a mais solúvel e evitando reação de condensação. Logo, durante o cozimento Kraft, forma-se tiolignina juntamente com lignina sódica (RYDHOLM, 1965; D'ALMEIDA, 1988; SMOOK, 1999).

Outra vantagem da presença de sulfeto de sódio é a inibição em parte do ataque do hidróxido de sódio sobre a celulose e com isso melhora-se a qualidade da pasta celulósica final. A natureza redutora do Na_2S evita a oxidação da celulose dando como resultado polpa celulósica com reduzidos teores de oxi-celulose (D'ALMEIDA, 1988).

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 CH_3SH e $(CH_3)_2S$ são menores que as das reações de deslignificação, o que significa que estes compostos são formados em temperaturas inferiores à de cozimento. Segundo CHAI et. al (2001), utilizando-se baixos níveis de sulfidez foi possível reduzir as concentrações de CH_3SH no licor Kraft.

- **Número kappa**

É a medida da quantidade de lignina remanescente no licor após o cozimento. Em outras palavras é a medida do grau de deslignificação da celulose. Sua medição é feita

através da titulação da amostra com permanganato. O Número Kappa é proporcional à concentração de **Lignina Klason** até um nível de 22% de lignina em coníferas e até 15% de lignina em folhosas (D'ALMEIDA, 1988).

Lignina Klason (ABCP: M10/71) é o método que tem como objetivo a determinação do teor de lignina. Consiste no tratamento da amostra, livre de extrativos, com ácido sulfúrico 72%. O ácido sulfúrico dissolve a fração polissacarídica, deixando como resíduo a lignina. Neste tratamento, uma pequena parte da lignina pode se solubilizar (D'ALMEIDA, 1988).

Embora a proporcionalidade existente seja influenciada pela espécie de madeira e tipo de polpação, a seguinte relação aproximada é valida (D'ALMEIDA, 1988):

$$Número \quad Kappa \times 0{,}15 = \%\, Lignina \quad Klason \tag{A.7}$$

Também é encontrada na literatura a mesma equação para o Número Kappa sem arredondamento (SILVA PEREZ et. al, 2003), ou seja:

$$Número \quad Kappa \times 0{,}147 = \%\, Lignina \tag{A.8}$$

De acordo com KYRKLUND et. al (1969) citado em MAXIMOVA (2004) o Número Kappa é calculado de acordo com a norma SCAN-C 1:77 (new ISO 302). A lignina é calculada pela equação A.9 do Número Kappa.

$$\%\, Lignina = {Número \quad Kappa}\Big/{6{,}546} \tag{A.9}$$

O Número Kappa da pasta se determina a partir do número de mililitros de uma solução de Permanganato de Potássio 0,1N consumidos por grama de pasta absolutamente seca, sob condições normalizadas, sendo o resultado corrigido para um consumo de 50% (isto porque se deve utilizar uma quantidade de permanganato tal que leve a um consumo próximo de 50% do adicionado). O Permanganato não consumido ao fim de 10 minutos de reação com a suspensão de pasta, é determinado por Iodometria; a suspensão é adicionada Iodeto de Potássio, em excesso, e o iodo formado é titulado com uma solução de Tiossulfato de Sódio.

