



Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Modelização

de um Digestor Contínuo
de Cozimento *Kraft*

Natércia C. P. Fernandes

Coimbra
2007



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Modelização de um Digestor Contínuo de Cozimento *Kraft*

Natércia Cristina Pires Fernandes

Dissertação apresentada à
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA
para obtenção do grau de
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA
ESPECIALIDADE DE PROCESSOS QUÍMICOS

Trabalho realizado sob os auspícios do [Ministério da Ciência e da Tecnologia](#)
através da bolsa PRAXIS/4/4.1/BD/3338
integrada no Projecto Praxis 3/3.2/PAPEL/2327/95
ao abrigo do Programa PRAXIS XXI

Coimbra 2007

Resumo

O papel faz parte do quotidiano da sociedade actual, com funções tão diversas como o acondicionamento de produtos ou a higiene pessoal. Mas, sobretudo, é um meio privilegiado de armazenamento e transmissão de saber. Os permanentes avanços das tecnologias da informação, longe de destituírem o papel desta posição de destaque, têm fomentado o seu consumo. Tudo leva a crer que a indústria de pasta e papel se fortaleça cada vez mais e continue a ter um impacto relevante na economia mundial e, a um nível mais local, nas economias europeia e nacional. Tal importância económica explica, porventura, o elevado investimento científico na área ao longo das últimas décadas. É imprescindível entender melhor os complexos processos envolvidos na produção de papel para tornar esta indústria ainda mais competitiva. Inserido nesse considerável esforço global, o presente trabalho pretende contribuir para aumentar o conhecimento acerca do mais importante processo químico de produção de pasta.

Com efeito, esta dissertação versa sobre o cozimento *kraft* da madeira com vista à produção de pasta crua. Consiste na modelização e simulação computacional do equipamento-chave da fábrica de pasta: o digestor. Não obstante o título desta tese sugerir a análise exclusiva de digestores contínuos, o trabalho foi estendido por forma a abarcar também a operação em descontínuo. Efectivamente, além do modelo desenvolvido para o digestor contínuo criou-se, adicionalmente, um segundo modelo, desta feita do digestor descontínuo.

Numa primeira fase, desenvolveu-se um modelo em estado transiente de um digestor industrial contínuo e da sua envolvente fabril. O digestor que serviu como objecto de estudo é um digestor hidráulico de vaso simples existente na fábrica de Setúbal do grupo Portucel-Soporcel. Trata-se de um tipo de digestor de grande representatividade, correspondendo a cerca de 67% dos digestores contínuos a nível mundial. O digestor está equipado de modo que permite a operação em condições de cozimento isotérmico, ITC™.

O modelo acima referido é heterogéneo e contempla três fases distintas: a matriz sólida da madeira, o líquido retido nos poros das aparas e o líquido que circunda as aparas. Considera-se cada uma destas fases como sendo homogénea para cada posição axial do digestor, isto é, é um modelo unidimensional. Recorre-se a quinze variáveis de estado para descrever a composição e a temperatura de cada fase ao longo do reactor. O modelo considera que a matriz sólida é formada por três espécies orgânicas (lenhina, celulose e hemicelulose) e que esses materiais orgânicos estão dissolvidos em ambos os licores. O conjunto das variáveis de estado completa-se com

a composição dos líquidos em reagentes inorgânicos (alcali efectivo e ião hidrogeno-sulfureto), além da temperatura do líquido livre e da que se verifica no interior das aparas. Adicionalmente, o modelo prevê um numeroso rol de variáveis que, não sendo de estado, são importantes do ponto de vista industrial (índice kappa, rendimento, teor de sólidos) por fornecerem informação auxiliar interessante, sendo algumas indispensáveis ao cálculo das próprias variáveis de estado (velocidade intersticial do líquido, velocidade do leito de aparas, caudais de líquidos e de sólido, porosidades do leito e das aparas, massas volúmicas dos líquidos livre e retido, tempo de residência, carga morta e concentração de extractáveis, taxas individuais e colectivas de reacção e de transferência de massa).

A versão estacionária do modelo transiente desenvolvido foi implementada computacionalmente. O estudo do desempenho do simulador foi realizado para *Eucalyptus globulus*, uma folhosa, por ser esta a espécie quase exclusivamente processada pela fábrica. O modelo cinético proposto previamente por Nóbrega e Castro (1997) foi usado após ter sido sujeito a um reajuste de parâmetros cinéticos levado a cabo com base em informação proveniente do processamento industrial.

O estudo feito revela que o simulador captura bastante bem o comportamento do digestor real não só em cenários “estáticos” de operação mas também no que concerne à sensibilidade às várias condições operatórias. O modelo exhibe grande acuidade na captação do comportamento térmico do digestor assim como na descrição evolutiva do processo de deslenhificação desde o topo até à base. O modelo responde de forma exemplar em termos de sensibilidade às principais condições operatórias, havendo apenas a registar um ligeiro excesso relativamente à carga alcalina em regime de distribuição relativa de alcali constante. Perante o desempenho do simulador criado, é possível antecipar promissoras vantagens que podem resultar da sua aplicação: numa perspectiva de optimização das condições operatórias ou numa futura aplicação de controlo predictivo ao digestor.

Em paralelo, o presente trabalho debruça-se sobre a problemática da heterogeneidade da pasta — factor deveras condicionador da sua qualidade. Para tal, desenvolveu-se um modelo heterogéneo intraparticular unidimensional que contabiliza os fenómenos de transporte ocorridos no interior das aparas bem como entre estas e o licor livre, durante o cozimento. O sistema modelizado é um digestor descontínuo que opera, portanto, em regime transiente e onde o líquido envolvente das aparas está sujeito a recirculação permanente. A título exemplificativo, recorre-se às leis cinéticas propostas por Mirams e Nguyen (1996). Contudo, o modelo do digestor foi desenvolvido de forma geral de modo que esteja apto para lidar com qualquer lei

cinética. Enfatize-se que, em consonância, o código computacional foi escrito por forma a poder albergar qualquer modelo cinético, independentemente do número de espécies que este usa.

Este modelo do digestor traduz uma nova perspectiva dos fenómenos intraparticulares ocorridos ao longo do processo de cozimento da madeira. Além da difusão intraparticular comumente considerada tem também em conta o fenómeno de convecção intraparticular. A continuada degradação da matriz sólida de aparas submersas provoca um fluxo de líquido do exterior para o interior das aparas, de modo que se preencham os “espaços vazios” criados por reacção química. No presente trabalho propõe-se um termo convectivo dependente da taxa de reacção química e desenvolve-se uma forma mecanística capaz de quantificar tal dependência. Apesar da difusão ser o fenómeno de transporte predominante no cozimento da madeira, o fluxo convectivo não é desprezável face ao fluxo total. Uma comparação entre o desempenho do modelo puramente difusional (proposto previamente por vários autores) e do modelo convectivo (sugerido no presente trabalho) revela que o primeiro sobrestima a heterogeneidade da pasta relativamente ao segundo. A contabilização da convecção, induzida pelo aumento da porosidade da apara, permite descrever o processo de forma mais realista e potencialmente mais exacta.

Além de incluir a convecção originada indirectamente por reacção química, o modelo proposto consegue lidar com uma distribuição de tamanhos de aparas. Pode considerar, assim, a coexistência de aparas de diferentes dimensões, presentes em (eventualmente) diferentes quantidades, em cozimento simultâneo no mesmo digestor — o que constitui a realidade do cozimento industrial. Concluiu-se que a maior fonte de heterogeneidade da pasta não são as limitações associadas aos fenómenos de transporte intraparticular, mas reside antes na distribuição de tamanhos das aparas que alimentam o digestor. O pressuposto de considerar que todas as aparas sob cozimento têm a mesma espessura (igual ao valor da espessura média ponderada) camufla completamente o grau de heterogeneidade da pasta previsto por um modelo intraparticular, sugerindo valores muito aquém dos obtidos se tal pressuposto não for considerado. Atendendo à heterogeneidade das aparas industriais, é essencial incorporar a distribuição de tamanhos de aparas com vista a uma previsão aceitável do grau de uniformidade da pasta.

Palavras-chave: modelização, indústria de pasta e de papel, digestores, cozimento *kraft*, homogeneidade, *Eucalyptus globulus*.

Abstract

Paper is present in everyday life of human society with a wide range of functions from product packing to personal hygiene. But it especially is a privileged means of recording and transmission of knowledge. The permanent advances of information technology have not dismissed paper from this prominent position but rather have incremented its consumption. Everything indicates that the pulp and paper industry will strengthen more and more and keep its relevant role in worldwide economy and, at a more local level, in European and Portuguese economies. This economical importance possibly explains the considerable scientific investment in this area in the last decades. It is indispensable to understand better the complex processes for pulp and paper production in order to make this industry even more competitive. As part of that global effort, this thesis aims at contributing to increase the knowledge about the most important chemical process of pulp production.

In fact, this dissertation concerns the *kraft* cooking transforming wood to raw pulp. It consists of the modeling and computational simulation of the key piece of equipment of a pulp mill: the digester. Notwithstanding the fact that this thesis title suggests the exclusive study of continuous digesters, the work has been extended in order to also cover the discontinuous operation. Indeed, in addition to the model of a continuous digester, a second model was created, this time of a batch digester.

In the first phase, the transient model of a continuous digester and of its mill environment was developed. The digester under study was a single vessel hydraulic digester located at the Setúbal site of the grupo Portucel-Soporcel. This common type of pulp digesters corresponds to about 67% of the continuous digesters worldwide and it is equipped with the so-called isothermal cooking ITC™.

The heterogeneous model takes into consideration three different phases: the solid matrix of wood, the entrapped liquid in the porous of wood chips, and the free liquid where the chips are immersed. It regards each of these three phases as being homogeneous in each axial position of the digester, that is, it is a unidimensional model. The model comprises fifteen state variables to describe composition and temperature of each phase along the reactor. It considers that the solid matrix is formed by three organic species (lignin, cellulose and hemicellulose) and that this materials also appear dissolved in both liquors. Besides, the inorganic reactants (effective alkali and hidrogenosulfide ion), together with the temperatures of both the free liquid and the chips are considered. Additionally, the model predicts an extensive number of other variables that are important from an industrial point

of view (kappa number, yield, solids content) as they furnish interesting auxiliary information, some of them being even indispensable to compute the state variables (interstitial velocity of the liquid, velocity of the chips bed, liquid and solid flows, porosities of the bed and of the chips, volumic masses of the free and entrapped liquids, residence time, dead load and extractables, individual and collective rates of reaction and of mass transfer).

A steady-state version of this model was subsequently implemented in a computer program. The study about the performance of the simulator was made for *Eucalyptus globulus*, a hardwood, since it is the species almost exclusively processed at the mill. The kinetic model proposed previously by Nóbrega e Castro (1997) was used after a readjustment of kinetic parameters based on information from the industrial unit.

The study performed reveals that the simulator captures quite well the behavior of the real digester not only in “static” operating scenarios but also in what concerns the sensitivity to the different operating conditions. The model exhibits great accuracy in predicting the thermal behavior of the digester as well as in the evolutive description of the delignification process from the top until the digester base. The model answer in terms of sensitivity to the main operating conditions is excellent, in spite of a very light excess relatively to the alkaline charge under constant relative alkali distribution. Based on the performance of the simulator created, it is possible to anticipate promising advantages that can result from its application: either from a perspective of operating conditions optimization or in a future application of model predictive control to the digester.

In parallel, the present work tackles the problem of the pulp heterogeneity that largely conditions pulp quality. This was carried out by way of an unidimensional intraparticle heterogeneous model that takes into account the transport phenomena occurring inside the chips as well as between them and the free liquid, along the cooking process. The system modeled is a discontinuous digester which, therefore, operates in transient mode where the free liquid is under permanent recirculation. In order to exemplify the model capabilities, the kinetic model proposed by Mirams e Nguyen (1996) was used. However, the digester model was developed in a general way to handle any kinetic law. It is noteworthy that the computational code is also able to accommodate any kinetic model, independently of the number of organic and inorganic species it uses.

This digester model represents a new perspective of the intraparticle phenomena that occurs along the cooking of the wood. Besides the intraparticle diffusion, usually considered, it also takes into account the phenomenon of intraparticle con-

vection. The permanent degradation of the solid matrix of the immersed wood chips provokes a liquid flow from the outside into the chips, filling up the “void” created as a result of the chemical reactions. This work suggests the use of a convective term that is dependent of the chemical reaction rate and develops a mechanistic way of quantifying such dependency. Although the diffusion is the main phenomenon in the wood cooking, the convective flow is not insignificant relatively to the total flow. A comparison of the performance of the model purely diffusional (proposed previously by several authors) and the convective model (suggested in this work) reveals that the first, relatively to the second, overestimates the heterogeneity of the pulp. The ability to account for the convection induced by the increase in chip porosity allows to describe the process in a way that is more realistic and potentially more accurate.

Besides considering the convection originated indirectly by chemical reaction, the proposed model is also able to handle a size distribution of chips. That is, it can consider the coexistence of chips with different dimensions, present in (eventually) different amounts, in a simultaneous cooking inside the same digester — which is what happens in the industrial cooking process. From this study it was possible to conclude that the main source of heterogeneity of the pulp is not the limitations associated with intraparticle transport phenomena, but rather the size distribution of wood chips that enter the digester. The assumption that all the chips have the same thickness (given by the weighted average thickness of all the chips) completely disguises the degree of pulp heterogeneity predicted by an intraparticle model, resulting in values that do not match the ones obtained if that assumption is not made. Based on the heterogeneity of the industrial chips, it is essential to incorporate the size distribution in order to achieve an acceptable prediction of the degree of pulp uniformity.

Keywords: Process modeling, pulp and paper industry, digesters, *kraft* cooking, homogeneity, *Eucalyptus globulus*.

Agradecimentos

Saibam estas linhas traduzir o reconhecimento genuíno que devoto àqueles que concorreram em prol da tese que agora dou a lume.

Ainda que a título póstumo, não posso deixar de dirigir o meu primeiro “obrigada” ao Prof. Doutor José Almiro Castro, meu orientador científico. A ele devo o ter-me cativado para esta empresa com um entusiasmo contagiante e, uma vez iniciados os trabalhos, a multiplicidade de eventuais caminhos que sempre me apontou. Posso, sem exagero, dizer que a sua dedicação, quase obsessiva, a assuntos profissionais foi para mim uma lição inigualável. Agradeço-lhe, ainda, o seu perene empenho em transmitir-me o *espírito* da palavra “engenharia” muito para além do significado banal que qualquer dicionário contém.

Urgem, agora, palavras de apreço aos Prof. Doutores Margarida Figueiredo e António Portugal, que me acompanharam na escrita da dissertação, obsequiando-me com valiosas sugestões e muita compreensão ao longo desse processo.

A colaboração do Doutor Paulo Barata, do grupo Portucel-Soporcel, no Centro Fabril de Setúbal, foi determinante para o sucesso deste projecto. No seu jeito amável e cordial, forneceu os dados industriais necessários, respondeu pacientemente às minhas infundáveis questões, advertiu-me para aspectos pertinentes e foi um cicerone inexcelável nas minhas visitas à fábrica, convertendo-as num valioso estudo *in loco* do sistema. Finalmente, tenho a agradecer-lhe a revisão perspicaz desta tese e as sugestões que muito a enriqueceram.

Muito agradeço também a disponibilidade do grupo Portucel-Soporcel em Setúbal, o apoio recebido do RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel e o suporte financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia outorgando-me a bolsa PRAXIS 4/4.1 BD/3338. Naturalmente, sinto-me também reconhecida para com a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra pelos meios físicos e serviços de que pude fruir enquanto aluna.

Agradeço ao Prof. Doutor Lélío Lobo — na altura presidente dos Conselhos Científicos do DEQ e da FCTUC — prontas diligências no sentido de ajudar-me a ultrapassar alguns problemas de carácter burocrático. Igualmente prestável, na sua condição actual de presidente do CC do DEQ, foi a Prof. Doutora Helena Gil, a quem endereço o meu agradecimento.

Ao Prof. Doutor Lino Santos devo proveitosas trocas de ideias sobre dinâmica de sistemas e uma boa-vontade sem limites para ouvir falar do “meu” sistema. Foi, ainda, a primeira pessoa que me advertiu da existência e da importância de padrões na escrita simbólica científica (normas ISO). Além disso, facultou-me os ficheiros básicos de formatação em $\text{\LaTeX}2_{\epsilon}$ que, com o seu consentimento, tomei a liberdade de modificar.

