

Um modelo heterogêneo de polpação kraft de eucalipto

MFN -0527

N CHAMADA:

TITULO: Um modelo heterogêneo de polpação kraft de eucalipto

AUTOR(ES): PARK, S.W.ODLOAK, D.LEWI, H.LIMA, A.F.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 19

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 24-28.11.1986

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1986, ABTCP

PAG/VOLUME: p.109-128,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 19, 1986, São Paulo,

p.109-128

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO: Propoe-se neste artigo um modelo matemático de polpação kraft de eucalipto. O modelo consiste de um sistema de equações diferenciais parciais que descrevem os efeitos combinados da cinética de polpação e da difusão de reagentes, como um reator de mistura perfeita com fases heterogêneas. São apresentadas as previsões das simulações, comparadas com dados experimentais. Este modelo heterogêneo, diferentemente dos modelos homogêneos usualmente propostos para a polpação espessura, densidade e porosidade de cavacos, e difusão de reagentes no cavaco durante a polpação

UM MODELO HETEROGÊNEO DE POLPAÇÃO KRAFT DE EUCALIPTO

Park, S.W.^{1*}; Odloak, D.²; Lewi, H.; Lima, A.F.¹

RESUMO

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

São apresentadas as previsões das simulações, comparadas com dados experimentais. Este modelo heterogêneo, diferente dos modelos homogêneos usualmente propostos para a polpação, permite adicionalmente uma abordagem às influências da espessura, densidade e porosidade de cavacos, e difusão de reagentes no cavaco durante a polpação.

INTRODUÇÃO

Para as indústrias químicas e paraquímicas, os modelos matemáticos de reatores são importantes e cada vez mais utilizados para a análise de processo, no tocante ao auxílio ao projeto, operação e controle.

Nas indústrias de celulose, o processo dominante é a polpação kraft. O digestor de batelada é o reator onde se processam as reações de deslignificação dos cavacos de madeira. Em geral os modelos construídos são baseados em experimentos em escala de laboratório, e "scale-up" para digestores industriais torna-se tedioso e impraticável pelo número de experimentos necessários e pela dificuldade de reprodução de todas as condições operacionais.

.....
Trabalho apresentado na ABCP, no 19º Congresso Anual de Celulose e Papel, realizado em São Paulo - Brasil - de 24 a 28 de novembro de 1986.

Trabalho apresentado originalmente no II Congresso Latino Americano de Transferência de Calor e Matéria, 12-15 / Maio / 86, São Paulo - Brasil.

- (1) Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - Centro Técnico em Celulose e Papel, IPT/CTCP - São Paulo, Brasil.
- (2) Petrobrás - Refinaria Presidente Bernardes - Cubatão, Brasil.

A madeira é constituída principalmente por celulose e lignina, e o objetivo da polpação, ou cozimento kraft é a deslignificação da madeira através de reações com hidróxido e sulfeto de sódio, para a produção de fibras de celulose a serem utilizadas na fabricação de papéis. O processo de cozimento, e consequentemente o teor final de lignina da pasta e o rendimento, depende de características que podem ser divididas em três grandes subgrupos:

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

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

Quanto aos modelos de cinética de deslignificação, os primeiros como Larocque e Maas (1941), assumiam expressões do tipo Arrhenius dependentes apenas do teor de lignina: $dL/dt = -kL$, onde a constante de velocidade (k) era expressa em função da temperatura como: $k = A e^{-E/RT}$.

Posteriormente Vroom (1957), usando dados de Larocque (1941) e definindo uma velocidade de reação relativa k' para uma faixa de temperaturas, desenvolveu o fator $H = \int_0^t k' dt$. O fator H combina a dependência do cozimento em relação ao tempo e à temperatura em apenas uma variável.

Este fator H , utilizado para determinar esquemas de cozimento em relação ao tempo e temperatura, podia ser utilizado para prever também o rendimento ou então o número kappa, segundo a expressão empírica genérica, como em Hatton (1973, a): (Rendimento) ou $(\text{kappa}) = \alpha - \beta(\log H) (EA)^n$ onde (EA) indica álcali efetivo, isto é, a concentração de NaOH presente no licor, incluindo a dissociação de Na_2S .

Considerações a respeito da utilização de fator H no cozimento kraft podem ser encontrados em Clayton (1960), Carrol (1960), Kerr (1970) Kerr e Uprichard (1976), Hatton (1973, b), Kerr (1976), e Lin (1978).

O fator H , ainda hoje muito utilizado em esquemas de controle, não incorpora os efeitos da concentração de álcali efetivo e da sulfidez, além de características físicas dos cavacos. Para cada condição diferente de cozimento, tais como espécie de madeira, tamanho de cavacos, concentração inicial de álcali efetivo e sulfidez, a rigor são necessários novos levantamentos experimentais de fator H .

Foram propostos, portanto, desde refinamentos sobre o fator H, como em Wilson e Kerr (1976) ou Kerr e Uprichard (1976), até incorporação de expressões de cinética com modelos do tipo: $dL/dt = -(k_1 (OH)^a + k_2 (OH)^b (S)^c) L$ onde (OH) indica a concentração de álcali e (S) indica a concentração de sulfetos, como pode ser visto em Wilder e Daleski (1965), Edwards e Norberg (1973), Lemon e Teder (1973), Edwards, Norberg e Teder (1974), Axegard, Moldenius e Olm (1979), Olm e Tistad (1979), Rekunen e col. (1980), Teder e Olm (1981). Os coeficientes de ordem a, b, c da expressão acima são empíricos, não possuindo interpretação física. Yan (1981) propôs ainda uma cinética de deslignificação baseada na estrutura molecular de lignina. Adicionalmente, as expressões cinéticas são descritas diferentemente para os três períodos de deslignificação conhecidos como período inicial, principal e final.

O fundamento de um modelo de cozimento é o conjunto de equações cinéticas e muitos estudos foram e ainda deverão ser realizados para o refinamento de equações de cinética. A maioria de trabalhos até aqui realizados consideram o cozimento através de modelos homogêneos, não quantificando os efeitos de características físicas, tais como a difusão de reagentes nos cavacos, a massa específica e a espessura dos cavacos, entre outros.

Estudos experimentais da influência de espessura de cavacos de pinus foram publicados, por exemplo, por Akhtaruzzaman e Virkola (1979). Para eucalipto, recentemente, Manfredi e Barichelo (1985) e, Vasconcelos-Dias e Claudio-da-Silva (1985) levantaram dados experimentais de influência de densidade no cozimento para madeiras brasileiras. Atualmente, já se propõe modelos que incorporam a fase heterogênea de cozimento e difusão de reagentes nos cavacos, como em Tyler e Edwards (1982), e Gustafson e col. (1983). Ressalta-se aqui que um modelo teórico heterogêneo é preciso tanto quanto for precisa a determinação de seus parâmetros e do conjunto de equações de cinética.