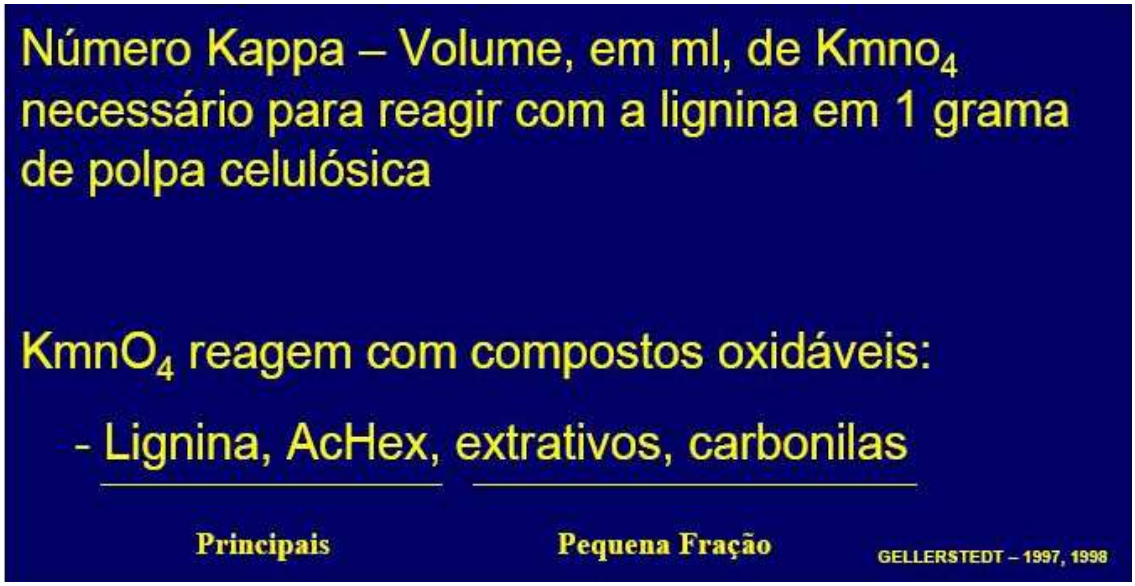


Figura A.1: Conceito de Número Kappa (Fonte: GELLERSTEDT, 1998)

- **Relação Licor/Madeira (RLM)**

É essencial que se mantenha a quantidade ideal de líquido dentro do digestor, pelos seguintes motivos:

- Manter o mesmo tempo de retenção bem cada faixa de produção;
- Manter a mesma consistência dentro do digestor;
- Manter a concentração de álcali dentro do digestor uniforme e controlada;
- Proporcionar volume de líquido suficiente para se obter correta circulação de licor dentro do digestor.

- **Tempo/Temperatura**

O Tempo e a Temperatura são variáveis importantes no controle do digestor e são variáveis interdependentes, ou seja, quanto maior a temperatura menor o tempo de cozimento.

Como reações químicas dependem de tempo e de temperatura, essas são variáveis importantíssimas para o processo. A relação entre as variáveis tempo e temperatura é

expressa pelo “Fator H” que será descrito mais a frente no ANEXO A. À medida que se aumenta a faixa de produção, o tempo de retenção diminui, necessitando de maior temperatura de cozimento. Podemos dizer que todo aumento da temperatura de cozimento, provoca uma reação mais agressiva que será concluída em um tempo menor.

- **Fase de aquecimento:** Devem ser suficientes para garantir expulsão de ar e impregnação efetiva;
- **Fase de cozimento:** Tempo e temperatura inversamente proporcionais; Devem ser controlados para evitar degradação das fibras;

➢ **Fator H**

Indica a velocidade relativa de dissolução da lignina. É dependente de tempo e temperatura de cozimento. Fator H igual a 1 significa 1 hora de cozimento a 100°C. A definição do fator H é dada pela Equação (A.10).

$$H = \int_0^t e^{\left(43{,}2 - 161113/T\right)} dt \qquad \text{(A.10)}$$

Fator H é uma variável que relaciona o tempo e a temperatura de cozimento, tendo sido desenvolvido por Vroom em 1957, 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 A.2.