À Prof. Doutora Graça Carvalho estou grata pela explicação sobre os procedimentos experimentais usados para determinação dos alcalis de uma solução.

O Eng. Gil Mata, do grupo Portucel-Soporcel, teve a amabilidade de me enviar o material visual de suporte de uma palestra sua, que muito apreciei. A Eng. Maria José Moura

forneceu-me expeditamente as fotografias digitalizadas dos cortes histológicos de *Eucalyptus globulus*. O Doutor Peter Kitin, do Instituto de Tecnologia da Madeira (Japão), não só me concedeu autorização para reproduzir uma sua imagem do xilema de uma folhosa como também me enviou o respectivo original. Ross Longley, da Forests NSW (Austrália), facultou-me amavelmente a imagem que representa de forma esquemática o xilema de uma folhosa. Aos quatro o meu obrigada pelo material disponibilizado.

Estou reconhecida a todos os colegas de trabalho do laboratório que, de alguma forma, contribuíram positivamente nesta caminhada. Em especial, a Eng. Ângela Nóbrega dispensou-me oportuna ajuda no arranque dos trabalhos, mercê dos seus estudos prévios no RAIZ. A Eng. Paula Egas facultou-me o seu gabinete por forma a diminuir o potencial efeito nocivo da minha permanência continuada no espaço dos laboratórios, aquando da minha gravidez. O Eng. Andrey Romanenko, enquanto colega de trabalho, dispensou-me apoio técnico permanente, deu-me a conhecer diverso *software* que se revelou imprescindível (ASA, bison, flex, cvs, pybliographic, ambientes Linux, CYGNUS, ...), empenhou-se em conjunto comigo na descoberta de outras ferramentas igualmente essenciais neste trabalho (gnuplot, xfig, L^AT_EX₂ ϵ , bibtex, ...), desenvolveu ficheiros Makefile eficientes que me evitaram muitos problemas e horas de trabalho, prestou-me providencial ajuda nas questões de interface entre as linguagens de programação FORTRAN e C, especialmente em plataformas que me eram estranhas, fez-me sugestões valiosas e concedeu-me incontáveis e profícuas horas de discussão acerca de ciência em geral e do meu trabalho em particular.

Vilar Camara Neto, do Brasil, auxiliou-me amavelmente na mudança do *driver dvips* para o *driver pdflatex* usado na compilação do documento L^AT_EX₂ ϵ .

Gostaria de manifestar o meu reconhecimento a todos aqueles que contribuíram indirecta mas decisivamente ao desenvolverem *software* livre que ampla e exclusivamente usei para a concretização deste trabalho. Na impossibilidade de mencionar a miríade de programas a que recorri, deixo aqui um agradecimento geral a todos os autores que generosamente doaram os seus códigos, colocando à disposição do público um acervo gratuito, vasto e de elevadíssima qualidade.

Agradeço aos restantes professores do DEQ o bom acolhimento que me dispensaram e aos funcionários que, no exercício das suas funções, se mostraram úteis e cooperantes.

Estendo o meu “obrigada” ao CD da ESTiG do Instituto Politécnico de Bragança pelas facilidades concedidas na distribuição semanal dos meus deveres docentes na instituição.

Devo, ainda, uma palavra especial aos meus familiares e amigos. Conquanto deliberadamente me abstenha de os nomear, em salvaguarda de uma privacidade que é nossa, não quero deixar de referir que a confiança que em mim depositaram foi o alento espiritual que me permitiu não soçobrar perante as vicissitudes da jornada.

A rematar, agradeço a quantos reconheceram a seriedade científica que esteve permanentemente nos meus propósitos.

Ao Helder,

*porque há memórias
que o vento não varre
e o tempo não gasta.*

Conteúdo

Resumo	iii
Abstract	vii
Agradecimentos	xi
Lista de Publicações	xix
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Figuras	xxiii
1. Introdução	1
1.1. Descrição sinóptica	1
1.2. Motivação	2
1.3. Panoramas industriais nacional e internacional	4
1.4. Resenha histórica e breve descrição do processo <i>kraft</i>	7
1.5. Noções básicas e terminologia	13
1.5.1. A matéria-prima	14
1.5.2. Os licores	24
1.5.3. Conceitos complementares	33
1.5.4. As reacções	36
1.5.5. Os digestores	39
2. Estado do conhecimento	43
2.1. Modelos cinéticos	43
2.2. Fenómenos de transporte e heterogeneidade	48
2.3. Modelização de digestores industriais	52
3. Modelo heterogéneo interparticular do digestor contínuo	57
3.1. Descrição do sistema	57

3.2.	Modelização	66
3.2.1.	Pressupostos, simplificações e convenções	69
3.2.2.	Estrutura e variáveis do modelo	77
3.2.3.	Fenómenos envolvidos e formulação base do problema	80
3.2.4.	Formulação de zonas específicas	86
3.2.5.	Cinética das reacções	93
3.2.6.	Parâmetros do modelo	97
3.2.7.	Modelo final	106
3.2.8.	Outras grandezas	108
3.2.9.	Condições operatórias — condições iniciais e fronteira	112
3.3.	Resolução numérica	116
3.3.1.	Aspectos gerais	116
3.3.2.	Parte em contracorrente — uma abordagem diferente	120
3.3.3.	Implementação computacional	126
3.4.	Ajuste de parâmetros cinéticos e difusionais	127
3.5.	Discussão de resultados	132
3.5.1.	Simulação de cenários industriais	133
3.5.2.	Estudo de sensibilidade	155
3.5.3.	Influência da carga alcalina	162
4.	Modelo heterogéneo intraparticular do digestor descontínuo	167
4.1.	Descrição do sistema	167
4.2.	Modelização	168
4.2.1.	Pressupostos, simplificações e convenções	169
4.2.2.	Variáveis do modelo	173
4.2.3.	Fenómenos envolvidos e formulação do problema	175
4.2.4.	Cinética das reacções	187
4.2.5.	Resolução numérica	190
4.3.	Discussão de resultados	198
4.3.1.	O carácter heterogéneo do cozimento	202
4.3.2.	Modelo puramente difusional vs. modelo convectivo	219
4.3.3.	Distribuição de tamanhos	223
4.4.	Possibilidade de aplicação desta metodologia a outros sistemas	234
5.	Conclusões e trabalho futuro	239
5.1.	Contribuições do presente trabalho	239
5.2.	Sugestões para trabalho futuro	243

Nomenclatura	247
Bibliografia	263
A. Factor de compactação do leito	285
B. Exemplo de ficheiro de dados	287
C. Ficheiro de resultados	291
D. Concentrações individuais — espécies orgânicas, modelo descontínuo	295
Índice Remissivo	313

Lista de Publicações

Publicações resultantes dos trabalhos realizados no âmbito dos estudos de doutoramento:

- Fernandes, N. C. P.; Barata, P. e Portugal, A. (2005). Wood pulp homogeneity and chip size distribution. In *Chempor 2005: 9th International Chemical Engineering Conference*. Coimbra, Portugal.
- Fernandes, N. C. P. e Castro, J. A. A. M. (2003). Modeling intra-particle convection in heterogeneous non-catalytic reacting systems. *Chemical Engineering Science*, 58:447–456. doi: [10.1016/S0009-2509\(02\)00429-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00429-3).
- Fernandes, N. C. P. e Barata, P. (2003). The effect of alkaline charge on the pulp of an industrial digester simulator. In *Proceedings of the 28th EUCEPA Conference: Sustainable Development for the Pulp and Paper Industry*, páginas 80–83. Tecnicelpa, Lisboa, Portugal.
- Fernandes, N. C. P. e Castro, J. A. A. M. (2000). Steady-state simulation of a continuous moving bed reactor in the pulp and paper industry. *Chemical Engineering Science*, 55(18):3729–3738. doi: [10.1016/S0009-2509\(00\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00063-4).
- Fernandes, N. C. P. e Castro, J. A. A. M. (1999). Simulação de um reator contínuo heterogéneo de leito móvel na indústria da celulose. In Gomes, J. F. S.; Matos, A. e Afonso, C. (editores), *1^o Congresso Luso-moçambicano de Engenharia*, volume 2, páginas D35–D42. Maputo, Moçambique.
- Fernandes, N. C. P. e Castro, J. A. A. M. (1998). Numerical simulation of a heterogeneous reactor in the pulp and paper industry. In Oliveira, P.; Oliveira, F.; Patrício, F.; Ferreira, J. A. e Araújo, A. (editores), *2nd Meeting on Numerical Methods for Differential Equations*, páginas 440–446. Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.

Outras publicações da autora na área:

- Araújo, A.; Ferreira, J. A.; Fernandes, N. e Oliveira, P. (2007). Using splitting methods in continuous digester modeling. *Applied Mathematical Modelling*. doi: [10.1016/j.apm.2007.06.024](https://doi.org/10.1016/j.apm.2007.06.024). No prelo.

- Araújo, A.; Ferreira, J. A.; Fernandes, N. C. P. e Oliveira, P. (2004). Simulation of the transient behaviour of a digester used in the pulp and paper industry. In Barbosa-Póvoa, A. e Matos, H. (editores), *European Symposium on Computer-Aided Process Engineering, ESCAPE-14, 16-19 May 2004, Lisbon, Portugal*, volume 18 de *Computer Applications in Chemical Engineering*, páginas 325–330. Elsevier Science, Amesterdão, Holanda. ISBN 0444516948.

Lista de Tabelas

1.1. Gamas de variação da composição química média da madeira de <i>Eucalyptus globulus</i> português.	17
1.2. Características médias de uma apara de <i>Eucalyptus globulus</i>	20
1.3. Características médias do leito de aparas industriais de <i>Eucalyptus globulus</i> no ambiente fabril tomado como referência.	22
1.4. Composição aproximada do licor branco.	25
1.5. Digestores contínuos instalados entre 1955 e 1997.	41
3.1. Parâmetros geométricos do sistema simplificado.	76
3.2. Variáveis de estado do modelo do digestor contínuo.	79
3.3. Constantes de normalização das variáveis de estado.	117
3.4. Número de pontos de discretização das zonas a operar em cocorrente.	118
3.5. Grelha de discretização da parte inferior do digestor (contracorrente).	122
3.6. Factor de ponderação da contribuição de cada uma das variáveis usadas para definição da função custo.	131
3.7. Parâmetros a otimizar e correspondentes estimativa inicial e limites de variação aceitáveis.	132
3.8. Valores dos parâmetros ajustados.	133
3.9. Caracterização das condições operatórias de uma situação industrial típica.	135
3.10. Comparação entre valores industriais e previstos de algumas variáveis.	153
3.11. Variáveis operatórias estudadas e respectivas alterações.	156
3.12. Efeito da variação de algumas variáveis operatórias relevantes no índice kappa, com o conjunto “antigo” de parâmetros.	157
3.13. Efeito da variação de algumas variáveis operatórias relevantes em diversas variáveis de saída.	157
3.14. Previsões da concentração de alcali efectivo nas correntes extraídas na zona em cocorrente em função da carga alcalina.	164
4.1. Variáveis de estado do modelo do digestor descontínuo.	174

Lista de Figuras

Todas as Figuras incluídas nesta tese são originais, excepto as Figuras 1.3, 3.1 e, parcialmente, a Figura 1.4, reproduzidas com permissão dos respectivos autores.

1.1. Produção e consumo mundial de pasta total (integrada e de mercado) no ano de 2004.	6
1.2. Esquema simplificado de uma unidade industrial <i>kraft</i> para produção de pasta crua.	12
1.3. Estrutura tridimensional do xilema de uma folhosa.	16
1.4. Aparas industriais de <i>Eucalyptus globulus</i> com detalhes microscópicos das suas faces.	19
1.5. Representação esquemática dos leitos de referência e compactado.	24
1.6. Representação gráfica das relações entre as grandezas características de um licor <i>kraft</i> a alcalinidade activa constante.	30
1.7. Carta para licores <i>kraft</i>	31
1.8. Relação entre alcalinidade efectiva e índice de sulfureto para diferentes concentrações em hidróxido de sódio.	32
1.9. Representação esquemática da evolução do grau de deslenhificação no cozimento <i>kraft</i>	37
1.10. Degradação da matriz sólida durante o cozimento.	39
3.1. Perspectiva parcial do digestor nº 2 do grupo Portucel-Soporcel, Setúbal.	58
3.2. Representação da linha de alimentação de aparas ao digestor.	59
3.3. Funcionamento do medidor de aparas.	60
3.4. Representação geométrica do digestor.	62
3.5. Sistema de injeção das circulações de cozimento.	65
3.6. Aproximação ao arranjo mecânico e operação dos crivos de cozimento.	72
3.7. Representação esquemática de uma circulação de cozimento (C ₅ ou C ₆).	73
3.8. Representação esquemática da circulação C ₈	74
3.9. Representação esquemática simplificada do funcionamento do digestor.	75

3.10. Representação esquemática de um elemento infinitesimal de volume do digestor.	81
3.11. Representação qualitativa das funções Q_{inj} e sua derivada ao longo da coordenada axial z	100
3.12. Representação qualitativa das funções Q_{ext} e sua derivada ao longo da coordenada axial z	101
3.13. Estimativa inicial constante das equações algébricas.	124
3.14. Estimativa inicial linear para resolução das equações algébricas.	125
3.15. Perfis de temperatura e de concentração de reagentes inorgânicos ao longo da coordenada axial do digestor.	137
3.16. Evolução das velocidades de reacção, fracções mássicas em base de madeira AS e concentrações mássicas, para os materiais orgânicos.	140
3.17. Evolução axial de porosidades, caudais de líquidos e de sólido e velocidades (intersticial e das aparas).	142
3.18. Perfis axiais de tempo de residência e índice kappa das aparas, rendimento do processo e teor de sólidos nos licores.	146
3.19. Perfis axiais da taxa líquida de transferência de massa e da taxa de reacção química.	147
3.20. Perfis axiais aproximados da concentração de ambos os licores (livre e retido) em carga morta e extractáveis.	150
3.21. Perfil axial aproximado previsto da concentração molar de ião sódio em qualquer dos licores livre (l) ou retido (r) e parte contabilizada no cálculo do teor de sólidos em cada um desses licores.	151
3.22. Dependência do índice kappa da pasta e do rendimento relativamente à carga alcalina total.	165
4.1. Representação esquemática simplificada do digestor descontínuo.	168
4.2. Dimensões geométricas de uma apara.	170
4.3. Razão entre os tempos característicos para difusão ao longo das direcções longitudinal e radial da madeira em função da espessura da apara parametrizada para diversos comprimentos de apara.	172
4.4. Representação de uma apara no digestor.	175
4.5. Representação esquemática do caudal de líquido através da semi-apara originado por reacção química.	184
4.6. Discretização da coordenada espacial de uma apara de tamanho k	191
4.7. Temperatura ao longo do processo de cozimento.	201
4.8. Evolução da concentração de ião hidróxido nos licores.	203

4.9. Evolução da concentração de ião hidrogenossulfureto nos licores.	206
4.10. Evolução da fracção mássica de lenhina total (de alta e de baixa re- actividades) na matriz sólida.	207
4.11. Evolução da fracção mássica de hidratos de carbono na matriz sólida.	208
4.12. Selectividade do ataque químico na aparas ao longo do processo.	210
4.13. Rendimento do processo.	211
4.14. Evolução da concentração de lenhina (total) nos licores.	213
4.15. Evolução das concentrações dos materiais orgânicos celulose e hemi- celulose (de alta e baixa reactividades) no licor livre.	214
4.16. Evolução da porosidade intraparticular ao longo do cozimento.	216
4.17. Simétrico da velocidade intersticial nas aparas.	218
4.18. Previsão da fracção mássica de lenhina pelos modelos difusional-con- vectivo e puramente difusional.	220
4.19. Previsão da fracção mássica de hidratos de carbono pelos modelos difusional-convectivo e puramente difusional.	221
4.20. Previsão do rendimento pelos modelos difusional-convectivo e pura- mente difusional.	223
4.21. Evolução e estado final de deslenhificação considerando apenas a es- pessura média das aparas (4,5 mm).	225
4.22. Evolução e estado final de deslenhificação considerando, simultanea- mente, aparas de três espessuras diferentes e cujo valor médio é tam- bém 4,5 mm.	226
4.23. Evolução e estado final de degradação dos hidratos de carbono consi- derando apenas a espessura média das aparas (4,5 mm).	227
4.24. Evolução e estado final da degradação dos hidratos de carbono consi- derando, simultaneamente, aparas de três espessuras diferentes e cujo valor médio é também 4,5 mm.	228
4.25. Rendimento final do processo considerando apenas a espessura média das aparas (4,5 mm).	230
4.26. Rendimento final do processo considerando, simultaneamente, aparas de três espessuras diferentes e cujo valor médio é também 4,5 mm.	230
4.27. Distribuições da fracção mássica de lenhina e da fracção mássica de hidratos de carbono na pasta, considerando que todas as aparas têm espessura igual ao valor médio.	232