O modelo matemático de polpação kraft de celulose, desenvolvido neste projeto para simular o digestor de batelada industrial, utiliza dados levantados em laboratório, cinética da reação de polpação e as equações de transporte de massa e calor, considerando um reator de mistura perfeita com fases heterogêneas. Este modelo heterogêneo, diferentemente dos modelos homogêneos usualmente propostos para a polpação, permite adicionalmente uma abordagem às influências da espessura, densidade e difusividade no cavaco, à transferência de massa, além de outras variáveis tais como tempo de cozimento, temperatura do cozimento, relação álcali/madeira, relação lignina/madeira e sulidez do licor branco.

DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

O digestor é modelado como um reator perfeitamente agitado, com duas fases: a fase de licor e a fase de cavacos. No início do cozimento, as reações têm início, atuando os efeitos combinados de ataque dos reagentes (início da deslignificação), acesso de reagentes no cavaco e liberação de produtos de degradação da madeira no licor (difusão no interior de cavacos e convecção na fase licor). Com a consecução infinita do cozimento tem-se a fase licor com os produtos de degradação e os reagentes sulfetos e álcali residuais, e a fase cavaco com os componentes residuais da madeira, essencialmente a celulose.

Nota-se que o cavaco é considerado como sólido com poros, e o licor é transportado no seu interior por difusão. A figura 1 apresenta esquematicamente o processo de polpação kraft.

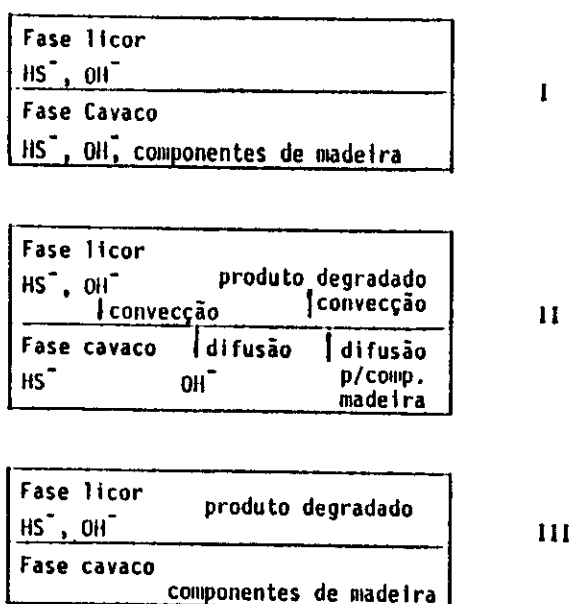


Fig. 1 - Esquema de processo de polpação kraft.

Detalhes adicionais sobre reatores heterogêneos podem ser encontrados em Fromente Bischoff (1980). O presente modelo é semelhante ao proposto por Gustafson e col. (1983), exceto na possibilidade de relaxação em considerar o reator como CSTR (reator de tanque de mistura perfeita), na possibilidade de simular cozimento de eucalipto, na consideração da difusão e convecção de produtos de degradação e no método numérico utilizado para a integração do tempo.

Para a modelagem matemática, são necessárias algumas hipóteses simplificadoras:

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

- insignificantes.
- os cavacos são isotérmicos e os calores de reações são desprezíveis. De fato, o número de difusividade térmica, $1,5 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, é maior que o de difusividade mássica, $1,5 \cdot 10^{-8} - 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, ou seja, o tempo característico para a condução de calor no interior de cavacos é muito menor que outros tempos característicos de polpação. Além disso, a diferença de temperatura na entrada e saída do digestor, no caso de recirculação de licor, é devida mais a velocidade de licor ao longo do leito do que à troca térmica entre cavacos e licor num passo de integração.
 - considera-se apenas a espessura dos cavacos, pois esta é a dimensão mais crítica. A espessura do cavaco é em torno de cinco vezes menor do que as outras dimensões, e é perpendicular à direção de fibras e, as difusividades em direções longitudinais e transversais do cavaco diferem no máximo em dobro, chegando portanto a relação entre as influências nas várias direções dimensionais a atingir em torno de 10 para 1.
 - a fase licor é homogênea e bem agitada, isto é, o reator é de mistura perfeita heterogênea. Como já adiantou-se que industrialmente, com a eventual queda drástica de velocidade de recirculação, a convecção do licor no leito pode apresentar influências, é deixado como opção utilizar múltiplas células de modelo CSTR ao longo do digestor, em lugar de considerar apenas uma única. Adianta-se também desde já que o número de Biot maior que 10 não afeta as simulações e o número de Biot calculado para casos reais é sempre maior que 35.
 - a madeira é constituída de lignina e carboidratos. A eventual distinção de grupo acetil dos carboidratos, como proposto por Gustafson (1983), foi considerado refinamento desnecessário para os propósitos do presente modelo.
 - não são consideradas as reações de condensação da lignina, isto é, as reações de polpação são irreversíveis. As reações de condensação ocorrem quando as concentrações de alcali residual são muito baixas e as de lignina degradada, muito altas. Não existe ainda disponível a equação da cinética de condensação na literatura técnica.
 - a concentração de íons de sulfeto é considerada constantes ao longo do cavaco e ao longo do cozimento.

Equações

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

As equações de cozimento de um cavaco na fase licor são:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \right) + \frac{\rho}{\epsilon} R_L \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_C \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) + \frac{\rho}{\epsilon} R_C \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{OH}}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} \right) - \frac{\rho}{\epsilon} R_{OH} \quad (3)$$

As equações (1) - (3) são referentes à reação ocorrida no interior do cavaco e considera apenas a distância transversal (semi-espessura do cavaco) como a dimensão crítica para a difusão. As variáveis independentes deste sistema de equação são o tempo t e a distância x do centro de cavaco até a superfície. As variáveis dependentes C_L , C_C , C_{OH} são respectivamente as concentrações de produto de degradação da lignina e carboidrato, e álcali efetivo do licor no interior do cavaco. Os coeficientes D_L , D_C e D_{OH} são as difusividades dos três componentes e R_L , R_C , R_{OH} representam as taxas de formação de produtos de degradação da lignina, carboidratos e consumo de álcali, ρ e ϵ são a massa específica do cavaco e a porosidade. Adicionalmente a estas três equações, temos o consumo de componentes da madeira na fase cavaco em cada ponto ao longo de x :

$$\frac{dL}{dt} = -R_L \quad (4)$$

$$dC/dt = -R_C \quad (5)$$

Para a resolução numérica é necessária duas condições de contorno e uma condição inicial para cada equação da fase licor:

$$x = 0 \rightarrow \frac{\partial C_L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_C}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} = 0 \quad (6), (7), (8)$$

$$x = x_{cav} \rightarrow D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} = K_L (C_{L,l}^* - C_L) \quad (9)$$

$$D_C \frac{\partial C_C}{\partial x} = K_C (C_{C,l}^* - C_C) \quad (10)$$

$$D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} = K_{OH} (C_{OH,l}^* - C_{OH}) \quad (11)$$

$$t = 0 \rightarrow C_L = C_L^0, \quad C_C = C_C^0, \quad C_{OH} = C_{OH}^0 \quad (12), (13), (14)$$

Pelas hipóteses assumidas, podemos considerar as concentrações na superfície do cavaco, $C_{L,l}^*$, $C_{C,l}^*$, $C_{OH,l}^*$, como iguais às concentrações na fase licor $C_{L,l}$, $C_{C,l}$, $C_{OH,l}$.