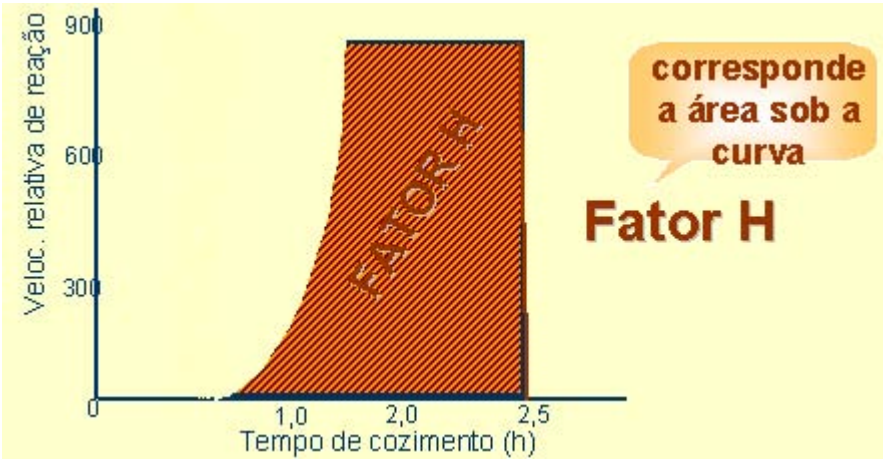


Figura A.2: Fator H

A.3 Tipos de Licores (lixívias) do Processo Kraft

- **Licor de Cozimento**

O licor branco é o licor que contém os agentes de reação do processo sulfato. Trata-se de uma solução altamente alcalina, com pH em torno de 13,5 -14. O licor de cozimento consiste em licor branco e preto em proporção adequadas as reações com a madeira. Seus componentes mais importantes são hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, que, como dito anteriormente, são os compostos químicos responsáveis pelo cozimento.

A proporção de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio no licor de cozimento é de 5 para 2 (PINHO & CAHEN, 1981). O hidróxido de sódio é responsável pela separação da lignina, enquanto o sulfeto de sódio age como catalisador da dissolução da lignina, diminuindo a necessidade de condições severas de cozimento.

O licor preparado caustificando o licor verde; é o licor de cozimento usado nos digestores. E é composto principalmente de Soda e Sulfeto de Sódio.

Compostos Principais ($NaOH + Na_2S$)
Compostos Minoritários (Na_2CO_3, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_4, NaCl, $NaCO_3$)

- **Licor Preto**

O licor negro é o licor de cozimento já reagido. Nele encontram-se dissolvidos componentes da madeira, remanescentes químicos do cozimento, dentre outros.

Sua cor é escura devido à presença de compostos de lignina escurecidos pelo álcali. O licor negro é utilizado para ajustar a razão licor-madeira. Isso ajuda na economia de água fresca e diminui a carga na planta de evaporação. Também possui função no cozimento, uma vez que possui grau alto de sulfidez, diminuindo a degradação da celulose.

É uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos. Alguns de seus compostos originem-se diretamente da madeira ou do licor de cozimento, entretanto outros são formados por reações químicas no cozimento. É o nome aplicado ao licor extraído do digestor até sua incineração na caldeira de recuperação.
Compostos Orgânicos + Compostos Inorgânicos

- **Smelt**

É o produto fundido que se obtém com a queima do licor preto concentrado tendo-se adicionado Na_2SO_4.

$Na_2S + Na_2CO_3 + Na_2SO_4$

- **Licor Verde**

É o licor obtido dissolvendo-se o fundido da caldeira de recuperação (smelt) em licor branco fraco (lavado fraco) ou água antes da caustificação. É um licor rico em Carbonato de Sódio.

$Na_2S + Na_2CO_3$

A Figura A.3 apresenta uma seqüência dos tipos de Licores do Processo Kraft.

Figura A.3: Processamento do Licor (Fonte: KNOWPULP)

A.4 Conclusão

Neste Anexo A foram apresentadas as definições das terminologias da área de celulose e papel que foram utilizadas neste trabalho.

ANEXO B

Coleta de Dados Experimentais

B.1 Introdução

Neste **ANEXO B** é apresentada a descrição das atividades realizadas na UFV – Universidade Federal de Viçosa, no LCP (Cozimento Compact Cooking) e em Portugal no Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ), Cozimento Batelada no ano de 2007.

B.2 Universidade Federal de Viçosa

B.2.1 Introdução

O **Laboratório de Celulose e Papel (LCP)** é parte do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Inaugurado em 2 de dezembro de 1970, o LCP tem se dedicado ao ensino, à pesquisa e à assessoria técnica na área de celulose e papel. O LCP dispõe de facilidades laboratoriais que possibilitam a realização dos principais ensaios e análises de celulose e papel, bem como a produção em escala laboratorial desses produtos.

O principal objetivo do estudo do Compact Cooking foi o de observar na prática quais as etapas em que se adicionam o licor branco e o licor negro com diferentes temperaturas no digestor contínuo. No cozimento realizado foi utilizada a madeira de eucalipto.