4.28. Distribuições da fracção mássica de lenhina e da fracção mássica de hidratos de carbono na pasta, considerando uma distribuição de espessuras nas aparas processadas.	233
A.1. Factor de compactação do leito de acordo com o fabricante do digestor.	285
D.1. Evolução da fracção mássica de lenhina de alta reactividade na fase sólida.	296
D.2. Evolução da fracção mássica de lenhina de baixa reactividade na fase sólida.	297
D.3. Evolução da fracção mássica de celulose de alta reactividade na fase sólida.	298
D.4. Evolução da fracção mássica de celulose de baixa reactividade na fase sólida.	299
D.5. Evolução da fracção mássica de hemicelulose de alta reactividade na fase sólida.	300
D.6. Evolução da fracção mássica de hemicelulose de baixa reactividade na fase sólida.	301
D.7. Evolução da fracção mássica de celulose (total) na fase sólida.	302
D.8. Evolução da fracção mássica de hemicelulose (total) na fase sólida.	303
D.9. Evolução da concentração de lenhina de alta reactividade nos licores.	304
D.10. Evolução da concentração de lenhina de baixa reactividade nos licores.	305
D.11. Evolução da concentração de celulose de alta reactividade nos licores.	306
D.12. Evolução da concentração de celulose de baixa reactividade nos licores.	307
D.13. Evolução da concentração de hemicelulose de alta reactividade nos licores.	308
D.14. Evolução da concentração de hemicelulose de baixa reactividade nos licores.	309
D.15. Evolução da concentração de celulose (total) nos licores.	310
D.16. Evolução da concentração de hemicelulose (total) nos licores.	311

1. Introdução

Para bom governo do leitor, dá-se início a esta dissertação traçando as linhas orientadoras que a regem, num esboço revelador da sua concepção estrutural.

Inaugura-se, então, o assunto da obra fundamentando-o. Expõem-se as motivações que impulsionaram tal empreendimento, à luz da situação actual da indústria papeleira.

Segue-se uma breve menção histórico-descritiva do cozimento *kraft*, processo que confere o nome ao título do presente estudo.

Posto isto, avançam-se noções gerais e definições elementares, indispensáveis ao cabal entendimento do trabalho aqui apresentado e, porventura, passíveis de supressão aquando da leitura por quem já na posse desses conceitos. O objectivo da sua inclusão foi, tão só, possibilitar ao leitor menos familiarizado com o tópico inserir-se na “linguagem” específica desta indústria.

1.1. Descrição sinóptica

O corpo principal da tese está organizado em cinco capítulos a que se anexam quatro apêndices com informação complementar. O leitor pode encontrar, na abertura de cada capítulo, indicações gerais do seu conteúdo e, no encerramento, uma breve compilação das ideias-chave nele abordadas.

No Capítulo 1, de natureza introdutória, começa por apresentar-se uma descrição organizacional da tese e justifica-se a pertinência da sua existência, face à importância de que se reveste a indústria papeleira a níveis nacional e mundial. Ainda nesse Capítulo, e após uma descrição evolutiva do processo *kraft*, são introduzidos conceitos abundantemente usados neste trabalho e que, devido à sua especificidade, não fazem parte do “vocabulário comum” da Engenharia Química.

O Capítulo 2 consiste num estudo bibliográfico sobre as matérias relevantes no contexto do presente trabalho, com ênfase na modelização de digestores sem, contudo, se descurarem a cinética das reacções envolvidas e os fenómenos de transferência característicos do processo.

Como o trabalho apresentado nesta dissertação vai além da proposta inicial (tendo-se modelizado não apenas um digestor contínuo mas também um digestor descontínuo), optou-se por agrupar o texto que versa sobre o grosso do trabalho desenvolvido em dois grandes capítulos (Capítulos 3 e 4), cada um cobrindo na íntegra os assuntos relacionados com o sistema objecto do seu estudo. Esta escolha enfatiza os dois ramos em que o presente trabalho se bifurca e evidencia a afinidade temática dos assuntos tratados em cada um dos capítulos, pese embora a sua extensão.

Assim, o Capítulo 3 diz respeito à modelização dinâmica de um digestor contínuo. Após uma descrição física do digestor e das suas particularidades de operação, é desenvolvido um modelo heterogéneo em estado transiente do sistema. São focadas as diversas zonas do digestor e obtidas as equações correspondentes. Identificam-se as variáveis de estado e os parâmetros do modelo. De seguida, estudam-se e sugerem-se fórmulas de cálculo desses parâmetros. Resolve-se numericamente o problema para estado estacionário. Valida-se o modelo previamente desenvolvido e discutem-se os resultados em termos das variáveis de interesse no processo de cozimento *kraft*. A discussão inclui uma análise de sensibilidade do modelo, por forma a permitir uma avaliação mais rigorosa das suas capacidades preditivas.

O Capítulo 4 refere-se à modelização dinâmica de um digestor descontínuo. Assinalam-se os pressupostos do modelo e expõe-se a génese da sua formulação. Analisam-se criticamente os resultados, nomeadamente a influência de uma distribuição de tamanhos de aparas.

O Capítulo 5 encerra as principais conclusões e avança sugestões para trabalho futuro.

Finalmente, listam-se exaustivamente todas as variáveis e acrónimos usados bem assim as fontes bibliográficas referenciadas ao longo da dissertação.

No pressuposto de uma consulta mais fácil, apetrechou-se este livro com um índice analítico remissivo. A versão electrónica está equipada com um sistema de navegação interno e oferece acesso directo, via *Internet*, a inúmeros documentos externos.

1.2. Motivação

Devido à sua localização geográfica, Portugal é um país privilegiado no que se refere a condições climáticas. A amenidade do seu clima representa, *per si*, um rol de vantagens de índole diversa, cuja enumeração se tornaria supérflua no contexto do presente trabalho. É, no entanto, absolutamente imprescindível mencionar uma de entre esse generoso conjunto de consequências positivas. O clima temperado de

Portugal propicia o desenvolvimento de certas árvores ditas *de crescimento rápido* — efeito indubitavelmente importante devido às fortes implicações económicas que acarreta. Em particular, o *Eucalyptus globulus* (vulgar eucalipto), originário da Austrália, adaptou-se bastante bem ao clima nacional. De acordo com [Valente et al. \(1992\)](#), a árvore necessita, em Portugal, de apenas sete a doze anos para atingir a maturidade. Pelo contrário, estas espécies não se adequam aos climas frios do Norte Europeu nem da América do Norte. Nestas áreas predominam espécies de crescimento lento, com ciclos de maturação médios de 35 e mais anos ([Valente et al. em 1992](#)).

Mas as benesses do clima nacional relacionadas com o desenvolvimento do *Eucalyptus globulus* não se esgotam nas circunstâncias acabadas de referir. Efectivamente, a composição do espécime português é bastante diferente da dos seus congéneres estrangeiros, facto a que, certamente, não são alheias tanto as características edáficas do país como o próprio legado genético das árvores, para além das supracitadas condições climáticas. A diferença assinalada traduz-se em percentagens significativamente mais elevadas de fibras celulósicas ([Carvalho em 1999](#)) para o eucalipto português. Em contraponto, as percentagens de lenhina são mais baixas ([Carvalho em 1999](#)), o que facilita o processo de deslenhificação desta madeira (com vista à produção de pasta). Simultaneamente, a maior percentagem de fibras celulósicas origina melhores rendimentos nesse mesmo processo.

Tais factos conferem a Portugal um enorme potencial na área da indústria papelreira. Todavia, estas vantagens naturais não são suficientes para garantir uma posição competitiva a nível internacional. O conhecimento científico-tecnológico na área é determinante. Não basta ter uma elevada capacidade de produção de matéria-prima de qualidade. É essencial saber processá-la de forma eficiente, rentabilizando ao máximo as condições naturais vantajosas de que o país disfruta.

Neste contexto, é certamente proveitosa uma ligação estreita entre a Universidade e a Indústria. A excelência da investigação aliada a uma inquestionável experiência é a base sólida para a identificação de problemas e a proposta de soluções.

Assim, cabe a cada um de nós envidar esforços que se traduzam num avanço real e significativo do conhecimento e reunir depois os resultados num projecto mais amplo e ambicioso. Esta sinergia contribuirá para um melhor desempenho do sector e, em última instância, para o desenvolvimento do país.

No espírito desta cooperação salutar — que se augura frutuosa a breve trecho —, o presente trabalho pretende assumir-se como uma contribuição às diligências simbióticas que, ultimamente, têm vindo a encetar-se.

Mais especificamente, surge da necessidade de:

- aprofundar o conhecimento sobre o processo de produção de pasta crua, de uma forma sistemática e em articulação com o ambiente fabril;
- desenvolver ferramentas capazes de estabelecer, a um nível operacional industrial, um compromisso entre qualidade do produto e rendimento do processo;
- criar mecanismos de previsão que possam vir a ser usados não apenas com objectivos lucrativos mas, também, com preocupações ecológicas, por forma a observar a legislação ambiental crescentemente rigorosa.

1.3. Panoramas industriais nacional e internacional

A despeito dos parques 88 797 km² (DGOTDU em 2007) a que se confina a parte continental do país, Portugal mantém uma actividade no sector papeleiro digna de registo. É, actualmente, o 17^o produtor de pasta e o 29^o produtor de papel, a nível mundial (Mata em 2007). Esta indústria abrange os ramos florestal, da pasta e do papel. Por motivos óbvios, dá-se, nesta breve exposição, primazia à secção da pasta.

São três as empresas onde se produz a pasta para papel portuguesa — produto cujas características lhe proporcionam o reconhecimento do mercado internacional. Estas três empresas comportam sete unidades fabris e todas elas recorrem ao processo dito *ao sulfato*, com uma única excepção em prol do processo *ao sulfito*. O conjunto das sete fábricas aumentou gradualmente a sua produção até 2004, ano em que atingiu o valor de $1949 \times 10^3 t_{AR}$. Registou-se então, pela primeira vez, uma inversão, ainda que ligeira, desta tendência. A produção nacional de pasta, em 2005, cifrou-se em $1932 \times 10^3 t_{AR}$ (Celpa em 2006). Ainda com base na mesma fonte, a matéria-prima principal foi o eucalipto ($5099 \times 10^3 m^3$, sem casca), complementada com pinho ($1106 \times 10^3 m^3$, sem casca).

Embora a quantidade de pasta integrada directamente em fábricas de papel e/ou cartão tenha vindo, em geral, a aumentar, a maior parte (cerca de 57%, em 2005) ainda é absorvida pelo mercado, em especial o externo. No ano em apreço, a exportação de pastas químicas ascendeu a $954 \times 10^3 t_{AR}$ (Celpa em 2006), direccionada especialmente para países da União Europeia (UE) e que se traduziu em valores pecuniários da ordem de $1\,456\,916 \times 10^3 \text{€}$. Estas vendas significam um aumento de 3% relativamente ao ano anterior, apesar do decréscimo de produção já referido.

Segundo Celpa (2007), a indústria da pasta e do papel é um dos sectores que mais contribui para a balança comercial nacional, representando cerca de 5% das

exportações portuguesas. A indústria papelreira é responsável por 0,8% do produto interno bruto (PIB) nacional. Em 2005 o sector apresentou aumentos de 16% dos resultados líquidos e de 8% do valor acrescentado bruto (VAB). Convém, também, não esquecer que esta indústria, que inclui o sector florestal, proporciona um número considerável de postos de trabalho (aproximadamente 5% do número de empregos em Portugal, de acordo com [Mata \(2007\)](#)). [Celpa \(2006\)](#) especifica em aproximadamente 3700 o número de empregados conjuntamente pelos sectores da pasta e do papel em 2005. Estes números atestam bem da importância do sector na economia portuguesa.

No ano de 2001 iniciou-se o processo de reestruturação do sector, com mudanças de fundo como a fusão das duas principais empresas existentes ([Alves em 2001](#)). O novo grupo tem uma verdadeira dimensão mundial, sendo o maior produtor europeu de pasta de eucalipto branqueada para mercado ([Mata em 2007](#)) e um dos maiores produtores do mundo ([gPS em 2007](#)). Desde a sua criação, o grupo tem mantido um ritmo crescente de produção, com especial destaque para o ano transacto. Em 2006, produziu $600 \times 10^3 t_{AR}$ de pasta para mercado e $720 \times 10^3 t_{AR}$ de pasta para integrar, de onde resultaram mais de $1 \times 10^6 t_{AR}$ de papéis de impressão e escrita. Tal produção representou um volume de negócios superior a $1000 \times 10^6 \text{€}$. Ainda segundo a mesma fonte, o grupo foi responsável por cerca de 2% do PIB industrial nacional do ano findo.

A nível internacional, a indústria de pasta e de papel encontra-se entre as dez primeiras indústrias de fabrico de manufacturas, sendo responsável por 2,5% da produção industrial global ([Mata em 2007](#)). Ainda de acordo com a mesma fonte, esta indústria representa 3% da capacidade comercial global. Destes valores se infere a relevância do sector na economia mundial.

A produção de pasta está longe de ter uma distribuição uniforme pelas várias regiões do globo. Nessa marcada assimetria, sobressaem os Estados Unidos da América (EUA), responsáveis, em 2005, por mais de $50 \times 10^6 t_{AR}$ das cerca de $189 \times 10^6 t_{AR}$ de pasta produzidas a partir de madeira ([Haapanen em 2006](#)). Seguem-se, por ordem decrescente de produção, o Canadá, a China, a Suécia e a Finlândia. Uma menção especial é devida à Suécia e à Finlândia que, apesar das suas relativas diminutas dimensões (e, portanto, necessariamente reduzidas áreas florestais) e a sua localização geográfica (responsável pela imposição de condicionalismos naturais como a longa ou curta duração dos dias e das noites), apresentam produções próximas da da China.

A Figura 1.1 revela a proveniência das diversas contribuições produtivas assim como a distribuição mundial do consumo de pasta.

Não obstante a grande produção de pasta na Europa, esta revela-se insuficiente

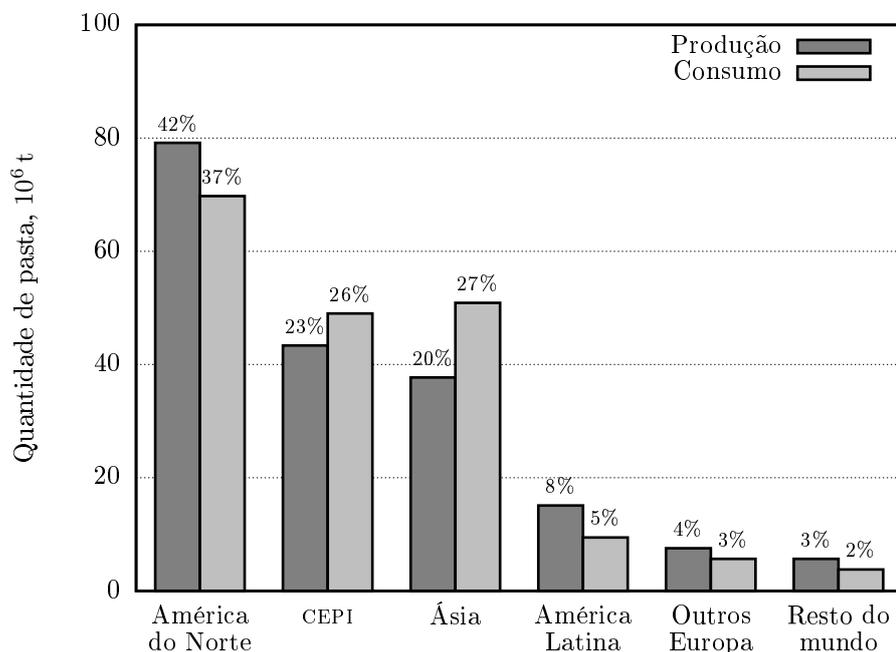


FIGURA 1.1.: *Produção e consumo mundial de pasta total (integrada e de mercado) no ano de 2004.*

para suprir as necessidades do continente. Consequentemente, e em termos líquidos, a Europa é importadora de pasta (CEPI em 2006). Em 2005, as importações de pasta dos países CEPI¹ a partir de países “não-CEPI” foram cerca de quatro vezes superiores às exportações para países não-CEPI (CEPI em 2006). A pasta importada provém, na sua maioria, da América do Norte e da América Latina. Contudo, apraz registrar que, enquanto as importações têm sido sensivelmente constantes, as exportações de pasta dos países CEPI para outras regiões do mundo têm vindo a aumentar, em especial para o mercado da Ásia (CEPI em 2006) em franca expansão (Bloodgood em 2006, Haapanen em 2006).