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

$$t = 0 \rightarrow L = L^0 \quad (15)$$

$$C = C^0 \quad (16)$$

O sistema de equação que representa a fase licor é:

$$\frac{dC_{L,\ell}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{L,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{L,\ell} - \frac{V_c \epsilon D_L}{V_L X_{cav}} \left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \quad (17)$$

$$\frac{dC_{c,\ell}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{c,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{c,\ell} - \frac{V_c \epsilon D_c}{V_L X_{cav}} \left(\frac{\partial C_c}{\partial x} \right) \quad (18)$$

$$\frac{dC_{OH,\ell}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{OH,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{OH,\ell} - \frac{V_c \epsilon D_{OH}}{V_L X_{cav}} \left(\frac{\partial C_{OH}}{\partial x} \right) \quad (19)$$

Neste sistema, a primeira parcela do lado direito das equações, $Q_e C_{L,e} / V_L$, representa as quantidades de componentes por volume de licor que entram no tanque. A segunda parcela do lado direito das equações, $Q_s C_{L,\ell} / V_L$, representa as quantidades de componentes por volume de licor que saem do sistema. Em geral, quando se considera o digestor como um único tanque de mistura, estas duas parcelas serão nulas, isto é, $Q_e = Q_s = C_{L,e} = C_{L,\ell} = 0$.

A última parcela de cada equação, por exemplo $((V_c \epsilon D_L) / (V_L X_{cav})) (\partial C_L / \partial x)$, representa a taxa de consumo de produção de componentes no licor. Nota-se que $D_L (\partial C_L / \partial x)$ refere-se à variável no interior do cavaco. A variável independente neste sistema é o tempo t . As variáveis dependentes $C_{L,\ell}$, $C_{c,\ell}$, $C_{OH,\ell}$, representam as concentrações dos produtos de degradação de lignina e carboidratos e a concentração de álcali na fase licor, respectivamente. V_c , V_L , X_{cav} são respectivamente, o volume total de cavacos, o volume de licor e a metade da espessura de cavaco.

Para a resolução de sistema de equações (17) - (19), é necessário uma condição inicial para cada equação:

$$t = 0 \rightarrow C_{L,\ell} = C_{L,\ell}^0; C_{c,\ell} = C_{c,\ell}^0; C_{OH,\ell} = C_{OH,\ell}^0 \quad (20), (21), (22)$$

Os sistemas de equações (1) - (5) e (17) - (19) devem ser resolvidos simultaneamente.

O coeficiente D_{OH} , como em Gustafson e col. (1983), é considerado

$$D_{OH} = 9,5 \cdot 10^{-8} T^{1/2} e^{(-4870/RT)} \cdot (-2L + 0,13(OH))^{0,55} + 0,58 \quad (23)$$

Os coeficientes D_L e D_c são assumidos conhecidos e constantes ao longo do interior de cavacos e ao longo do cozimento, de $4.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Para o modelo de deslignificação, não são necessários estes valores e as equações (1,2,6,7,9,10,17,18) podem ser excluídas, reduzindo assim a ordem do modelo. Porém D_L e D_c foram incorporados prevendo a utilização da concentração de produto de degradação da lignina para o acompanhamento do cozimento. O sensor de concentração de lignina no licor está em

fase de desenvolvimento, como pode ser visto em Tikka e Virkola (1985). A massa específica do cavaco ρ , também denominada de densidade básica, é definida como a massa de cavaco por seu volume quando totalmente encharcado. A porosidade, quando não medida diretamente, pode ser estimada como

$$E = (1540 - \rho)/1540.$$

Cinética de Polpação

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

Para a derivação de cinética de cozimento, foram utilizados dados experimentais coletados por Bugajer (1984). No referido trabalho, foram realizados dois conjuntos de experimentos, denominados pela autora como "aquecimento constante" de 35 ensaios e "aquecimento variável", de 14 ensaios. Utilizou-se aqui apenas o primeiro conjunto para a determinação de cinética, reservando o segundo conjunto para a validação do modelo.

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

A partir dos gráficos de carboidratos versus lignina e álcali efetivo versus lignina de Bugajer obtém-se para a taxa de degradação de carboidratos:

$$\text{no período inicial: } R_c = 1,6628 C_{OH}^{0,11} R_L \quad (24a)$$

$$\text{no período principal: } R_c = 0,59384 R_L \quad (24b)$$

$$\text{no período residual: } R_c = 3,4 R_L \quad (24c)$$

o termo $C_{OH}^{0,11}$ é incluído para o ajuste da taxa em relação ao álcali efetivo.

Para a taxa de consumo de álcali efetivo utilizou-se igualmente os referidos gráficos apenas para período principal e inicial, porém combinados para resultar numa equação única,

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = 3,06056 \cdot 10^{-2} R_c - 0,26748 \cdot 10^{-2} R_L \quad (25)$$

Para a taxa de deslignificação obteve-se:

$$\text{no período inicial: } R_L = \frac{217,2}{60} T^{1/2} e^{(-4807,69/T)} L \quad (26a)$$

no período principal:

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

(26b)

no período residual: $R_L = \frac{e^{(21,43 - 10804/T)}}{60} (\text{OH})^{0,7} L \quad (26c)$

Método de Resolução Numérica

Os sistemas de equações apresentadas no item anterior são resolvidos numericamente convertendo as equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias, para integração posterior.

As equações do tipo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\rho R}{\epsilon}$$

são convertidas utilizando a colocação ortogonal, em:

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{1}{\epsilon X_{cav}^2} \left(\sum_{i=1}^{n+1} A_{ji} D_i \right) \left(\sum_{i=1}^{n+1} A_{ji} C_i \right) + D_j \left(\sum_{i=1}^{n+1} B_{ji} C_i \right) + \frac{\rho R_j}{\epsilon} \text{ com } j=1 \dots n$$

As equações do tipo:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = k (C_{,t} - C)$$

são convertidas para:

$$\sum_{i=1}^{n+1} A_{ji} C_i = \frac{k X_{cav}}{D_{n+1}} (C_{,t} - C_j) \text{ com } j=1 \dots n$$

E as equações do tipo:

$$\frac{dC_{,t}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{,t} - \frac{V_c \epsilon D}{V_L X_{cav}^2} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

são convertidas para:

$$\frac{dC_{,t}}{dt} = \frac{Q_e}{V_L} C_{,e} - \frac{Q_s}{V_L} C_{,t} - \frac{V_c \epsilon D}{V_L X_{cav}^2} \left(\sum_{i=1}^{n+1} A_{n+1,i} C_i \right)$$

onde A é matriz de coeficientes de colocação ortogonal para a primeira derivada e B é matriz de coeficientes para a segunda derivada.