B.2.2 Cozimento Compact Cooking

Nos anos 90 foram implantadas comercialmente as tecnologias de cozimento **ITC** (***Isothermal Cooking***), cozimento com baixo teor de sólidos dissolvidos (Lo-Solids) e o conceito de **Compact Cooking**, tecnologias de desenvolvimento modificados que permitiram manutenção do maior nível de deslignificação e incremento no rendimento de processo e da qualidade da polpa produzida (SERGIO de ALMEIDA, 2003). O sistema de cozimento contínuo da Kvaerner, que utiliza a tecnologia denomina Compact Cooking, possui um vaso de impregnação e um digestor ITC (Isothermal Cooking).

O ***Sistema Compact Cooking*** é um desenvolvimento do sistema de cozimento ***ITC (Isothermal Cooking)*** com a impregnação de licor negro. Isto oferece várias formas de otimizar o perfil de concentração de íons hidrosulfeto e íons hidroxila durante o processo de cozimento. Introduzindo um licor contendo íons de hidrosulfeto e íons hidroxila, como o licor negro, os ácidos formados na madeira são neutralizados em maior escala. O maior consumo de íons de hidrosulfeto, também acontece quando a madeira encontra o sulfeto contido no licor (Manual de operação – Kvaerner Pulping, 2001).

Os principais benefícios do Compact Cooking são: rendimento mais elevado para um dado número Kappa, menos rejeito, maior viscosidade para um dado número kappa (quantidade de lignina remanescente na polpa), qualidade de polpa uniforme, melhoria na economia de vapor dentre outros.

No Digestor contínuo **"***Compact Cooking*" ocorre à adição do licor branco juntamente com vapor no topo do digestor, para que ocorra a reação destes com a madeira, separando-se assim a celulose dos demais compostos orgânicos da madeira, principalmente a lignina.

B.2.3 Equipamentos Utilizados

- Depuradores de celulose, de marca Voith;
- Desagregadores de celulose;

- Digestores M&K com circulação de licor e trocador de calor;
- Picador de madeira Chugokukikai, com duas peneiras classificadoras, disco de 60 cm e 3 facas de 14 cm;
- Sistema laboratorial de deslignificação seletiva para cozimentos MCC, EMCC, ITC, Low Solids, CompactCooking.

B.2.4 Fotos Ilustrativas do Cozimento Compact Cooking

Para o Cozimento Compact Cooking foram utilizados cavacos de eucalipto que foram adicionados aos Digestores M&K com circulação de licor e trocador de calor (Figura B.1). A Figura B.2 é um equipamento no qual se encontram armazenado o licor branco nas temperaturas de 80ºC e 130ºC para serem adicionados ao cozimento por diferença de pressão.

Figura B.1: Digestores M&K

Figura B.2: Equipamento que armazena os licores nas diferentes temperaturas

Durante o cozimento ocorre à drenagem do licor negro nas temperaturas de 115ºC e 160ºC, Figura B.3 e Figura B.4.

Figura B.3: Drenagem do licor negro

Figura B.4: Licor negro

Ao término do cozimento Compact Cooking, o cavaco cozido é retirado do digestor (Figura B.5) e é adicionado a uma peneira onde é desfibrado (Figura B.6).

Figura B.5: Cavaco cozido

Figura B.6: Cavaco que foi desfibrado

Em seguida a polpa é levada ao desagregador de celulose (Figura B.7) onde é agitada (Figura B.8) juntamente com água potável.

Figura B.7: Polpa sendo adicionada ao desagregador

Figura B.8: Polpa sendo agitada no desagregador

A Figura B.9 é a foto de um desagregador. Do desagregador a polpa é levada ao depurador onde ocorre à separação da polpa de celulose do rejeito (Figura B.10).

Figura B.9: Desagregador

Figura B.10: Depurador

A Figura B.11 apresenta a polpa sendo depurada e a Figura B.12 a polpa depurada sendo levada para a centrífuga.