A indústria mundial da pasta e do papel tem sofrido alterações profundas no novo milénio. Apenas nos primeiros cinco anos, mais de 100 fábricas na América do Norte encerraram as suas portas. De acordo com os dados estatísticos mais recentes (*47th Annual Survey of Paper, Paperboard, and Pulp Capacity*, de 9 de Março de 2007, publicado pela *American Forest & Paper Association*), em 2006 a capacidade produtiva de pasta química de mercado dos EUA decresceu 4,7% e a de papel e cartão

¹ *Confederation of European Paper Industries*, associação que abarca 19 países: Alemanha, Áustria, Bélgica, Dinamarca, Espanha, Finlândia, França, Hungria, Irlanda, Itália, Noruega, Países Baixos, Polónia, Portugal, Reino Unido, República Checa, República Eslovaca, Suécia e Suíça.

1,6% (Williamson, P. N. em 2007). Ao mesmo tempo tem-se assistido ao continuado incremento da capacidade produtiva da China e do leste europeu. Merece especial relevo o investimento da China que adicionou 131% da sua capacidade produtiva (ou seja, cerca de $28 \times 10^6 t_{AR}$) entre 1994 e 2004. Segue-se a UE (contendo os 25 países) com mais de $20 \times 10^6 t_{AR}$ e uma série de países com economias emergentes que aumentaram a sua capacidade produtiva entre 3 e $5 \times 10^6 t_{AR}$ (Indonésia, Índia, Rússia, República da Coreia e Brasil) (CEPI em 2006). Em termos relativos, estes aumentos são elevadíssimos (entre 49% e 151% da sua capacidade produtiva absoluta) o que demonstra a existência de novos pólos produtores a nível internacional. Os países CEPI têm-se mantido atentos a esta realidade e definido estratégias que aumentem a sua capacidade competitiva. Além de investimento traduzido no aumento da capacidade produtiva, as empresas europeias ajustaram e muitas vezes fundiram as suas estruturas: o número total de empresas tem diminuído enquanto a sua dimensão média tem aumentado.

1.4. Resenha histórica e breve descrição do processo *kraft*

■ Da história

A fabricação de papel a partir de madeira remonta aos finais do século XVIII, tendo, de acordo com Hortal e Pastor (1992) e com Clark (1985), tal possibilidade sido já sugerida em 1719 pelo francês René de Reaumur. Contudo, os processos químicos alcalinos para produção de papel (embora posteriores) surgiram e deram os primeiros passos à custa de outras fibras vegetais, nomeadamente as existentes no linho, no esparto e na palha.

Em 1800, o inglês Mathias Koops obteve pasta fervendo palha em soluções alcalinas diluídas. O processo, porém, revelava-se ineficaz para a madeira, material que contém mais lenhina. Levaria cerca de meio século até Hugh Burgess e Charles Watt, ainda em Inglaterra, conceberem um processo capaz de lidar com esta matéria-prima mais exigente. Consistia a sua ideia em expor a madeira a soluções de hidróxido de sódio fortemente alcalinas e a elevada temperatura (Kocurek *et al.* em 1989). O calcanhar de Aquiles do processo residia nos exorbitantes custos associados ao hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. Para solucionar este problema, desenvolveram, adicionalmente, um método de recuperação do referido inorgânico, resgatando-o à solução resultante por incineração. Em 1860, arrancava a primeira fábrica ancorada

neste preceito — era o advento do *processo à soda*, designação alusiva ao facto de ser a soda cáustica a fonte de hidróxido de sódio.

Este processo foi, porém, efémero, incapaz de resistir às vantagens prometidas pelo *processo ao sulfito* (patenteado em 1867, de acordo com [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#)). O brilho da pasta, a facilidade de a refinar e a simplicidade de produção do processo ao sulfito são os segredos que ditaram o êxito do processo ao sulfito e o irremediável declínio do processo à soda.

Mais tarde, na Alemanha, o químico Carl Ferdinand Dahl utilizou sulfato de sódio, em detrimento do carbonato de sódio típico no processo à soda. Segundo [Kocurek et al. \(1989\)](#), os louros atribuídos a Dahl são indevidos, uma vez que já nas guerras napoleónicas se tinha verificado a acção benéfica dos compostos de enxofre no cozimento alcalino da palha. Em todo o caso, Dahl terá reconhecido que o sulfureto, que provém da redução do sulfato, acelera significativamente a deslenhificação diminuindo o tempo de contacto dos químicos caústicos com as fibras. Nascia, assim, o *processo ao sulfato*, patenteado em 1884 e que rapidamente proliferou.

Apenas um ano depois, numa fábrica da Suécia ter-se-á descarregado, por engano, um digestor antes das aparas estarem completamente cozidas (ver [Hortal e Pastor \(1992\)](#) e [Kocurek et al. \(1989\)](#)). Mesmo assim, estas aparas foram usadas, após terem sido submetidas a moagem, com o intuito de aproveitá-las para produzir um papel de qualidade inferior. Inesperadamente, verificou-se que o papel fabricado a partir desta pasta era extraordinariamente resistente. Daí a razão de se atribuir a este processo a designação *kraft*, palavra que significa “resistência” em alemão e em sueco.

Sob a acção aceleradora que o sulfureto incute à deslenhificação, o processo *kraft* revela-se manifestamente mais selectivo que o processo à soda, permitindo aumentar, em simultâneo, o rendimento e a qualidade da pasta. Também os menores custos de produção concorrem para a afirmação do processo *kraft*.

Segundo [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#), e comparativamente com o processo ao sulfito, o processo *kraft* pode orgulhar-se de produzir pasta muito mais resistente em relativamente curtos tempos de cozimento. Refira-se, ainda, a eficiência na regeneração de químicos e energia característica do processo *kraft*, bem como a importante mais valia proporcionada pelos sub-produtos. Acrescem outras vantagens, nomeadamente a aptidão do processo para lidar com qualquer espécie de madeira, a sua relativa insensibilidade à casca e à resina das árvores e a redução significativa dos problemas de *pitch*² na pasta. Além dos benefícios já enumerados, o processo pro-

²Designação anglo-saxónica, vulgarmente usada na área, para indicar impurezas.

porciona flexibilidade no tipo de pasta produzida (numa gama que vai de crua a branqueada), em consonância com as aplicações a que se destina.

O reverso da medalha associado ao processo *kraft* encontra-se na coloração francamente mais escura da pasta (relativamente aos processos à soda e ao sulfito) e nas dificuldades acrescidas que esse facto induz, posteriormente, no branqueamento. Não despiciendo é, também, o grande investimento, em termos de capital, que o processo requer. Acrescente-se, finalmente, que o processo *kraft* tem alguns efeitos negativos para o meio ambiente, em particular a emissão de gases de odor desagradável (Hortal e Pastor em 1992, Kocurek *et al.* em 1989).

Pesem embora estes inconvenientes, o processo *kraft* vingou e evoluiu ao longo do século findo. As reformas operadas no processo tiveram por principal força motriz a fortificação dos seus aspectos económicos, dada a improbabilidade de melhoramentos nas já de si excelentes propriedades da pasta *kraft*.

Nos anos 20, Tomlinson desenvolveu no Canadá uma caldeira de recuperação dos compostos inorgânicos “gastos” no processo *kraft* que operava em contínuo. Adiante, em 1937, os progressos relacionados com o arrefecimento à base de água na caldeira de recuperação constituíram providencial estratégia de rentabilização energética do processo.

A criação e vulgarização do digestor contínuo, na segunda metade do século XX, permitiu a eliminação dos nefastos tempos mortos característicos dos sistemas descontínuos — que resultavam em considerável perda da capacidade de produção instalada. Afora a mencionada supressão de tempos mortos, os digestores contínuos produzem pasta mais fácil de lavar e de melhor qualidade para rendimentos mais elevados, consomem menos alcali por tonelada de madeira processada e vapor para aquecimento, ocupam menos espaço e apresentam requisitos de mão-de-obra mais moderados (Ribeiro em 1996). A estas características vantajosas, os digestores descontínuos contrapõem outros benefícios: menor investimento inicial e, ainda, maiores versatilidade e controlo do cozimento. De sorte que o processo em descontínuo não foi, ainda, totalmente abandonado.

Finalmente, têm sido sugeridas várias modificações ao procedimento convencional, com o propósito de aumentar o seu rendimento e melhorar a qualidade da pasta produzida (Kocurek *et al.* em 1989). Entre as inovações aventadas conta-se a introdução de vários aditivos na solução de cozimento, nomeadamente o boro-hidreto de sódio, o oxigénio e, mais recentemente, a antraquinona. Outra alteração prende-se com pré-tratamentos das aparas de madeira. Uma proposta alternativa é o cozimento em dois estágios.

Desde a década de 30 que a solicitação de pasta tem aumentado prodigamente, repercussão da alteração gradual dos hábitos humanos ao longo do período em apreço. Foi naquela época, precisamente, que surgiu e se acentuou a prática da embalagem dos produtos do dia-a-dia em vez do seu manuseamento a granel — facto que se revelou deveras estimulante da produção de pasta, em especial da pasta *kraft*.

A partir da II Guerra Mundial, o processo ao sulfato impôs a sua preponderância. Desde então, tem detido a soberania da produção de pasta e é crível que a mantenha nos anos vindouros.

■ Do processo

Numa unidade industrial *kraft*, a matéria-prima é acolhida no parque de madeiras, para armazenamento e preparação. Os troncos são descascados e cortados em aparas sensivelmente paralelepípedicas (com comprimento, largura e espessura médias, respectivamente, 20–25 mm, 12–25 mm e 3–6 mm (Kocurek *et al.* em 1989)).

Visa o primeiro procedimento eliminar material onde escasseiam as fibras (casca) e cuja utilização desvirtuaria a qualidade da pasta. Por sua vez, a fragmentação em aparas promove, no cozimento posterior, o contacto entre os agentes químicos activos e a matriz da madeira, ao facilitar a sua transferência da solução, onde primeiramente se encontram, para o seio poroso das estilhas. A deslenhificação é menos penosa, melhorando a uniformidade e a qualidade da pasta produzida. Por sua vez, uma melhor deslenhificação traduz-se num menor tempo de exposição da madeira à solução alcalina ou menor temperatura de cozimento, preservando as fibras da indesejável, mas inevitável, abrasão química.

As aparas são, então, classificadas de acordo com as suas dimensões, de molde que se seleccione apenas uma gama de tamanhos pré-estabelecida.

Antes do cozimento propriamente dito submetem-se as aparas a um tratamento rápido com vapor, com dois objectivos distintos: o seu aquecimento uniforme e o desalojamento do ar contido nos poros da madeira. Quando se mergulha uma apara de madeira seca numa solução, a maior parte do ar permanece, a curto prazo, nos poros dessa apara, constituindo um sério, se não mesmo intransponível, obstáculo à migração do soluto para o interior do cavaco. Um estratagema expedito para ultrapassar este obstáculo consiste em saturar os poros das aparas com vapor — tarefa de fácil cumprimento — que, gradualmente, empurrará o ar e acabará por condensar solucionando o problema do preenchimento das lacunas da madeira com um líquido.

De seguida, as aparas são direccionadas para o digestor. O digestor é um “vaso” aproximadamente cilíndrico, de grandes dimensões (de acordo com Gullichsen e Fogelholm (2000), o mais alto digestor construído até hoje tem mais de 77,5 m e o mais

volumoso encerra aproximadamente 4750 m³; o mais largo, construído recentemente, possui um diâmetro de 12,5 m (Xiaorong em 2005), posicionado verticalmente e pressurizado durante o período de operação (7–12 bar³).

Existem digestores descontínuos e contínuos, de vários tipos, destacando-se o digestor Kamyr[™]. Independentemente da diversidade de características particulares, os digestores constituem o receptáculo reaccional onde as aparas são mergulhadas numa solução altamente alcalina — designada habitualmente por “lixívia de cozimento” ou “licor de cozimento” — e gradualmente aquecidas até à temperatura de reacção (160–170 °C, valores indicados por Gullichsen e Fogelholm (2000)). A ideia subjacente a este procedimento é a destruição química do material unitivo não-ligante (lenhina) presente na madeira, por forma a libertar as fibras (celulose e hemiceluloses) da malha rígida onde estão amarradas. Os solutos activos do licor de cozimento de maior relevo são o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio. Infelizmente, a acção destes agentes inorgânicos activos, propiciada pelo aumento de temperatura, traduz-se num desgaste paralelo e indesejável, em maior ou menor escala, das próprias fibras. O rendimento do processo oscila ao arbítrio do grau de selectividade do ataque químico levado a cabo.

A duração do cozimento apresenta-se dependente da taxa de deslenhificação pretendida e das condições operatórias, nomeadamente da temperatura e da concentração das espécies inorgânicas. Podem, entretanto, avançar-se para tempos típicos totais, sem pretensão de grande rigor, valores que varrem uma gama de 4 a 6 h, correspondentes ao período de aquecimento inicial e ao decorrido à temperatura de cozimento. Para produções altas, o tempo de cozimento diminui e, conseqüentemente, exige uma temperatura mais alta.

Uma vez cozidas, as aparas são expelidas do digestor sob pressão, o que provoca a sua desagregação numa massa amorfa de fibras — a suspensão de pasta. Além disso, os digestores contínuos estão equipados com um *raspador de fundo* que promove a descarga do digestor, garantindo a saída ao longo de toda a secção recta do digestor e, portanto, a descida regular da coluna de aparas.

Ultima-se, então, a preparação da pasta crua submetendo-a a lavagem e crivagem. Nesta última operação, apartam-se os “incozidos” — aparas que resistiram à acção desagregante da descarga, conservando rigidez suficiente para manter a sua forma perfeitamente individualizada. O aparecimento de “incozidos” deve-se, geralmente, às dimensões excessivas de algumas aparas ou a características pontuais da madeira, como por exemplo, a presença de nós ou aparas que não cozeram na totalidade. A

³Ou seja, 7–12×10⁵ Pa no SI.

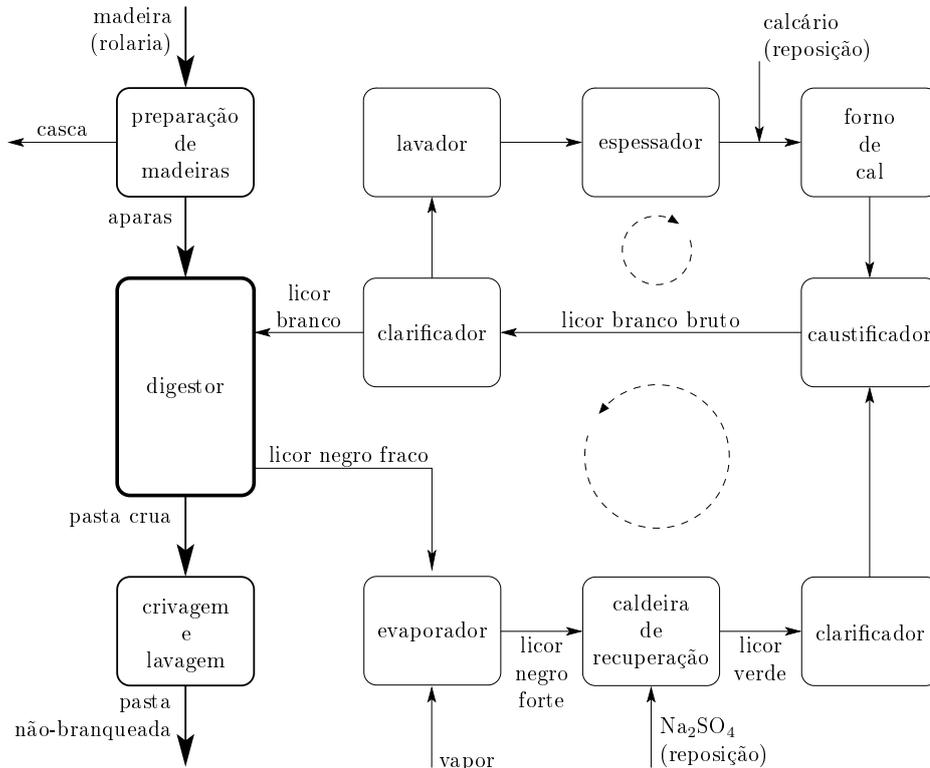


FIGURA 1.2.: Esquema simplificado de uma unidade industrial kraft para produção de pasta não-branqueada.

pasta crivada e lavada é, eventualmente, direccionada para a operação de branqueamento.