As equações assim convertidas em diferenciais ordinárias são integradas numericamente pelo método de Runge-Kutta semi-implícito.

Os métodos de colocação ortogonal são descritos em detalhes por Finlayson (1980), Villadsen e Michelsen (1978). O método de Runge-Kutta semi-implícito é descrito por Finlayson (1980), Caillaud e Padmanabhan (1970) e Michelsen (1976). Num computador CYBER 720, o total de memória requerida para a compilação é 46.100 B. O tempo de compilação é de 17,737 CP-seconds. O tempo médio de execução é de 81,504 CP-seconds para um cozimento de 120 min.

VALIDAÇÃO E APLICAÇÃO DO MODELO

Para a verificação do modelo foram utilizados os dados experimentais denominados por Bugajer (1984) de "aquecimento variável". Ressalta-se aqui que estes dados não foram utilizados para a elaboração do modelo. A tabela I apresenta as condições de cozimento para a série assim denominada "V₁" pela Bugajer (1984) e as figuras 2,3,4,5 apresentam as comparações da simulação com os dados experimentais. A série "V₃" difere da "V₁" pela taxa de aquecimento ser 0,03574 K/s e a temperatura máxima atingir 442 K. As comparações da série "V₃", e a sua correspondente simulação são apresentadas nas figuras 6,7,8,9. O tamanho de círculos que indicam os dados experimentais nestas figuras representam a "precisão" das análises. Nota-se a excelente concordância entre as simulações e os dados experimentais. Apenas na evolução do alcali efetivo na série "V₁", figura 4, houve um leve desvio entre a simulação e os dados. Os estudos de sensibilidade do modelo em relação às várias condições de cozimento são apresentados em Lima e col. (1986).

Tabela I. Simulação do digestor batch de polpação kraft de celulose. Caso Bugajer (1984).

Características do Cavaco		
Teor de carboidratos:	0,7123	(kg/kg madeira)
Teor de lignina :	0,2877	(kg/kg madeira)
Massa específica :	500,00	(kg/m ³)
Semi-espessura :	0,0015	(m)
Porosidade :	0,6753	(m ³ /m ³)
Volume total :	0,0020	(m ³)
Características do Licor de Polpação		
Concentração inicial de álcali efetivo:	0,94086	(mol/l)
Concentração inicial de sulfetos :	0,14113	(mol/l)
Concentração inicial de produtos de degradação de		
carboidratos :	0,0	(kg/m ³)
lignina :	0,0	(kg/m ³)
Volume total do licor de polpação :	0,004	(m ³)
Características do Digestor		
(Se considerado tanque de mistura perfeita com entrada e saída contínua do licor)		
Concentração de entrada de produtos de degradação de		
carboidratos :	0,0	(kg/m ³)
lignina :	0,0	(kg/m ³)
Concentração de entrada de álcali efetivo:	0,0	(mol/l)
Vazão de licor de entrada :	0,0	(m ³ /s)
Vazão de licor de saída :	0,0	(m ³ /s)
Características de Transporte de Massa		
Número de Biot para		
Produto de degradação de carboidratos :	100,0	
Produto de degradação de lignina :	100,0	
Álcali efetivo :	100,0	
Características de Polpação		
Temperatura inicial do licor :	303,0	(K)
Tempo total de polpação :	9600,0	(s)
Taxa de aumento de temperatura :	0,033	(K/s)
Temperatura ao atingir patamar :	432,0	(K)
Controle de Integração		
Passo inicial de integração :	10,0	(s)
Intervalo mínimo de impressão :	600,0	(s)

São raros os estudos relativos às influências de características físicas de cavacos de eucalipto. Recentemente, Manfredi e Barrichelo (1985) apresentaram um estudo detalhado de caracterização de massa específica e teor de lignina ao longo da altura do tronco da árvore e a correspondente influência no cozimento. A simulação do cozimento de cada parte do tronco, para eucalipto saligna com álcali ativo 14% e álcali ativo 17,5% são apresentados nas figuras 10 e 11. Nota-se excelente concordância para o primeiro caso e uma diferença no segundo. As correlações dos referidos autores são de $r^2 = 0,77$ para regressão linear $Rend = 89,8 - 1,59 L$. Este exemplo de aplicação ilustra a capacidade de previsão deste modelo.

CONCLUSÃO

Na conjuntura atual, as indústrias nacionais tendem a aplicar constantemente melhorias no processo de produção. O objetivo do presente trabalho foi produzir uma ferramenta de análise de processo de polpação visando a sua utilização em otimização e principalmente controle de processos. O Centro Técnico em Celulose e Papel já dispõe de pacote de simulação de cozimento em versão Fortran IV para computador de grande porte e em versão Basic para microcomputador.

No presente trabalho são apresentados os resultados da fase preliminar das pesquisas relativas ao processo de produção de celulose kraft de eucalipto. Como sequência, serão realizados ao longo do tempo trabalhos relativos a:

- . criação de metodologia de estimação de parâmetros cinéticos de polpação, que não é usual no setor, como em Biegler e col. (1986) para indústrias petroquímicas,
- . continuação de estudos relativos ao controle de processo de polpação,
- . elaboração de modelos dinâmicos para digestores contínuos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. C.A.O. Nascimento pela discussão de métodos numéricos e à Dra. Silvia Bugajer pela discussão de dados experimentais do seu trabalho.

FIG. 2 TEOR DE LIGNINA PARA SÉRIE V₁ DE BUGAJER (1984):PREVISÃO DO MODELO E DADOS EXPERIMENTAIS.