Figura B.11: Polpa sendo depurada

Figura B.12: Polpa sendo retirada do depurador para ir á centrífuga

A Figura B.13 é a polpa após a centrifugação e a Figura B.14 é a polpa sendo desfibrada.

Figura B.13: Polpa após centrifugação

Figura B.14: Desfibrador

A Figura B.15 é a polpa desfibrada sem branqueamento e a Figura B.16 é a folha de papel feita no LCP com a polpa do Cozimento Compact Cooking realizado.

Figura B.15: Polpa desfibrada

Figura B.16: Folha de papel feita no LCP

B.3 Instituto de Investigação da Floresta e Papel – RAIZ

B.3.1 Introdução

A **Universidade de Coimbra** (Portugal) é referência em trabalhos de pesquisa relacionados ao ***Eucalyptus globulus*** (mesmo tipo de fibra utilizada no Sul do Brasil) utilizando o Processo Kraft. Isso foi um fator importante escolha desta Instituição de ensino para a realização de trabalho em conjunto com a Universidade Estadual de Campinas. Para a realização da coleta dos dados, foram disponibilizados 2 digetores batelada no **Instituto de Investigação da Floresta e Papel (RAIZ).** Esse Instituto realiza trabalhos de pesquisa juntamente com a Universidade de Coimbra e com as empresas Portuguesas do grupo Portucel/Soporcel.

Mesmo tendo conhecimento de que nos países nórdicos a tecnologia referente á celulose é bastante desenvolvida, optou-se fazer a parte experimental do meu trabalho de doutoramento em Portugal, pois neste país é utilizada a fibra de eucalipto para produção de celulose. Nos países nórdicos são utilizadas fibras longas (coníferas) o que não tornaria viável a coleta de dados para futura análise.

O trabalho de pesquisa a ser realizado durante o estágio no RAIZ, teve como principal objetivo coletar dados experimentais de cozimentos contínuo e batelada utilizando fibra de ***E. globulus*** para posteriormente serem inseridos no Software de Redes Neuronais.

Entretanto, os cozimentos contínuos não foram realizados, isto por que, cada cozimento Batelada Convencional exigia o tempo total de 48 horas, incluindo a preparação e a caracterização do licor e a determinação do Número Kappa. Para a coleta dos dados, ao total foram 31 cozimentos bateladas.

Todos os procedimentos para determinação do Número Kappa, Teor de Secura, Umidade, Titulação do Licor de Cozimento (licor branco), Titulação de Licor Residual (licor negro) e Teste "ABC" obedeceram as Normas utilizadas pelo RAIZ.

Para os cozimentos batelada e o planejamento fatorial realizado foi do tipo 3^3 num total de 27 experiências. Os dados ainda foram acrescidos pela realização de mais 4 experiências para a validação do modelo, totalizando 31 cozimentos. Este planejamento corresponde a alterar 3 variáveis (Temperatura, Tempo de Cozimento e Carga Alcalina) a três níveis cada uma.

A escolha destas variáveis é devido a sua importância no controle do processo Kraft. As variáveis Tempo e Temperatura de Cozimento são importantes, pois afetam diretamente a remoção de lignina e a qualidade do produto final (MARQUES et. al, 1979). As metodologias para a Titulação do licor branco, Titulação do licor Residual, Índice Kappa e Teste ABC seguem as normas utilizadas pelo Raiz e a matéria–prima utilizada foi ***Eucalyptus globulus***.

B.3.2 Cozimento Batelada

B.3.2.1 Etapa de Separação dos Cavacos

Após a picagem os cavacos são classificados com o objetivo de separar do material aceito, os cavacos superdimensionados e os finos. O material superdimensionado é repicado e os finos, ou são processados separadamente ou, então queimados na caldeira.

A Figura B.18 apresenta um picador e a Figura B.19 uma peneira classificadora.

Figura B.18: Picador

Figura B.19: Peneira Classificadora

Na seqüência das Figuras B.20 e B.21 apresentam os tipos de peneiras utilizadas no equipamento e Figura B.22 são os cavacos aceitos (cavacos na granulometria correta) e a Figura B.23 são os palitos (cavacos retidos na peneira secundária).