A Figura 1.2 esquematiza o trilha transformador destinado à madeira, iniciado com a recepção de troncos na fábrica e rematado pela crivagem da pasta crua.

A característica basilar do processo *kraft* (na medida em que o viabiliza economicamente) é a eficiente recuperação e posterior reutilização dos reagentes químicos usados no cozimento. Efectivamente, a par da sequência transformadora principal onde a madeira é convertida em pasta crua, o processo *kraft* alonga-se num enredo cíclico de recuperação dos materiais inorgânicos “gastos” e de aproveitamento energético. A Figura 1.2 esquematiza uma versão assaz simplificada dos meandros deste mecanismo recuperador.

Os produtos das diversas reacções químicas ocorridas aquando do cozimento dissolvem-se no licor, à medida que são desarraigados da teia coesiva da madeira. O licor que abandona o digestor — *licor negro* — contém, portanto, material orgânico. Após ser concentrado nos evaporadores a valores que permitam a sua combustão, o

licor negro alimenta uma caldeira de recuperação. Esta peça de equipamento tem, segundo [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#), duas funções simultâneas: por um lado, a queima do material orgânico e a produção de carbonato de sódio e sulfureto de sódio e, por outro, a recuperação da energia contida nos gases de combustão, sob a forma de vapor de alta pressão. O excesso de vapor conseguido, relativamente às necessidades da fábrica, é usado num turbogerador para produção de energia eléctrica.

O produto da incineração que escorre da caldeira é, então, dissolvido em filtros procedentes da caustificação, dando origem ao *licor verde* (designação oriunda da cor característica que os vestígios de ferro presentes lhe conferem). Após clarificação, esta solução segue para o apagador/caustificador, onde é tratada com uma suspensão aquosa de hidróxido de cálcio por forma a converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio. Em simultâneo, precipita carbonato de cálcio que é retirado da solução no clarificador. Enquanto o *licor branco* clarificado está pronto a ser reutilizado no digestor, o precipitado é concentrado e enviado para o forno da cal. Aí origina, por calcinação, óxido de cálcio a partir do qual se regenera hidróxido de cálcio. Este é direccionado para a bateria de caustificadores fechando-se assim o ciclo de recuperação de produtos químicos.

Não obstante a elevada eficiência característica da regeneração de espécies inorgânicas no processo *kraft*, a recuperação não é, evidentemente, total. Há, então, que compensar estas pequenas perdas. No ciclo de recuperação de licor e energia, repõe-se sulfato de sódio imediatamente antes do licor negro concentrado dar entrada na caldeira de recuperação ([Kocurek et al. \(1989\)](#) apontam valores entre 20 e 25 kg por tonelada de pasta). No ciclo de recuperação da cal, adiciona-se calcário a montante do forno da cal.

A finalizar, aprez registar que todo este mecanismo de recuperação mitiga drasticamente o impacto ambiental negativo que inviabilizaria (agora, do ponto de vista legal) o processo *kraft* caso não se procedesse à referida recuperação. De facto, dada a riqueza do licor negro em materiais orgânicos e inorgânicos, é forçoso o tratamento dessa solução em face da legislação em vigor.

1.5. Noções básicas e terminologia

O objectivo do cozimento da madeira — a que, aliás, já se aludiu acima — consiste na libertação das fibras celulósicas que entram na sua constituição, por dissolução da lenhina (material que as liga num todo coeso). Na prossecução desta tarefa segundo os preceitos do método *kraft*, a madeira estilhada é submetida à acção caústica de

uma solução altamente alcalina. O ataque químico perpetrado por este licor cáustico não é inteiramente selectivo, estendendo-se inexoravelmente às fibras (que interessa preservar). O nível de selectividade do processo, função da biodiversidade da matéria-prima e das condições operatórias, desempenha um papel primordial na qualidade da pasta produzida e no rendimento alcançado.

A complexidade químico-morfológica da matéria-prima justifica que se dedique algum espaço para uma descrição esclarecedora, ainda que necessariamente aligeirada de harmonia com o âmbito do presente trabalho. É, ainda, de toda a conveniência estabelecerem-se e, sempre que possível, definirem-se quantitativamente as grandezas que de forma mais adequada caracterizam a madeira, o grau de austeridade química do tratamento e a pasta produzida.

1.5.1. A matéria-prima

Dada a brevidade que se pretende incutir a esta descrição, afigura-se oportuno principiá-la referindo alguns trabalhos onde o assunto em epígrafe foi objecto de extensa e minuciosa explanação, proporcionando apropriado auxílio ao leitor interessado em dirimir eventuais dúvidas ou, simplesmente, aprofundar o tema.

Assim, começa por mencionar-se o trabalho de [Moura \(1999\)](#), dedicado em exclusivo à caracterização morfológica da madeira de *Eucalyptus globulus*. Após uma compilação criteriosa de informação dispersa em diversas fontes versando a estrutura geral da madeira, apresentou um estudo de cariz experimental sobre a variabilidade de algumas das propriedades físicas do *Eucalyptus globulus*, nomeadamente porosidade, massa volúmica e estrutura microscópica.

[Carvalho \(1999\)](#) coligiu, de forma detalhada e precisa, informação sobre a estrutura e sobretudo sobre a composição química da madeira. Em enriquecedora complementaridade, abordou, ainda, a questão da variabilidade daquelas características.

No seu trabalho, [Ferreira \(2000\)](#) devotou um elucidativo capítulo de pesquisa bibliográfica a esta temática. Nele incluiu uma descrição exaustiva da anatomia e crescimento da árvore, da estrutura da fibra e composição química da madeira. Focou, também, a variabilidade do material e enfatizou a correspondência entre as características *sui generis* das fibras e as propriedades papeleiras.

A madeira é um material heterogéneo muito variado, de grande complexidade química e estrutural. A sua acentuada diversidade, longe de se restringir a diferenças tipicamente registadas entre seres pertencentes a diferentes grupos taxionómicos, manifesta-se abertamente entre indivíduos da mesma espécie, da mesma subespécie

e, até, numa mesma árvore ao longo das suas direcções axial e radial. Esta franca variação prende-se com factores genéticos e ambientais, com a taxa de crescimento da árvore e, até, com a sua idade, como [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#) referem.

O *Eucalyptus globulus* (do grupo das *folhosas*⁴, a que corresponde a designação anglo-saxónica de *hardwoods*) é a espécie que dá corpo à matéria-prima do processo em estudo. Em face da variabilidade e da complexidade patentes no material em questão — fruto da sua natureza biológica —, impõem-se algumas aproximações no campo da sua caracterização químico-estrutural, por forma a dotá-la de utilidade no processo de modelização aqui pretendido. Neste sentido, os valores numéricos quantificadores dos atributos físicos da madeira, apresentados de seguida, são valores médios — pressuposto simplificador que deve ser sempre tomado em consideração.

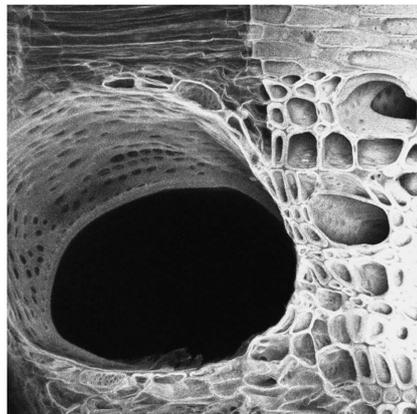
■ Morfologia interna

A madeira resulta do normal desenvolvimento de certas espécies vegetais sendo, assim, o produto da actividade de células que, naturalmente, cumprem percursos biológicos conducentes à sua morte. Estas células reproduzem-se por partenogénese ([Gullichsen e Fogelholm em 2000](#)) em ciclos dependentes das estações do ano (ou melhor, das condições climatéricas). Em resultado do decaimento e da renovação celulares, formam-se vários tecidos vegetais concêntricos, dispostos na árvore de uma forma funcionalmente organizada. De entre eles, é o xilema ou lenho o que ocupa a quase totalidade do volume útil (do ponto de vista papeleiro) da madeira, razão pela qual a presente análise recai no referido tecido.

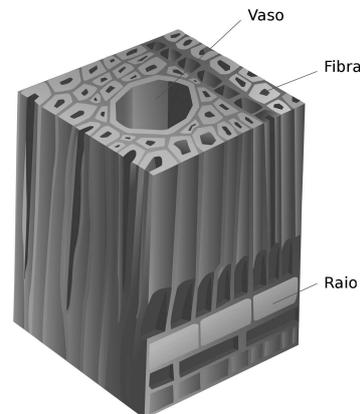
Na qualidade de folhosa, o *Eucalyptus globulus* possui um lenho cujas células se encontram altamente diferenciadas, consoante a função que desempenham no organismo vegetal de que fazem parte. A título de curiosidade, refira-se que o nível de diferenciação das folhosas vai muito além do apresentado pelas resinosas (a que pertence o pinho), repercutindo-se tal facto na anatomia significativamente mais complexa e variada das primeiras ([Gullichsen e Fogelholm em 2000](#), [Emerton em 1980](#)). A Figura 1.3 reflecte a elevada especialização celular das folhosas, com vinçadas dissemelhanças no tamanho, forma e estrutura das suas células.

Como em todas as árvores, o suporte mecânico e o transporte de seiva são garantidos por células mortas onde o espaço outrora ocupado pelo protoplasma deu lugar

⁴De acordo com uma classificação sistemática já em desuso o *Eucalyptus globulus* pertenceria ao reino **Plantae**, divisão **Tracheophyta**, subfilo **Pterophytina**, classe **Angiospermae**, subclasse **Dicotyledonae**. Às dicotiledóneas atribui-se correntemente a designação de “folhosas”. A classificação actualmente aceite dispersa os elementos das dicotiledóneas por vários grupos taxonómicos.



(a) *Kalopanax pictus* por microscopia confocal de varrimento laser. Reproduzido, com permissão, de [Kitin et al. \(2003\)](#).



(b) Representação esquemática. Cortesia de [Forests NSW \(New South Wales, Austrália\)](#).

FIGURA 1.3.: *Estrutura tridimensional do xilema de uma folhosa.*

a uma cavidade central ([Sjöström em 1993](#)). Este vazio é confinado por uma parede significativamente lenhificada em resultado da normal maturação que conduziu à morte celular. Porém, nas folhosas (e, conseqüentemente, no *Eucalyptus globulus*) as células condutoras de líquidos (*elementos de vaso*) têm paredes finas e perfuradas e são achatadas, especialmente largas e curtas, dispostas em série por forma a formar longos canais (*vasos*) apropriados ao transporte e distribuição da seiva bruta ([Sjöström em 1993](#)). Já as células responsáveis pela sustentação da árvore são, nas folhosas, fibras longas e finas, de paredes espessas circunscritivas do vazio do *lúmen*. Finalmente, as funções de armazenamento de substâncias nutritivas estão a cargo das células de parênquima (apresentando-se nas folhosas como células pequenas, dispostas em cadeias longitudinais ou radiais, eventualmente agrupadas em feixe — *raios*).

O espaço intercelular (*lamela média*) é preenchido com um material que “cola” firmemente as fibras umas às outras, mantendo-as numa estrutura coesa e rígida ([Kolseth e de Ruvo em 1986](#), [Sjöström em 1993](#)). As paredes das fibras são estratificadas e, no *Eucalyptus globulus*, bastante perfuradas — *pontuações*. É através dos vasos e das pontuações que os solutos cáusticos do licor atingem o interior das aparas aquando do cozimento *kraft*. Note-se, contudo, que os elementos de vaso, abundantes nesta espécie ([Moura em 1999](#)), se, por um lado, desempenham um papel essencial no transporte do licor de cozimento para o seio das aparas, por outro, são inapropriados à produção de papel a menos que sejam previamente fraccionados.

TABELA 1.1.: Gammas de variação da composição química média da madeira de *Eucalyptus globulus* português, de acordo com [Carvalho \(1999\)](#).

Componente	Composição*
Celulose	0,47 – 0,58
Hemiceluloses	0,12 – 0,22
Lenhina	0,19 – 0,30
Extractáveis	0,01 – 0,03
Cinzas	0,003 – 0,009

*Como fracção mássica em base seca.

■ Composição química

A quase totalidade da madeira (ver Tabela 1.1) é composta por macromoléculas, de diferentes complexidades estruturais: polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e lenhina. Existem ainda, embora em quantidades marginais, substâncias de baixo peso molecular, de natureza orgânica (extractáveis) e inorgânica (cinzas).

A já mencionada biodiversidade inerente à matéria-prima verifica-se também, naturalmente, na sua composição química, variando esta com a espécie (e, mesmo, com a subespécie), a idade e a localização geográfica da árvore (com as correspondentes condições edáfo-climáticas). A composição química de madeira proveniente de uma determinada árvore está, ainda, dependente da localização axial e radial na planta, na medida em que é função da sua complexa anatomia (ver páginas 15–16). Na Tabela 1.1, as gammas apresentadas tentam, de alguma forma, ilustrar a oscilação de composição manifestada pelo *Eucalyptus globulus* em Portugal.

O maior quinhão, na composição química da madeira, cabe à celulose, polímero natural linear, não ramificado, bastante longo. De facto, a cadeia celulósica, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_N$, pode atingir, na madeira, um grau de polimerização, N , da ordem de 10 000 ([Gullichsen e Fogelholm em 2000](#)). Este valor, contudo, varia apreciavelmente com a espécie, a natureza das células e a camada da parede celular ([Ferreira em 2000](#)). A unidade básica constitutiva da cadeia polimérica da celulose é o dissacarídeo celobiose ([Sjöström em 1993](#), [Clark em 1985](#), [Emerton em 1980](#)). A celobiose apresenta grupos hidroxilo *primários* e *secundários*, que participam em pontes de hidrogénio intra e intermoleculares. Entre as macromoléculas estabelecem-se, também, forças de van der Waals. Como resultado, forma-se a estrutura

cristalina da celulose, onde as moléculas se encontram altamente ordenadas. Se bem que possa existir também na forma amorfa (Gullichsen e Fogelholm em 2000, Kolseth e de Ruvo em 1986, Emerton em 1980), a celulose é extraordinariamente estável em face de ataques ácidos ou alcalinos — imunidade química que constitui a força dos processos químicos de produção de pasta.

A fracção de hemiceluloses na madeira é, também, considerável (se bem que significativamente inferior à da celulose). Quimicamente, a macromolécula é construída à base de várias pentosanas e hexoses (Kolseth e de Ruvo em 1986, Emerton em 1980). Exibe uma estrutura amorfa, consequência da sua cadeia ramificada e relativamente curta — característica que a torna vulnerável às condições dos processos químicos de obtenção de pasta.

Finalmente, a lenhina é a mais complexa molécula da madeira, com um arranjo tri-dimensional elaborado e uma estrutura amorfa. Subsistem, ainda, algumas dúvidas sobre a estereoquímica desta molécula, causadas pela dificuldade em isolá-la incólume (Carvalho em 1999, Ferreira em 2000, Emerton em 1980). Pode, porém, identificar-se como unidade básica da sua constituição grupos hidroxifenilpropano (Kocurek *et al.* em 1989, Gullichsen e Fogelholm em 2000, Kolseth e de Ruvo em 1986). As composição e estrutura moleculares da lenhina (reguladoras da sua reactividade química) apresentam grande diversidade, condicente com o número alargado dos seus precursores químicos. Embora seja a lamela média o tecido onde a concentração de lenhina é mais elevada, a maior quantidade deste composto na madeira encontra-se na segunda camada da parede celular, em contacto íntimo com as hemiceluloses. A lenhina pode ser fragmentada por reacção quer ácida quer alcalina (Gullichsen e Fogelholm em 2000), facto em que ancoram os processos químicos de produção de pasta.