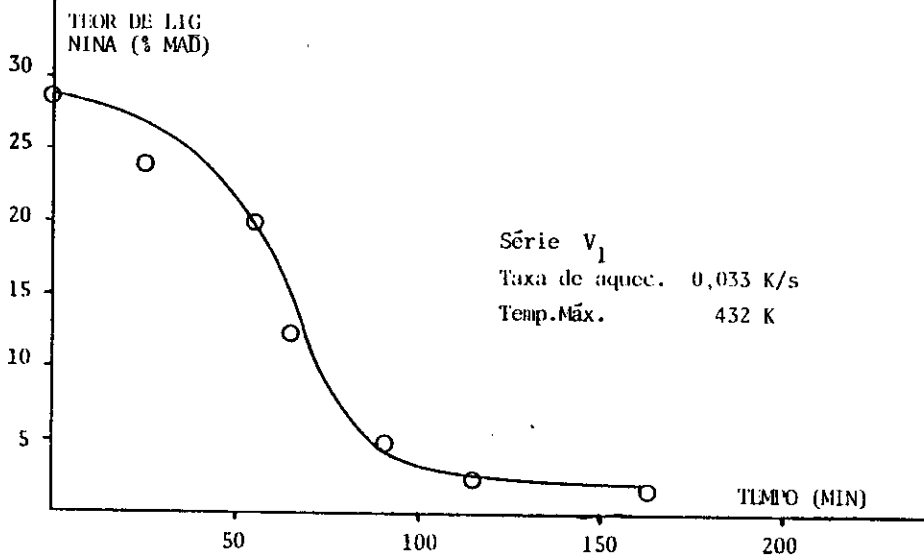
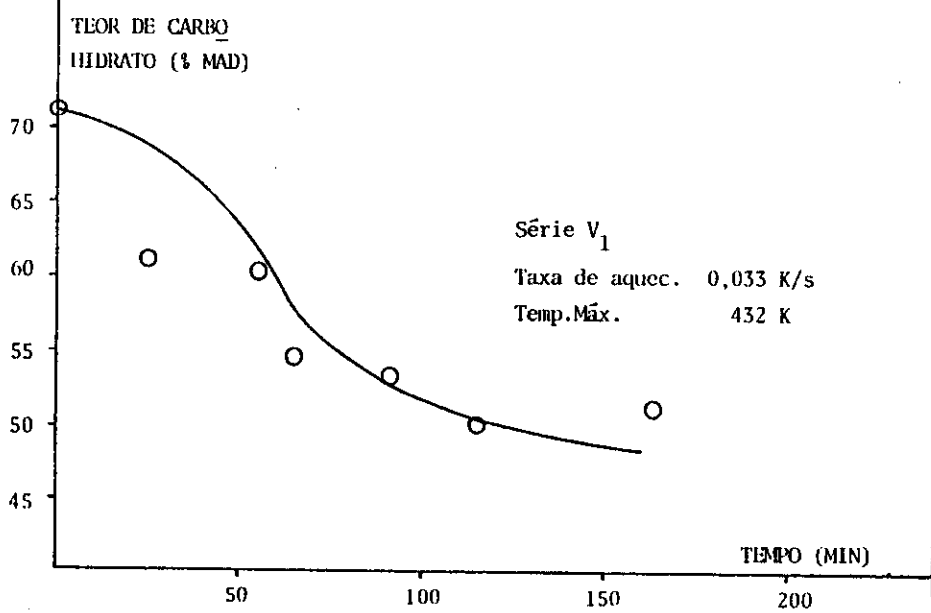


FIG. 3 TEOR DE CARBOHIDRATO PARA SÉRIE V₁ DE BUGAJER (1984):PREVISÃO DO MODELO E DADOS EXPERIMENTAIS.



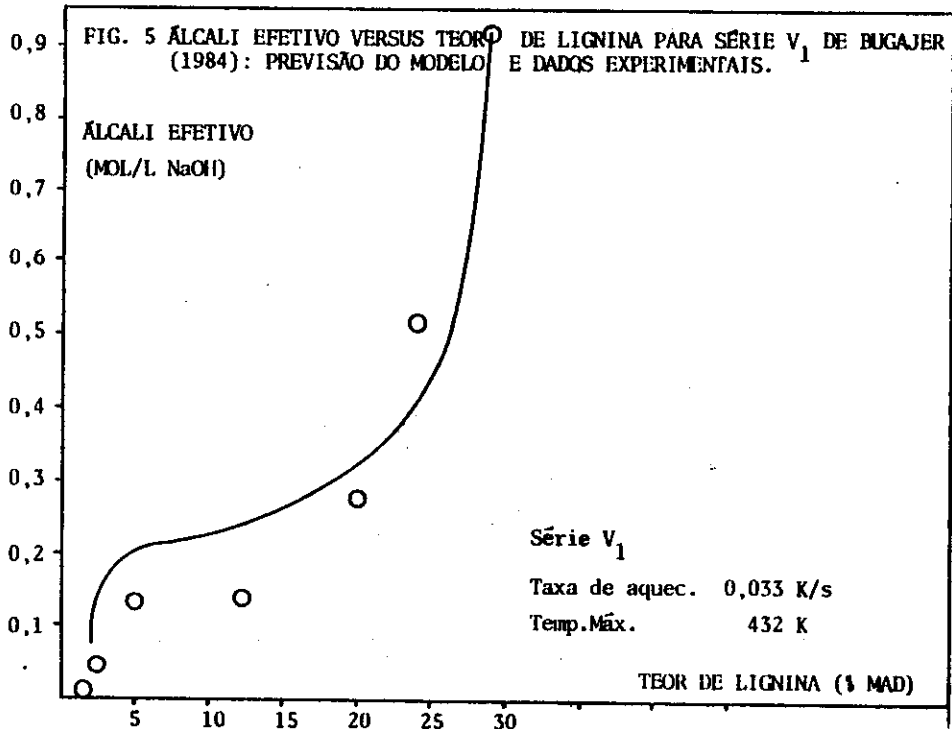
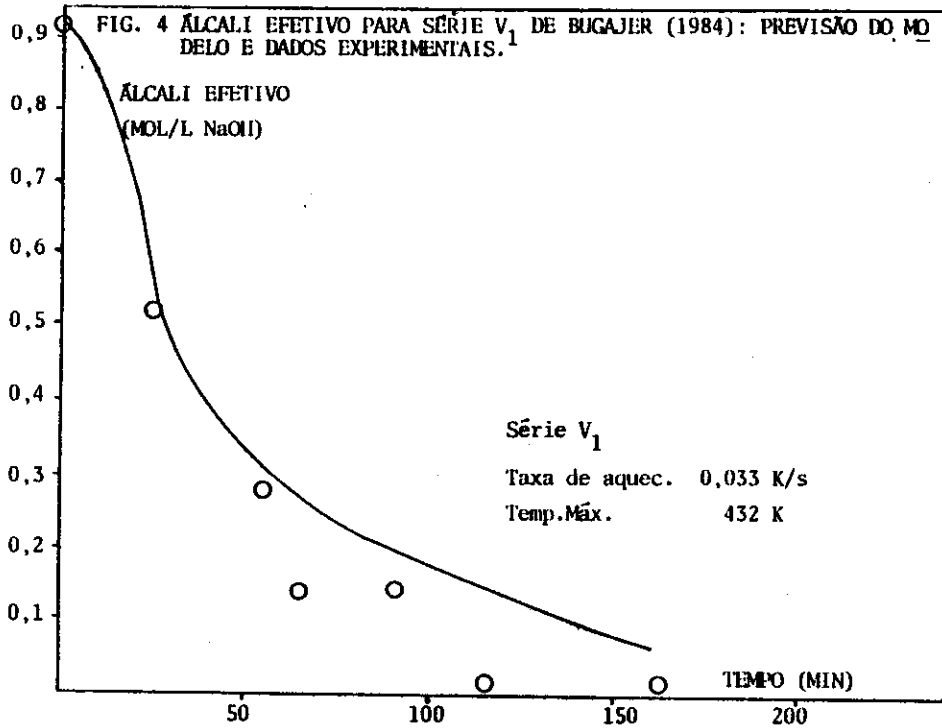


FIG. 6 TEOR DE LIGNINA PARA SÉRIE V₃ DE BUGAJER (1984):PREVISÃO DO MO-
DELO E DADOS EXPERIMENTAIS.