Figura B.20: Peneira Primária

Figura B.21: Cavacos sendo peneirados

Figura B.22: Aceitos

Figura B.23: Palitos

B.3.2.2 Titulação do Licor de Cozimento

Na preparação do licor de cozimento são utilizados os reagentes Hidróxido de Sódio (NaOH) juntamente com o Sulfeto de Sódio (Na_2S). Para o licor preparado ter semelhantes características ao industrial é adicionado o Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) à mistura dos reagentes. Os reagentes são apresentados na Figura B.24.

Para a diluição dos reagentes (todos são sólidos) é misturada certa quantidade de água pura gelada, pois a reação é exotérmica. Em seguida, essa mistura é deixada por alguns minutos até chegar à temperatura ambiente para iniciar a titulação do licor branco no Teste ABC. A Figura B.25 apresenta o licor de cozimento. A Titulação do licor de cozimento é apresentada pelas Figuras B.26 e B.27.

Figura B.24: Reagentes para preparação do licor branco

Figura B.25: Licor de cozimento

Figura B.26: Equipamento de Titulação

Figura B.27: Titulação do licor de cozimento

B.3.2.3 Cozimento

Após a preparação do licor de branco é iniciado o cozimento batelada para cavacos de eucalipto. A Figura B.28 apresenta o digestor Modelo 409 MII da M/K Systems, Inc., com 6,5 L de capacidade cada. A Figura B.29 apresenta a cesta que é colocada dentro do digestor com os cavacos.

Figura B.28: Digestor M&K

Figura B.29: Cesto onde são colocados os cavacos

A Figura B.30 mostra os cavacos dentro do cesto e a Figura B.31 mostra a circulação de licor dentro do digestor.

Figura B.30: Cavacos dentro do cesto

Figura B.31: Circulação do licor de cozimento

A Figura B.32 apresenta o Digestor MK iniciando o processo de cozimento Kraft e a Figura B.33 é o cavaco cozido.

Figura B.32: Início do Cozimento

Figura B.33: Cavaco cozido dentro do cesto

Na Figura B.34 temos a retirada do cavaco cozido do digestor onde adicionamos água filtrada para encerrar a reação de deslignificação e também para lavar a cesta retirando todos os cavacos. A Figura B.35 são os cavacos cozidos no desagregador.

Figura B.34: Retirada do cavaco cozido para ser levado ao desagregador.

Figura B.35: Cavaco cozido dentro do desagregador.

A Figura B.36 apresenta o cavaco já cozido sendo agitado com água filtrada e posteriormente sendo retirada na Figura B.37 para ser levada a centrífuga.

Figura B.36: Dentro do desagregador

Figura B.37: Retirada da polpa

A Figura B.38 é a polpa dentro da centrífuga para retirada da água depois de 3 minutos. A polpa sem água é ilustrada na Figura B.39.

Figura B.38: Centrifuga com a polpa para retirada da água

Figura B.39: Polpa sem água

Após a centrífuga a polpa é depurada e peneirada, no depurados ficam retidos os rejeitos.

A Figura B.40 apresenta o depurador utilizado e a Figura B.41 é a polpa sendo adicionada ao depurador.

Figura B.40: Depurador

Figura B.41: Polpa sendo adicionada ao Depurador

Após o depurador a polpa é peneirada, isso é observado na Figura B.42. O rejeito fica no depurador e após abrir a tampa o mesmo é retido na peneira (Figura B.43).

Figura B.42: Polpa sendo peneirada

Figura B.43: Rejeito retido na peneira

A Figura B.44 apresenta a polpa após o Processo de Cozimento Kraft. Da peneira o rejeito segue num cadinho de porcelana (Figura B.45) para a estufa permanecendo 24horas. Figura B.46 é a cerâmica na estufa.

Figura B.44: Polpa após o processo de Cozimento Kraft

Figura B.45: Rejeito

Figura B.46: Estufa com a cerâmica

B.3.2.4 Titulação do Álcali Residual

Após o cozimento Kraft retiramos o licor negro do digestor M&K (Figura B.47). Deixamos esse licor descansando até chegar à temperatura ambiente para em seguida fazermos o Teste ABC Modificado que nos fornece o valor do álcali residual.