Do exposto, podem enumerar-se algumas características da madeira particularmente relevantes para os processos químicos de produção de pasta, como indicam Kocurek *et al.* (1989):

- estrutura porosa, que determina o transporte do licor de cozimento (logo, dos agentes químicos activos) para o seu interior;
- células cuja forma fibrosa possibilita o seu rearranjo na malha aleatória do papel, uma vez individualizadas;
- heterogeneidade química, favorecendo a selectividade das reacções químicas dos seus componentes.

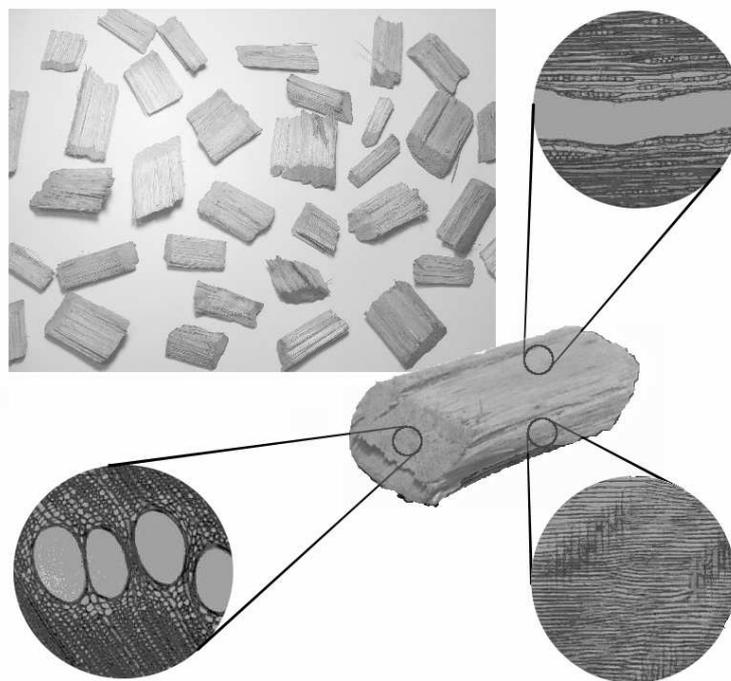


FIGURA 1.4.: *Aparas industriais de Eucalyptus globulus com detalhes microscópicos das suas faces. As fotografias dos cortes histológicos foram gentilmente cedidas por M. J. Moura. As aparas foram cortesia de P. Barata.*

■ As aparas

Como foi justificado atrás (ver página 10), o tronco é cortado em aparas sensivelmente paralelepípedicas cujo comprimento corresponde à direcção longitudinal na árvore. A dimensão crítica no processo de deslenhificação é a espessura, devido à natureza do processo de impregnação das aparas pelo licor de cozimento. O teor desta afirmação fundamentar-se-á convenientemente no Capítulo 4.

A Figura 1.4 exhibe uma amostra ordinária de aparas industriais e evidencia alguns aspectos anatómicos do *Eucalyptus globulus* já oportunamente descritos (*vide* páginas 15–16). Pretende-se com esta imagem transmitir uma ideia de como os citados conhecimentos botânicos se relacionam com o material tal qual é manuseado na fábrica. De facto, a Figura 1.4 estabelece correspondência entre cada uma das três faces distintas de uma apara e a visão microscópica proporcionada por cortes histológicos da espécie em causa.

Idealmente, as aparas seriam química e geometricamente homogêneas, possibilitando a constância das características da matéria-prima. No entanto, tal não acontece. A heterogeneidade manifesta-se implacavelmente nas aparas industriais, não

TABELA 1.2.: *Características médias de uma apara de Eucalyptus globulus.*

Característica	Valor	Unidades
<i>químicas</i> (Nóbrega e Castro em 1997, Carvalho em 1999)		
Fracção mássica de lenhina	0,22	–
Fracção mássica de celulose	0,49	–
Fracção mássica de hemiceluloses	0,27	–
Fracção mássica de extractáveis e cinzas	0,02	–
<i>físicas</i>		
Porosidade	0,65	–
Massa volúmica (Carvalho em 1999, Moura em 1999)	530	kg m ⁻³
<i>geométricas*</i> (Kocurek <i>et al.</i> em 1989)		
Espessura	3–6	mm
Comprimento	20–25	mm
Largura	12–25	mm

* Gamas típicas de aparas industriais.

só do ponto de vista químico-anatómico (como discutido acima) mas, também, do geométrico (conforme facilmente se apura da Figura 1.4, onde as aparas expostas são já as seleccionadas após crivagem). Além de diferentes dimensões, as aparas podem apresentar danos, mais ou menos intensos, em resultado dos processos de corte (consultar Hartler (1986, 1996) para informação mais detalhada), armazenamento em pilha (Hortal e Pastor em 1992, Fuller em 1985) e/ou manuseamento até à entrada no digestor. Todos estes imponderáveis afectam decisivamente o cozimento e, por conseguinte, a qualidade da pasta produzida.

As aparas que dão entrada no digestor industrial aqui usado como protótipo estão em tudo sujeitas à heterogeneidade que tem vindo a ser alvo de discussão. A Tabela 1.2 condensa as características médias de cada uma dessas aparas, sendo os valores aí apresentados os usados no desenrolar do presente estudo, a menos que o contrário seja explicitamente indicado.

Antes de se tecerem quaisquer comentários sobre a Tabela 1.2, definir-se-ão as grandezas físicas nela referidas por forma a eliminar eventuais dúvidas na análise subsequente.

A porosidade média da apara, denotada por ε_a , define-se como a razão entre o volume interior de poros (independentemente da sua natureza anatómica) existentes na estilha e o volume total dessa mesma porção de madeira (compreendendo a matriz sólida e os poros), o que, matematicamente, se traduz por

$$\varepsilon_a = \frac{V_{\text{por}}}{V_a}. \quad (1.1)$$

Esclareça-se, antes de mais, que todas as referências, ao longo deste trabalho, a *apara em base absolutamente seca*, AS, respeitam à apara *antes* de se iniciar o processo de cozimento.

A massa volúmica da apara em base seca é a razão entre a sua massa absolutamente seca e o seu volume, ou seja,

$$\rho_{a, AS} = \frac{m_{a, AS}}{V_a}. \quad (1.2)$$

Uma vez que a água intumescer as fibras (a madeira possui elevada higroscopicidade), o volume da apara modifica-se de acordo com a humidade que comporta. As Equações (1.1) e (1.2) referem-se ao volume da apara saturada de água, já que é este o que se verifica nas condições processuais do cozimento (ou, pelo menos, o que dele mais se aproxima pois o grau de intumescimento também depende do pH). À massa volúmica assim definida é habitual atribuir-se a denominação de *massa volúmica básica* (Moura em 1999, Grundelius em 1990).

Atendendo a que a massa do ar que preenche os poros da apara é desprezável quando comparada com a massa da matriz sólida, a massa da apara absolutamente seca, $m_{a, AS}$, é aproximadamente igual à massa do material sólido antes do cozimento, $m_s|_0$, podendo escrever-se, então, a Equação (1.2) como

$$\rho_{a, AS} = \frac{m_s|_0}{V_a}. \quad (1.3)$$

As massas volúmicas de uma apara húmida e de uma apara absolutamente seca relacionam-se através da Equação (1.4).

$$\rho_a = \frac{1}{1 - \mathcal{H}_a} \rho_{a, AS}, \quad (1.4)$$

onde \mathcal{H}_a representa a humidade da apara. A humidade é definida, genericamente, como

$$\mathcal{H} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_s}. \quad (1.5)$$

TABELA 1.3.: Características médias do leito de aparas industriais de *Eucalyptus globulus* no ambiente fabril tomado como referência. Dados provenientes da fábrica.

Grandeza	Posição	Valor	Unidades
Porosidade	pilha de aparas	0,62	–
Massa volúmica AS	medidor de aparas	200	kg m ⁻³

Então, a massa volúmica da matriz sólida, definida como a razão entre a massa do material sólido e o volume por ele ocupado (não inclui, portanto, o volume de vazios da madeira), isto é,

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s}, \quad (1.6)$$

pode expressar-se como

$$\rho_s = \frac{1 - \mathcal{H}_a}{1 - \varepsilon_a|_0} \rho_a, \quad (1.7)$$

onde $\varepsilon_a|_0$ e ρ_a representam, respectivamente, a porosidade e a massa volúmica da apara húmida, *antes* de se iniciar o cozimento. Equivalentemente,

$$\rho_s = \frac{1}{1 - \varepsilon_a|_0} \rho_{a,AS}. \quad (1.8)$$

As grandezas físicas que constam da Tabela 1.2 dizem respeito a uma única apara ou, o que é exactamente o mesmo, à madeira (entendida como a matriz sólida e os vazios internos da sua estrutura). A madeira, porém, é estilhada, produzindo-se um agrupamento relativamente esparsa de aparas. Os interstícios entre essas partículas são, de ordinário, responsáveis por mais de metade do volume total do agrupamento.

A Tabela 1.3 caracteriza o leito de aparas de *Eucalyptus globulus* produzidas no ambiente fabril onde se insere o digestor em estudo, em dois lugares distintos do percurso da matéria-prima a montante do digestor.

A porosidade interparticular — saliente-se a diferença entre esta e a porosidade *intraparticular* quantificada na Tabela 1.2 — depende do grau de ordenação das inúmeras aparas e, obviamente, determina a massa volúmica do agrupamento como um todo. Factores como a geometria das estilhas e a espécie de proveniência da madeira condicionam, embora de forma não exclusiva, o arranjo espacial das aparas em leito. A disposição das aparas em leito altera-se ao longo do percurso que conduz ao digestor. À medida que o leito se modifica, altera-se a sua porosidade e, portanto, a sua massa volúmica.

As grandezas físicas porosidade e massa volúmica do leito de aparas são dependentes. Quanto maior for a porosidade da pilha menor será a massa volúmica desta, desde que mantidas as características intraparticulares. A relação quantitativa entre a porosidade e a massa volúmica de um leito de aparas (ver Equação (1.11)) obtém-se por arranjo matemático das respectivas definições (Equações (1.9) e (1.10)), já que a massa de ar entre as aparas em leito é desprezável comparada com a massa das aparas propriamente ditas.

$$\varepsilon_{le} = \frac{V_{le} - V_a}{V_{le}}. \quad (1.9)$$

$$\rho_{le} = \frac{m_{le}}{V_{le}}. \quad (1.10)$$

$$\varepsilon_{le} = 1 - \frac{\rho_{le}}{\rho_a}. \quad (1.11)$$

Embora na Tabela 1.3 figurem valores para estas duas grandezas deve enfatizar-se o facto de não serem dependentes uma vez que dizem respeito a lugares diferentes, com o leito ligeiramente mais desordenado no medidor do que na pilha.

Outro conceito intimamente relacionado com o arranjo espacial mais ou menos esparso das aparas é o *factor de compactação* do leito. Esta grandeza compara o espaço ocupado por um leito de aparas sujeito a alguma compactação com o espaço ocupado pelas mesmas aparas quando estão “soltas”. Para efeitos de leito de referência (isto é, leito de aparas “soltas”) considera-se a pilha de aparas jacente a montante do digestor (armazenamento). O factor de compactação é um conceito especialmente útil quando aplicado ao leito de aparas no interior do digestor — como se verá adiante. Por agora, ilustra-se este conceito de uma forma totalmente genérica, para um qualquer hipotético leito de estilhas.

Seja V_{pi} o volume de pilha (de porosidade ε_{pi}) ocupado por uma massa $m_{a,AS}$ de aparas (expressa em base absolutamente seca). Seja, ainda, V_{lec} o volume de leito ocupado pela mesma massa de aparas em condições diversas de compactação (a que corresponde, agora, uma porosidade interparticular ε_{lec}), como se esquematiza na Figura 1.5. Define-se o factor de compactação do leito de aparas, relativamente à pilha, como

$$f_c = \frac{V_{pi}}{V_{lec}}. \quad (1.12)$$

Repare-se que, mantendo-se em ambos os casos a massa de aparas em base seca, então (dado que as características intraparticulares não sofreram alteração) também é o mesmo o volume realmente ocupado pelas aparas, V_a . Aplicando a Equação (1.9)

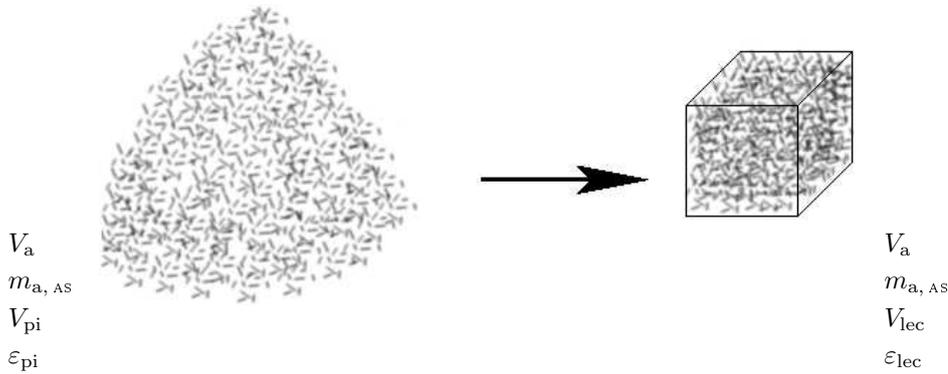


FIGURA 1.5.: Representação esquemática dos leitos de referência e compactado.

a cada uma das situações acima (pilha e leito sujeito a determinado grau de compactação) e atendendo ao facto de o volume ocupado pelas aparas individualmente ser — como já se viu — o mesmo, obtém-se, após conveniente arranjo matemático

$$f_c = \frac{1 - \epsilon_{lec}}{1 - \epsilon_{pi}}, \quad (1.13)$$

de onde facilmente se explicita a porosidade de um leito compactado em função do seu factor de compactação e da porosidade do leito de referência (a pilha):

$$\epsilon_{lec} = 1 - f_c (1 - \epsilon_{pi}). \quad (1.14)$$

1.5.2. Os licores

Os licores *kraft* são sugestivamente designados por cores evocativas do seu aspecto visual.

O chamado licor branco, incolor e com uma ligeira turbidez proveniente da presença de partículas suspensas, consiste essencialmente numa solução aquosa altamente alcalina de pH 13,5–14 (Ribeiro em 1996, Kocurek *et al.* em 1989) de vários sais de sódio. Entre estes, os mais representativos (quer quantitativa quer qualitativamente) são o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio. De facto, estas duas espécies químicas distinguem-se pelo seu carácter activo no cozimento *kraft*. Juntamente com estes dois compostos, coexistem, no licor branco, outros sais (nomeadamente carbonato de sódio, sulfato de sódio, sulfito de sódio e tiosulfito de sódio, entre outros), carecendo estes de uma função activa no processo de cozimento⁵. Tal inactividade granjeou-lhes

⁵Em bom rigor, o carbonato de sódio não é de todo inerte no cozimento *kraft*. Contudo, a sua actividade reduzida, quando comparada com a dos sais NaOH e Na₂S, exclui-o do grupo dos componentes activos.

TABELA 1.4.: Composição aproximada do licor branco.

Componente	Composição
<i>activos</i>	
NaOH	53%
Na ₂ S	21%
<i>carga morta</i>	
Na ₂ CO ₃	14%
Na ₂ SO ₄	6%
Na ₂ SO ₃	3%
Na ₂ S ₂ O ₃	3%

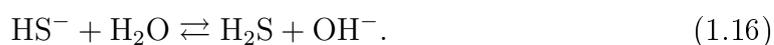
a denominação colectiva de *carga morta*. Importa reter que um aumento da carga morta pode traduzir-se numa diminuição da remoção de lenhina (Kocurek *et al.* em 1989), inibindo o cozimento (Ribeiro em 1996). Do ponto de vista deste processo, interessaria, pois, reduzir — ou, mesmo, eliminar — os componentes da carga morta. A sua presença no licor branco, contudo, é inevitável. Na verdade, tais compostos advêm de ineficiências no ciclo de recuperação bem assim de contaminação dos produtos de reposição aí introduzidos (ver Figura 1.2), como exposto por Gullichsen e Fogelholm (2000).