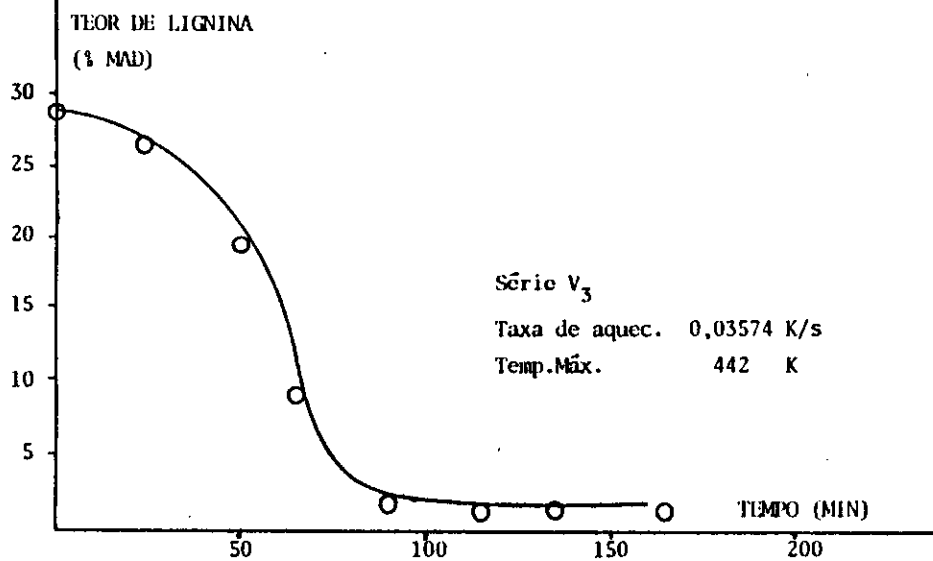
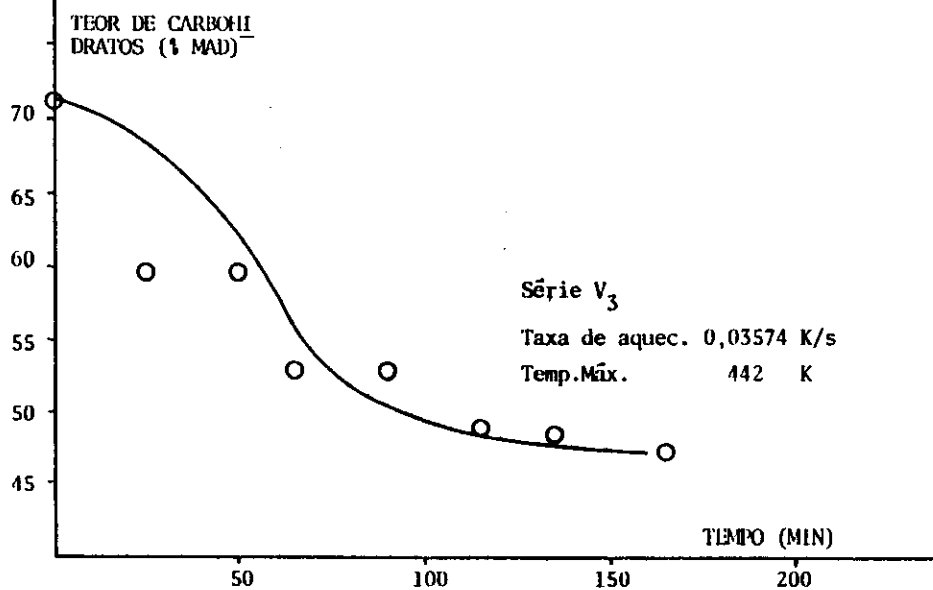
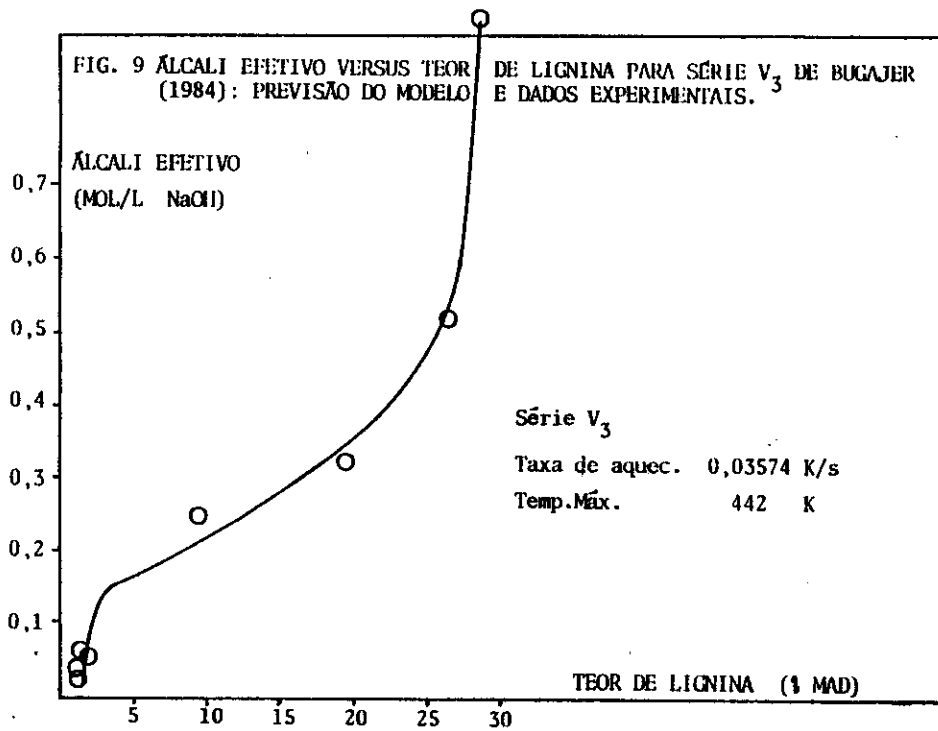