Figura B.47: Licor negro sendo retirado do digestor M&K

Figura B.48: Titulação do álcali Residual, Teste ABC Modificado

Na Figura B.48 temos a realização da Titulação para o álcali residual e nas Figuras B.49 e B.50 temos 50ml do licor negro juntamente com 50ml de Cloreto de Bário a 20%.

Figura B.49: Álcali Residual, Teste ABC Modificado

Figura B.50: Álcali Residual Sedimentando

Deixamos essa mistura sedimentar para posteriormente retirarmos 50ml da parte não sedimentada para ser titulada com o Ácido Clorídrico a 0,1M. Assim, no volume de pH 9,3 temos o valor do álcali residual do cozimento analisado.

B.3.2.5 Determinação do Número Kappa

Primeiramente é pesado de 3 a 10 gramas da polpa (Figura B.51). Em seguida, essa amostra é diluída com 790ml de água destilada (Figura B.52).

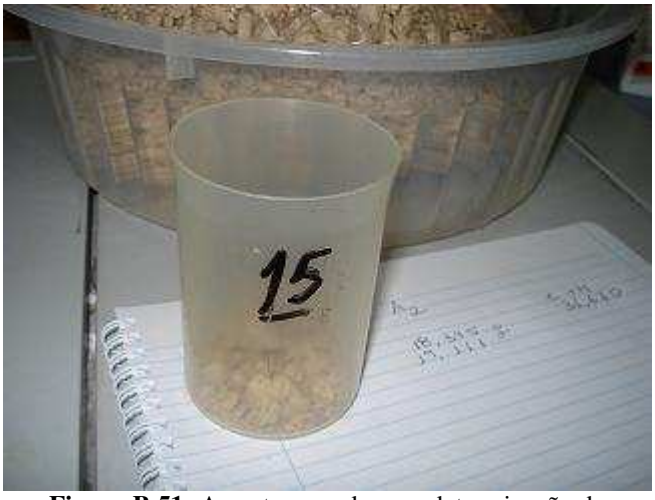


Figura B.51: Amostra pesada para determinação do Número Kappa

Figura B.52: Amostras diluídas em 790ml de água

A titulação para a determinação do Número Kappa sempre deve ser feita em duplicata. As amostras devem permanecer em agitação por ± 10 minutos a 25ºC (Figura B.53).

Figura B.53: Desintegrador

Figura B.54: Adição do Iodeto de Potássio

Em seguida é adicionado a cada amostra 100ml de uma mistura de Permanganato de Potássio com Ácido Sulfúrico à 25ºC. É ligado simultaneamente o cronômetro e após 10min é adicionado o Iodeto de Potássio (Figura B.54).

Nas Figuras B.55, B.56 e B.57 temos a Titulação do Iodo livre com a solução de Tiossulfato de Sódio 0,1N, adicionando-se umas gotas de amido próximo do ponto final da titulação.

Figura B.55: Titulação com Tiossulfato de Sódio

Figura B.56: Titulação com Tiossulfato de Sódio

A Figura B.58 mostra uma mistura de polpa desintegrada com água destilada, Permanganato de Potássio e Ácido Sulfúrico à 25ºC (roxa); e outra que já foi titulada com Tiossulfato de Sódio (branca).

Figura B.57: Ponto de viragem

Figura B.58: Determinação do Número Kappa

B. 4 Conclusão

O acompanhamento do cozimento Compact Cooking em Viçosa serviu para visualizar na prática quando são adicionados os licores branco e o negro; além da drenagem do licor negro nas diferentes zonas de Impregnação e Zona de Aquecimento.

O estágio no RAIZ foi de grande valia pela possibilidade de se aprender como é realizado um Cozimento Batelada, quais os principais parâmetros que devem ser controlados, como é feito o licor de cozimento e as Titulações do licor branco e álcali residual. Ou seja, a teoria foi vivenciada na prática durante os 3 meses. Posteriormente, os dados dos Números Kappa coletados foram inceridos nos softwares desenvolvidos ao longo do doutorado.