A composição do licor branco não é sempre a mesma. Além da ligeira variabilidade naturalmente imposta pelo ciclo de regeneração de compostos químicos, onde tem origem, a composição média do licor pode diferir de fábrica para fábrica. No entanto, a composição média típica de um licor branco não se afasta significativamente dos valores sugeridos por Ribeiro (1996) e reproduzidos na Tabela 1.4.

Interessa entender o comportamento das espécies activas em solução aquosa e sob as condições características do cozimento. Sendo ambos electrólitos fortes, dissociam-se completamente originando iões sódio, Na⁺, hidróxido, OH⁻, e sulfureto, S²⁻. O ião sulfureto, por sua vez, fica sujeito aos equilíbrios de hidrólise



e



A extensão da ionização depende, evidentemente, do pH, como Kocurek *et al.*

(1989), Gullichsen e Fogelholm (2000), Hortal e Pastor (1992), Carvalho (1999), Kolseth e de Ruvo (1986) esclarecem detalhadamente, assim como da temperatura e da própria força iónica do licor. Pode admitir-se, nas condições do cozimento, que o ião sulfureto se encontra totalmente hidrolisado em iões hidrogenossulfureto e hidróxido (isto é, que o primeiro dos dois equilíbrios acima está completamente deslocado para a direita). Em oposição — conquanto esta matéria não seja consensual (Carvalho em 1999) —, o segundo daqueles equilíbrios encontra-se quase por completo deslocado para a esquerda, tornando insignificante a reacção de hidrólise sofrida pelo ião hidrogenossulfureto nas referidas condições. Assim sendo, no cozimento *kraft*, a quantidade de H_2S presente é mínima, ao contrário do que leva a supor o intenso odor exalado por um licor fresco⁶.

Resumindo, um licor *kraft* contém várias espécies químicas, mas só algumas delas são activas no cozimento, nomeadamente os iões hidróxido (OH^-) e hidrogenossulfureto (HS^-). Estes determinam o progresso do processo com a sua forte interferência nas múltiplas reacções envolvidas.

O licor de cozimento propriamente dito provém da junção de licor activo “fresco” com licor já usado em cocções anteriores. À medida que o cozimento ocorre, o licor sofre uma modificação gradual da sua composição química, enriquecendo em componentes orgânicos e empobrecendo reagentes inorgânicos — fruto das reacções que levam à dissolução parcial da madeira no decorrer do processo. Acentua-se, assim, a coloração castanho-escura da solução que constituirá, no final, o licor negro.

Existe uma série de grandezas capazes de caracterizar inequivocamente os licores *kraft* em análise e cujas definições merecerão, agora, especial atenção. Urge, porém, aclarar alguns aspectos. As referidas grandezas fazem uso da soma de concentrações de diferentes compostos de sódio existentes no licor. Assim sendo, é necessário desenvolver um mecanismo que permita tal operação matemática. Neste contexto, a concentração de cada um dos sais de sódio presentes no licor é exprimida convencionalmente em massa equivalente de um composto sódico tomado como base por volume de solução (no Sistema Internacional de unidades (SI) usa-se quilograma por metro cúbico ou, equivalentemente, grama por decímetro cúbico). O subterfúgio do uso de um composto de referência permite a soma de concentrações de diferentes espécies químicas, de acordo com a contribuição individual que se crê terem no processo, tal como Kocurek *et al.* (1989) explicam.

⁶A sensibilidade olfáctica humana ao H_2S é, na realidade, surpreendente. Os órgãos olfactivos que apetrecham o corpo humano conseguem detectar facilmente quantidades ínfimas do composto, na ordem de “ppb” (partes por bilião).

A unanimidade mundial alcançada pela dita convenção é maculada unicamente pela discrepância na escolha do composto de referência. Na América do Norte foi eleito o óxido de sódio, Na_2O , a despeito da sua inexistência no licor de cozimento. Em oposição, na Europa, principalmente nos países escandinavos, adoptou-se o hidróxido de sódio, NaOH , — conceito que se afigura mais realista. Se, por um lado, esta dualidade não impede a transferência de informação quantificada pelos dois sistemas, por outro, é propícia a equívocos.

A ideia subjacente ao recurso a um composto de sódio de referência permite também inferir o método numérico de conversão entre as duas bases em questão. Entende-se por massa equivalente em termos do composto de referência a massa deste que seria necessária para manter o número de átomos de sódio existentes na amostra do composto original. Sejam M_{NaOH} a massa molar do hidróxido de sódio, $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ a massa molar do óxido de sódio e $M_{\text{Na}_2\text{S}}$ a massa molar do sulfureto de sódio ($M_{\text{NaOH}} = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{Na}_2\text{O}} = 62,0 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_{\text{Na}_2\text{S}} = 78,1 \text{ g mol}^{-1}$). Suponha-se que existem x gramas de sulfureto de sódio numa unidade de volume de solução. Ter-se-ão, então, $x \cdot 1/M_{\text{Na}_2\text{S}}$ moles desta molécula e, conseqüentemente, $x \cdot 2/M_{\text{Na}_2\text{S}}$ moles de sódio. Estas correspondem a igual número de moles de hidróxido de sódio e, por sua vez, a $x \cdot 2 M_{\text{NaOH}}/M_{\text{Na}_2\text{S}}$ gramas equivalentes de hidróxido de sódio. Alternativamente, as $x \cdot 2/M_{\text{Na}_2\text{S}}$ moles de sódio correspondem a apenas $x \cdot 1/M_{\text{Na}_2\text{S}}$ moles de Na_2O , que se traduzem em $x \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}}/M_{\text{Na}_2\text{S}}$ gramas equivalentes de óxido de sódio.

A Equação (1.17) foi obtida seguindo raciocínio análogo e generaliza a conversão de um composto de sódio presente no licor (de fórmula molecular $\text{Na}_{\check{n}}X$) em qualquer outro também de sódio (com a fórmula molecular $\text{Na}_{\check{m}}Y$)⁷. A concentração de um composto genérico W expressa em massa equivalente de $\text{Na}_{\check{n}}X$ por volume de solução, \hat{C}_W , pode exprimir-se em massa equivalente de $\text{Na}_{\check{m}}Y$ por volume, \tilde{C}_W , de acordo com

$$\tilde{C}_W = \frac{\check{n} M_{\text{Na}_{\check{m}}Y}}{\check{m} M_{\text{Na}_{\check{n}}X}} \hat{C}_W. \quad (1.17)$$

De tudo isto transparece que uma massa expressa em equivalentes de NaOH pode converter-se em equivalentes de Na_2O bastando para tanto multiplicar a primeira por $M_{\text{Na}_2\text{O}}/(2 M_{\text{NaOH}})$, isto é, por 0,775.

Na gíria desta indústria, é habitual o termo “como NaOH ” (ou “como Na_2S ”) para indicar o composto de referência escolhido.

Na presente tese optou-se pelos padrões de cálculo europeus, isto é, tomou-se para

⁷Note-se que $X^{\check{n}-}$ e $Y^{\check{m}-}$ simbolizam aqui iões de carga negativa (não necessariamente mononegativos), simples ou complexos, de tal forma que tanto $\text{Na}_{\check{n}}X$ como $\text{Na}_{\check{m}}Y$ representam sais de sódio genéricos.

composto de referência o NaOH. Não foi uma escolha discricionária: por um lado — como já referido — esta base surge mais natural e realista que a norte-americana e, por outro, é a usada na fábrica onde se situa o digester em estudo.

Pode, agora, avançar-se solidamente para as definições das mais importantes grandezas caracterizantes de um licor *kraft*:

Alcalinidade activa: Ao conjunto dos dois agentes activos do cozimento atribui-se a designação de *alcali activo*. A concentração em alcali activo, C_A , traduz-se matematicamente por

$$C_A = C_{\text{NaOH}} + C_{\text{Na}_2\text{S}}, \quad (1.18)$$

com todas as concentrações expressas em massa equivalente do composto de referência (ver explicação detalhada nas páginas 26–28) por volume de licor.

Atendendo à Equação (1.18) (e tendo em mente que as concentrações envolvidas estão expressas em *massa equivalente* por volume de solução), depreende-se que a alcalinidade activa representa a concentração hipotética máxima em ião hidróxido que o licor teria se cada molécula de sulfureto de sódio, Na_2S , sofresse hidrólise total originando dois iões hidróxido. Por outras palavras: a alcalinidade activa retrata a concentração potencial do licor em ião hidróxido se ambos os Equilíbrios (1.15) e (1.16) estivessem completamente deslocados para a direita. Uma vez que convincentes argumentos (Carvalho em 1999, Kocurek *et al.* em 1989) apontam para a elevada improbabilidade desse acontecimento, dissipa-se o significado físico da alcalinidade activa, porquanto se afasta completamente da concentração real do licor em ião hidróxido, expressando, somente, uma concentração potencial que poderia verificar-se em condições completamente diversas das reais.

Alcalinidade efectiva: A concentração do licor em *alcali efectivo*, C_E , definido na Equação (1.19), representa com maior verosimilhança a concentração real de ião hidróxido existente no licor.

$$C_E = C_{\text{NaOH}} + \frac{1}{2}C_{\text{Na}_2\text{S}}, \quad (1.19)$$

onde todas as concentrações são expressas em massa equivalente do composto de referência (ver páginas 26–28) por volume de licor.

Faça-se aqui um parêntese para esclarecer que o factor 1/2 na Equação (1.19) é devido, unicamente, à conversão dessa concentração em massa equivalente por volume de licor (pois a molécula de sulfureto de sódio, Na_2S , contém *dois*

átomos de sódio). Ao contrário do que poderia julgar-se numa análise mais leviana, *não* é originado por apenas metade do ião sulfureto, S^{2-} , estar hidrolisado em ião hidrogenossulfureto, HS^- , e em ião hidróxido, OH^- , (Equilíbrio (1.15)) — o que, aliás, já se asseverou falso nas condições de cozimento.

Índice de sulfureto: Define-se, ainda, o *índice de sulfureto* ou *sulfidez* (expresso percentualmente) como

$$I_S = \frac{C_{Na_2S}}{C_{NaOH} + C_{Na_2S}} \times 100\%, \quad (1.20)$$

ou seja,

$$I_S = \frac{C_{Na_2S}}{C_A} \times 100\%. \quad (1.21)$$

Teor de sólidos: O teor de sólidos é uma medida percentual mássica da quantidade de sólidos (orgânicos e inorgânicos) dissolvidos num licor, ou seja,

$$\mathcal{S} = \frac{m_{sd}}{m_{lic}} \times 100\%, \quad (1.22)$$

onde m_{sd} representa a massa de sólidos dissolvidos na amostra (determinada experimentalmente por evaporação do solvente em estufa) e m_{lic} a massa total da amostra. Generalizando para a situação em contínuo do digestor, tem-se

$$\mathcal{S} = \frac{F_{sd}}{F_{lic}} \times 100\%, \quad (1.23)$$

onde F_{sd} representa o caudal mássico de sólidos dissolvidos no licor e F_{lic} o caudal mássico do licor.

Note-se que a alcalinidade activa não determina, *de per sí*, a alcalinidade efectiva. De facto, um licor com uma determinada alcalinidade activa possui tanto maior alcalinidade efectiva quanto menor for a sua sulfidez tal como indica a Equação (1.24), obtida por rearranjo das Equações (1.18), (1.19) e (1.21).

$$C_E = C_A \left(1 - \frac{1}{2} \frac{I_S}{100}\right). \quad (1.24)$$

A mesma ideia sobressai na Figura 1.6, que expõe de forma gráfica as relações matemáticas apresentadas acima. É uma representação inovadora desenvolvida com o objectivo de permitir ao leitor uma rápida percepção das relações entre as referidas grandezas. Para uma alcalinidade activa constante, a concentração em Na_2S é directamente proporcional à sulfidez do licor. A concentração em $NaOH$, por seu

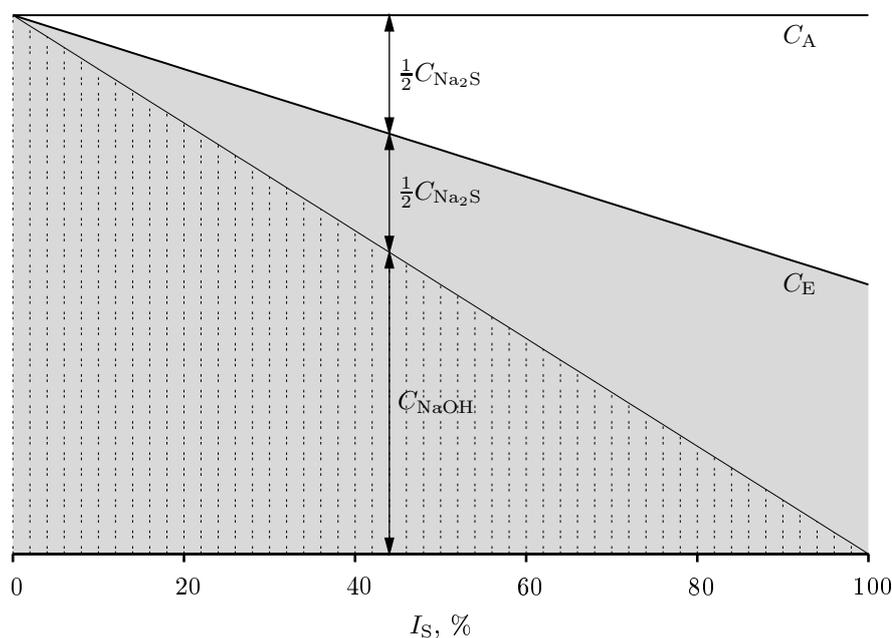


FIGURA 1.6.: Representação gráfica das relações entre as grandezas características de um licor kraft a alcalinidade activa constante.

lado, é o complementar da concentração em Na_2S necessário para perfazer o total que é a alcalinidade activa (aqui constante). Apesar desta constância, a alcalinidade efectiva diminui à medida que o índice de sulfureto aumenta — diminuição esta igual a metade do aumento da concentração em Na_2S .