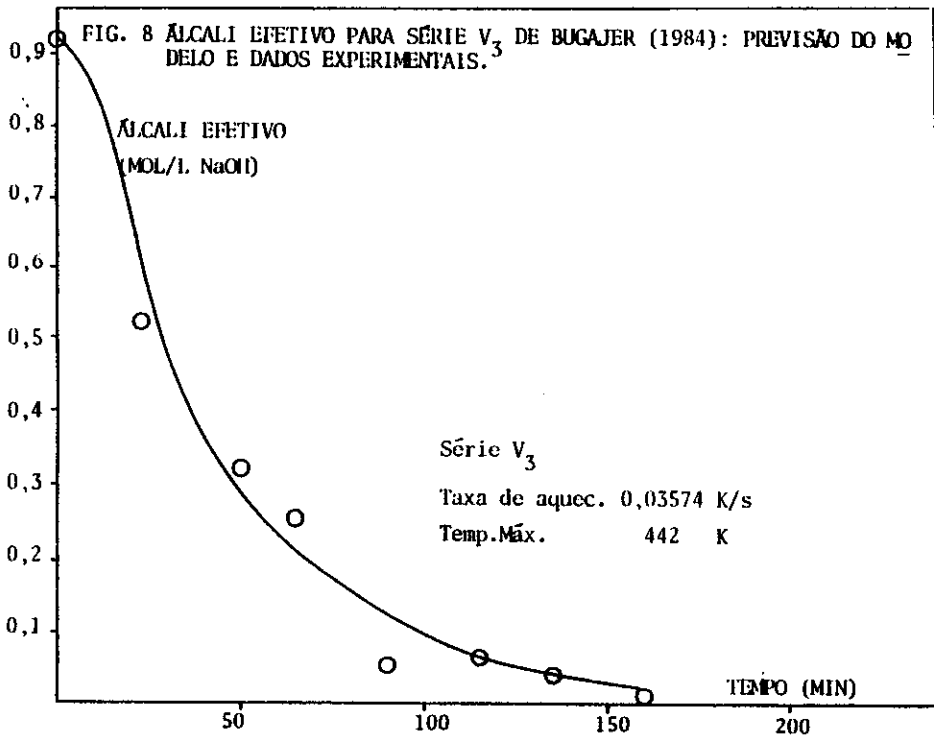
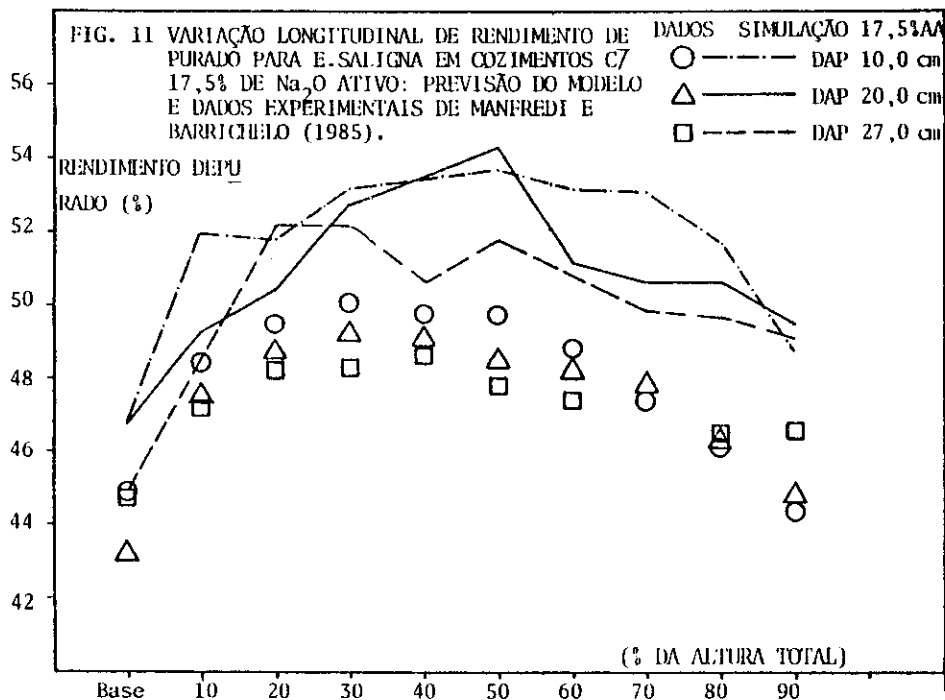
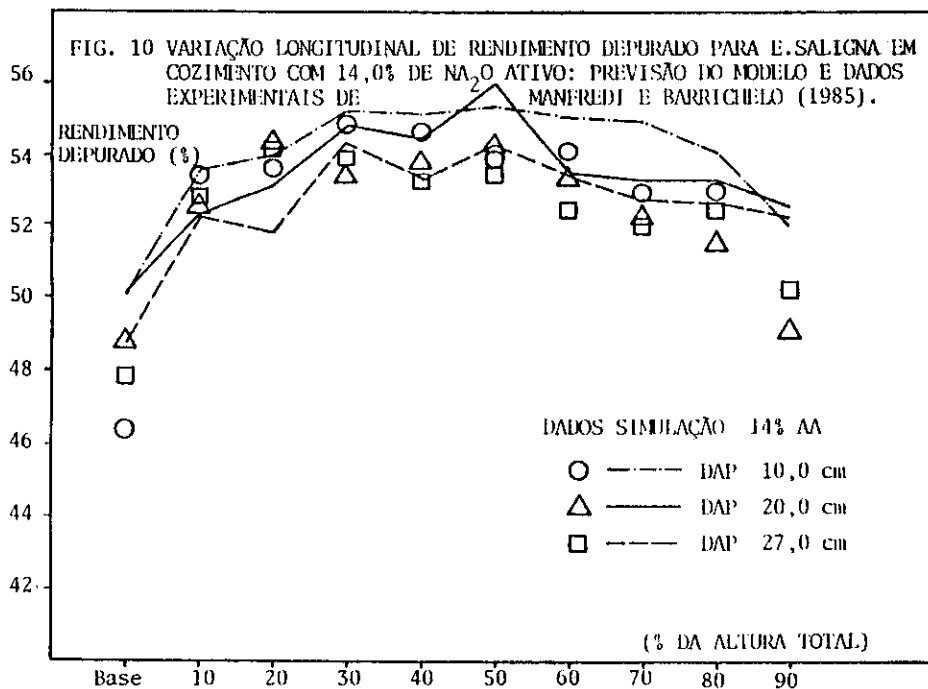


FIG. 7 TEOR DE CARBOHIDRATOS PARA SÉRIE V₃ DE BUGAJER (1984):PREVISÃO
DO MODELO E DADOS EXPERIMENTAIS.







NOMENCLATURA

Nome do modelo	Significado	Unidade
C_L, C_c	concentração de lignina, carbohidrato no interior de cavacos	(kg/m ³)
C_{OH}	concentração de álcali efetivo, como NaOH, no interior de cavacos	(mol/l)
$C_{L,l}^*, C_{c,l}^*$	concentração de lignina e carbohidrato na interface carvaco-licor	(kg/m ³)
$C_{OH,l}^*$	concentração de álcali efetivo na interface cavaco-licor	(mol/l)
$C_{L,l}, C_{c,l}$	concentração de lignina, carbohidrato na fase licor	(kg/m ³)
$C_{OH,l}$	concentração de álcali efetivo, como NaOH, na fase licor	(mol/l)
D_L, D_c, D_{OH}	difusividade de lignina, carbohidrato e álcali efetivo no cavaco	(m ² /s)
K_L, K_c, K_{OH}	coeficiente de troca mássica de lignina, carbohidrato e álcali efetivo	(m/s)
L, C	teor de lignina, carbohidrato no cavaco (fração de madeira)	
Q_e, Q_s	vazões de entrada e saída de licor no digestor	(m ³ /s)
R	constante de gases	(J/molK)
R_L, R_c	taxa de degradação de lignina, carbohidrato	(kg/m ³ s)
R_{OH}	taxa de consumo de álcali efetivo	(mol/l s)
S	concentração de sulfetos no licor	(mol/l)
T	temperatura	(K)
t	tempo	(s)
V_c, V_L	volume total de cavacos (sem os vazios de empacotamento) e volume total de licor	(m ³)
x	distância entre centro até a semiespessura	(m)
ϵ	fração de vazios no cavaco	-
ρ	massa específica do cavaco	(kg/m ³)

Referências

- . Akhtaruzzaman, A.F.M; Virkola, N-E. "Influence of chip dimensions in kraft pulping", *Paperi ja Puu* (9) 578-580, (10)629-634, (11)737-751 (1979).
- . Axegard, P; Moldenius, S; Olm, L. "Basic chemical kinetic equation are useful for an understanding of pulping process" *Svensk Papperstidn.* (5)131-136 (1979).
- . Biegler, L.T; Damiano, J.J; Blau, G.E. "Nonlinear parameter estimation: a case study comparision". *AICHE* 32 (1) 29 (1986).
- . Bugajer, S. "Cinética das reações do processo de polpação sulfato de eucalipto". Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em engenharia, São Paulo (1984).
- . CAILLAUD, J.B. e PADMANABHAN, L. "An improved simi-implicit Runge-Kutta method for stiff systems". *Chem. Eng. J.* (2) 227-233 (1970).
- . Carrol, C.W. "Development of a rate expression for kraft pulping reactions. *TAPPI* 43 (6): 573-9 (1960).
- . Clayton, D.W. "The chemistry of alkaline pulping in Pulp and Paper manufacture." R.G. MacDonald (ed)p. 347-438, McGraw-Hill, NY (1960).
- . Edwards, L; Norberg, S-E. "Alkaline delignification Kinetics". *TAPPI* 56(11)108-111 (1973).
- . Edwards, L; Norberg, S-E; Teder, A. "Kinetics of the delignification in kraft pulping". *Svensk Papperstidn.* (3)95-98 (1974).
- . FROMENT, G.F; BISCHOFF, K.B. "Chemical Reactor Analysis and Design", J.Wiley, NY (1980)
- . FINLAYSON, B.A. "Non-Linear Analysis in Chem. Eng." McGraw-Hill, NY (1980).
- . Gustafson, R.R. e col. "Theoretical model of the kraft pulping process". *IEC Proc. Des.Dev.* 22(1) 87-96 (1983).
- . Hatton, J.V. "Development of yield prediction equations in kraft pulping". *TAPPI* 56 (7) 97-100 (1973,a).
- . Hatton, J.V. "Application of empirical equations to kraft process control". *TAPPI* 56(8) 108-111 (1973,b).
- . Kerr, A.J. "The kinetics of kraft pulping - progress in the development of a mathematical model". *Appita*, 24 (3)180-188 (1970).

- . Kerr, A.J. "The kinetics of kraft pulping - batch digester control". TAPPI 59(5)89-91 (1976).
- . Kerr, A.J; Uprichard, J.M. "The kinetics of kraft pulping refinement of a mathematical model". Appita, 30(1) 48-54 (1976).
- . Larocque, G.L; Maas, O. "The mechanism of the alkaline delignification of wood" - Canadian Jr. of Research - Vol. 19, Sec. B - nº 1. Jan (1941).
- . Lemon, S; Teder, A. "Kinetics of the delignification in kraft pulping". Svensk Papperstidn. (11)407-414 (1973).
- . Lima, A.F; Park, S.W; Assumpção, R.M.V; Lewi, H. "Sistemas de Controle e Automação de Cozimento Kraft" - Relatório SICCT Nº 23.653 (1986).
- . Lin, C.P. e col. "Development of a kappa number prediction equation in kraft pulping for all types of hardwoods". TAPPI 61(2)72 (1978).
- . Manfredi, V; Barrichelo, L.E.G. "Variação do rendimento em celulose sulfato ao longo do tronco de eucalipto"- XVIII Congresso anual da ABCP p. 5-30, 18/22 Nov. 1985, SP.
- . MICHELSEN, M.L. "An efficient General Pulpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations". AICHE 22(3)594-597 (1976).
- . Olm, L; Tistad, G. "Kinetics of the initial stage of kraft pulping". Svensk Papperstidn. (15)458-464 (1979).
- . Rekunen, S. e col. Examination of reaction kinetics in kraft cooking. Paperi ja Puu (2)80-90 (1980).
- . Teder, A; Olm, L. "Extended delignification by combination of modified kraft pulping and oxygem bleaching". Paperi ja Puu (4a) 315-326 (1981).
- . Tikka, P.O; Virkola, N-E. "New sensor offers "window" into kraft pulping process". Southern Pulp Paper (Jan) 13-16 (1985).
- . Tyler, D.B; Edwards, L.L. "Predicting rejects from kraft cooking of overthick chips". Svensk Papperstidn. R180-R184 (1982)
- . Vasconcelos Dias, R.L; Claudio-da-Silva, E. "A influência da densidade básica da madeira de híbridos de Eucalyptus grandis em suas características químicas e propriedades de polpação e do papel". XVIII Congresso Anual da ABCP, p.31-67, 18/22 Nov. 1985, SP.
- . VILLADSEN, J. e MICHELSEN, M.L. "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation" Prentice-Hall, NY (1978).

- . Vroom, K.E. "The "H" factor: a means of expressing cooking times and temperatures as a single variable" - Pulp and Paper Magazine of Canada - Convention Issue. (1957).
- . Wilder, H.D; Daleski, E.J. "Delignification rate studies". TAPPI (1965) 48(5)293-297 (1965).
- . Wilson, C.A; Kerr, A.J. "The kinetics of kraft pulping industry evaluation of a proposed batch digester control methods". Appita, 30(1) 55-58 (1976).
- . Yan, J.F. "Molecular theory of delignification". Macromolecules (14)1438-1445 (1981).