A Figura 1.7 baseia-se, igualmente, nas interdependências patenteadas pelas grandezas que têm vindo a ser objecto de análise. Consiste num diagrama onde são apresentadas linhas de sulfidez, de alcalinidade efectiva e de alcalinidade activa constantes, todas intervaladas de 10 unidades e susceptíveis de fácil interpolação para valores intermédios. Permite relacionar rapidamente as grandezas que tipificam um licor *kraft*, varrendo as gamas seguintes:

- 0–160 g dm^{-3} em alcalinidade activa;
- 0–120 g dm^{-3} em alcalinidade efectiva;
- 0–100 % em sulfidez;
- 0–80 g dm^{-3} em concentração de NaOH ;
- 0–80 g dm^{-3} em concentração de Na_2S ,

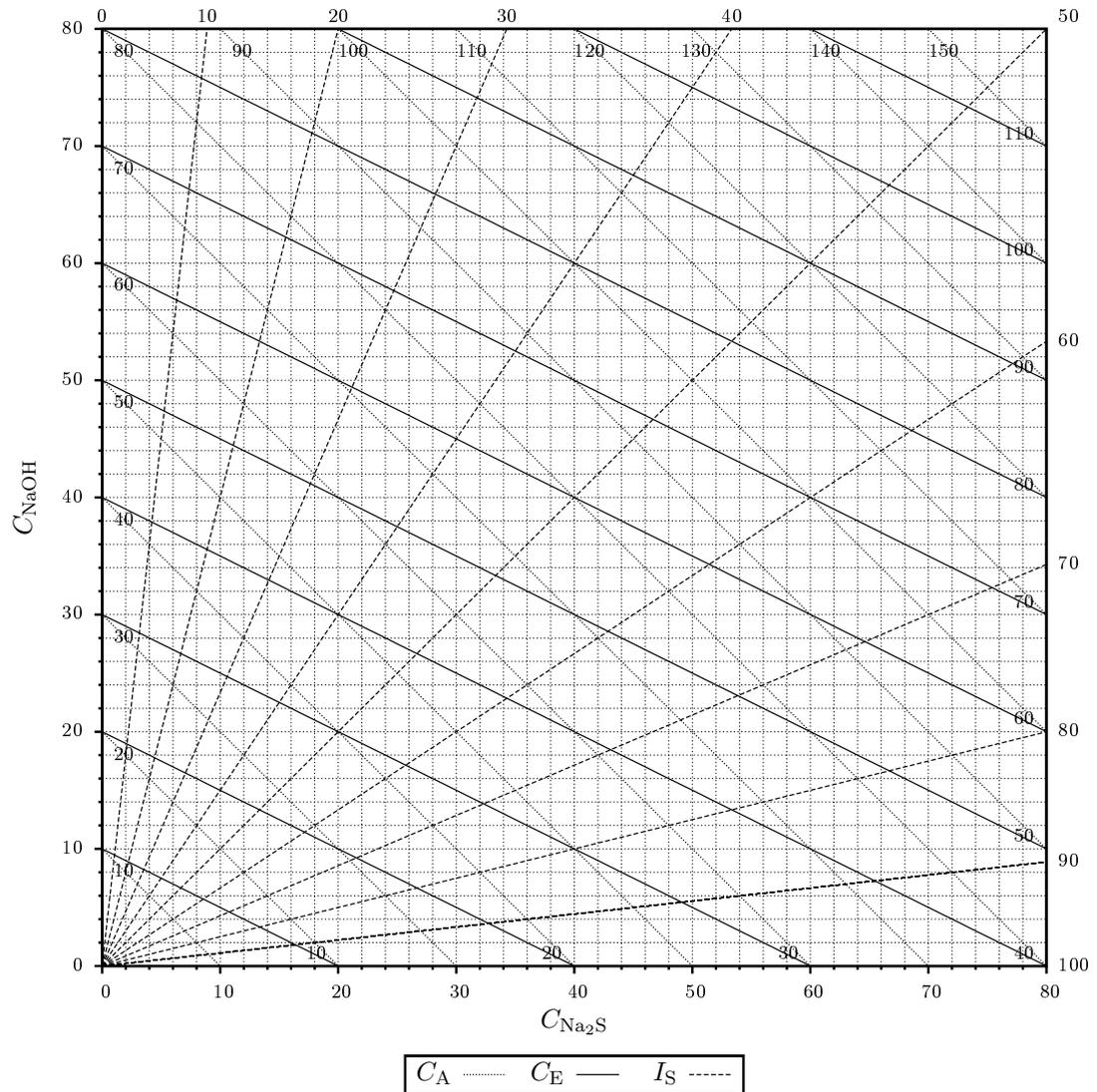


FIGURA 1.7.: Carta para licores kraft.

O eixo vertical corresponde a C_{NaOH} (em g dm^{-3}), enquanto o horizontal respeita a $C_{\text{Na}_2\text{S}}$ (em g dm^{-3}). A partir da origem, internamente aos contornos do diagrama, cifram-se, em sentido retrógrado, a alcalinidade activa (em g dm^{-3}) e, em sentido directo, a efectiva (em g dm^{-3}) para cada uma das linhas (onde são constantes). Ao longo do topo e da margem direita do gráfico, externamente a este, qualifica-se numericamente cada uma das linhas de “iso-sulfidez” (em %).

expressas usando para composto de referência o NaOH.

Impondo, a título meramente exemplificativo, a alcalinidade efectiva (ou activa), resta um grau de liberdade; o movimento terá de ser ao longo da linha sólida (pontuada) correspondente àquele valor constante de alcalinidade efectiva (activa). De

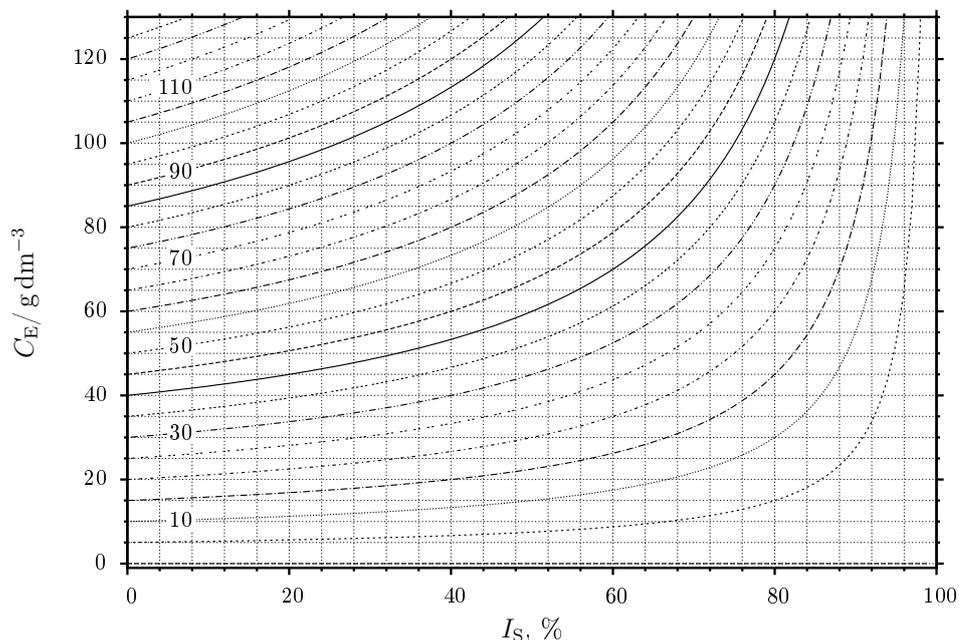


FIGURA 1.8.: Relação entre alcalinidade efectiva e índice de sulfureto para diferentes concentrações em hidróxido de sódio.

forma semelhante, pretendendo-se um índice de sulfureto constante, a solução está restringida à linha tracejada representativa desse valor de sulfidez. Ao invés, se se desejar constante a concentração em NaOH ou em Na_2S , o movimento no diagrama não será ao longo de nenhuma das linhas traçadas, mas antes horizontal ou vertical, respectivamente.

Generalizando, ao fixar quaisquer duas das cinco variáveis expostas, define-se inequivocamente o estado do licor em termos de concentrações. As outras três grandezas são dependentes das duas que se fixaram e podem ler-se directamente a partir destas no diagrama da Figura 1.7.

Finalmente, a Figura 1.8 exhibe a elevada não-linearidade existente entre a alcalinidade e o índice de sulfureto, tomando como parâmetro a concentração em NaOH. A não-linearidade da concentração de alcali efectivo relativamente à sulfidez é diferentemente acentuada consoante a concentração em hidróxido de sódio do licor. Efectivamente, à medida que aumenta a contribuição do NaOH para a alcalinidade efectiva (isto é, conforme diminui a concentração do Na_2S) o carácter não-linear esbate-se. No limiar hipotético oposto, quando só haveria a registar a contribuição do Na_2S , a referida relação apresenta-se indefinida no ponto correspondente a um índice de sulfureto de 100 %.

1.5.3. Conceitos complementares

É imprescindível, ainda, clarificar noções que — porque vinculadas à operação do digestor ou ao desempenho do processo — não couberam tematicamente nas duas secções imediatamente anteriores:

Carga alcalina: A *carga alcalina* global traduz a razão entre a massa de químicos (activos ou efectivos) existentes na totalidade da lixívia branca introduzida no digestor num determinado período e a massa total de aparas alimentadas ao sistema, no mesmo intervalo de tempo, expressa em base absolutamente seca. A massa de químicos contida no licor branco pode exprimir-se recorrendo à sua alcalinidade activa ($C_{A,b}$) ou, alternativamente, à efectiva ($C_{E,b}$). No presente trabalho, a carga alcalina expressa-se sempre com base no alcali activo. Assim, a sua definição é dada por

$$c_{\text{alc}} = \frac{C_{A,b} Q_b}{F_{a,AS}} \times 100\%, \quad (1.25)$$

onde c_{alc} denota a carga alcalina, $C_{A,b}$ a concentração em alcali activo da lixívia branca, Q_b o caudal volumétrico total de lixívia branca injectada no digestor e, finalmente, $F_{a,AS}$ o caudal mássico de aparas, em base absolutamente seca, que entra no digestor.

Razão líquido-madeira: Outra variável importante para o controlo da operação de cozimento é a *razão líquido-madeira*. Consiste, como o próprio nome indicia, no quociente entre as quantidades de líquido e de madeira presentes, a primeira das quais expressa sob uma forma volúmica (habitualmente em dm^3) e a última em termos mássicos. Matematicamente este conceito exprime-se por

$$\mathcal{R}_{\text{lm}} = 10^3 \frac{Q_{b,c4} + Q_{\text{nf}} + Q_{\text{vap}} + Q_{\text{h}}}{F_{a,AS}}. \quad (1.26)$$

Para o cálculo do líquido total contribuem as lixívias branca e negra fraca admitidas ao digestor, o vapor absorvido pelas aparas no processo de impregnação e a própria humidade que as aparas detinham antes deste processo.

Produção: A produção representa a quantidade de pasta produzida por unidade temporal. É uma grandeza tipicamente industrial perfeitamente equivalente ao caudal mássico de pasta à saída do digestor. A única diferença reside nas unidades que uma e outra utilizam. A produção expressa-se em “toneladas secas ao ar por hora” ($t_{\text{AR}} \text{h}^{-1}$), em detrimento da unidade adoptada para o

caudal mássico de fibra (kg min^{-1}). A base “seca ao ar”, AR, considera que a humidade é de 0,1, isto é, numa tonelada de pasta seca ao ar existem apenas 0.9 toneladas de fibra. Assim,

$$\mathcal{P} = \frac{F_{p,AS}}{0.9 \times 10^3} \times 60 \quad (1.27)$$

ou, equivalentemente,

$$\mathcal{P} = \frac{2}{30} F_{p,AS}. \quad (1.28)$$

Factor de diluição: Este é um conceito já inerente à lavagem a que a pasta é sujeita uma vez consumado o cozimento, com o objectivo de eliminar os compostos inorgânicos e, principalmente, orgânicos que estão entranhados na pasta à saída do digestor.

O *factor de diluição* na base do digestor é uma medida das quantidades de líquido de lavagem aí *efectivamente* introduzido, atendendo à produção. Esta grandeza contabiliza como quantidade efectiva de líquido de lavagem ao digestor somente o excesso do líquido realmente introduzido, isto é, descontando ao total o líquido que abandona o digestor juntamente com a pasta. Isto é,

$$\mathcal{F}_{\text{dil}} = \frac{Q_{\text{lav}}^* - Q_{\text{lp}}^*}{\mathcal{P}}, \quad (1.29)$$

onde Q_{lav}^* e Q_{lp}^* simbolizam os caudais volumétricos de lavagem e de líquido arrastado pela pasta na descarga, respectivamente, expressos em $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Expressando os caudais de líquidos nas unidades usadas neste trabalho ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$), tem-se equivalentemente que

$$\mathcal{F}_{\text{dil}} = 60 \frac{Q_{\text{lav}} - Q_{\text{lp}}}{\mathcal{P}}. \quad (1.30)$$

Consistência: A pasta, à saída do digestor, está imbuída de líquido, cuja quantidade, relativamente à quantidade de fibra, determina a *consistência* da suspensão. Simbolicamente, e em termos percentuais, tem-se

$$\mathcal{C} = \frac{F_{p,AS}}{F_{p,AS} + F_{\text{lp}}} \times 100\%. \quad (1.31)$$

Na Equação (1.31), o caudal mássico de pasta absolutamente seca, $F_{p,AS}$ é confrontado com o caudal mássico total da descarga (isto é, sólido e líquido simultaneamente).

Rendimento: O *rendimento* é uma medida do desempenho do cozimento, não em termos de qualidade da pasta mas, e somente, em termos de quantidade obtida a partir de determinada porção de madeira. Relaciona directamente a massa de pasta produzida com a massa de matéria-prima processada num determinado intervalo de tempo, de acordo com

$$\eta = \frac{F_{p,AS}}{F_{a,AS}}, \quad (1.32)$$

onde $F_{a,AS}$ denota o caudal mássico de aparas, em base absolutamente seca, alimentado ao digestor. Generalizando para qualquer ponto intermédio do cozimento, tem-se

$$\eta = \frac{F_s}{F_{a,AS}}, \quad (1.33)$$

com F_s a representar o caudal mássico da fase sólida ainda presente (portanto em base absolutamente seca).

Índice kappa: O *índice kappa* é uma medida da lenhina residual contida na pasta. Razões de ordem prática estão na base do uso lato do índice kappa, em prejuízo do método de determinação directa da lenhina. De facto, a comodidade do método experimental associado àquele índice e a morosidade inerente à determinação convencional da lenhina levaram ao uso generalizado do primeiro para o estabelecimento da fracção de lenhina na pasta.

Verifica-se, em geral, uma proporcionalidade directa entre o índice kappa e a fracção mássica de lenhina na pasta, sujeita, contudo, à influência das características específicas de cada madeira e, até, ao tipo de cozimento levado a cabo. [Carvalho \(1999\)](#) determinou experimentalmente, para o *Eucalyptus globulus* português, uma relação linear entre a fracção mássica de lenhina total na pasta (base de pasta absolutamente seca), y_L^* , e o correspondente índice kappa, κ :

$$y_L^* \times 100 = 0,187 \kappa + 0,75, \quad (1.34)$$

cujo coeficiente de correlação é de 0,9900. Os índices kappa experimentais que estão na origem da Equação (1.34) situam-se entre 7 e 70, gama consideravelmente larga. Explicitando, na Equação (1.34), o índice kappa, obtém-se

$$\kappa = 534,76 y_L^* + 4,0107, \quad (1.35)$$

que constitui a expressão empírica usada no presente trabalho.

1.5.4. As reacções

Não se tenciona, neste trabalho, discutir os pormenores de assunto tão vasto e que tem sido mote de inumeráveis estudos quer findos quer ainda em curso. Pretende-se, somente, estabelecer as bases de alguns pressupostos, adiante usados na criação dos modelos dos digestores. Assim, opta-se por uma descrição assumidamente simplista, mas útil no espaço contextual desta tese. Não obstante, o leitor pode aprofundar a matéria num dos muitos trabalhos onde foi considerada em maior detalhe (por exemplo, [Hortal e Pastor \(1992\)](#), [Kocurek *et al.* \(1989\)](#), [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#), [Carvalho \(1999\)](#)).

Como foi referido na página 18, as maiores concentrações de lenhina (70–80 %, segundo [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#)) verificam-se na lamela média. Porém, em virtude desta ser significativamente fina comparativamente à segunda camada da parede celular, é esta última que abriga a maior parte desta macromolécula na madeira.

Para a reacção de deslenhificação ocorrer é necessário que o licor contendo os reagentes inorgânicos atinja a lenhina, nas suas diferentes localizações. Parece natural que o licor, avançando pelos poros e cavidades inicialmente disponíveis na madeira, alcance em primeiro lugar a lenhina existente na parede celular e só depois aquela que maioritariamente constitui a lamela média. Tudo leva a crer que o licor, vindo do lúmen, só chegue à lamela média após travessia da parede celular porosa. Assim, a lenhina residente na parede celular dissolve-se provavelmente antes da que faz parte da lamela média. De facto, verifica-se que as aparas não se desfazem ao longo do cozimento industrial. Mantêm a sua forma individualizada mesmo para níveis de deslenhificação elevados. Tal facto corrobora a explicação avançada de ser a lenhina da lamela média — que une as fibras — a última a dissolver-se.

As reacções da lenhina durante o cozimento alcalino são complexas, razão pela qual não são ainda totalmente conhecidas. As dúvidas em redor da estereoquímica da própria molécula condicionam também o conhecimento sobre a sua reactividade. Actualmente aceita-se ser a deslenhificação um conjunto de reacções de degradação da macromolécula, quer por fraccionamento quer por formação de grupos que lhe conferem maior afinidade com o meio alcalino e, portanto, promovem a sua dissolução. Em simultâneo à degradação da lenhina ocorre a libertação de grupos acídicos responsáveis pelo “consumo” de alcali uma vez que este reage com os referidos grupos neutralizando-os ([Kocurek *et al.* em 1989](#)).

De forma simples pode dizer-se que deslenhificar consiste em desarreigar, aos poucos, a macromolécula de lenhina da matriz sólida da madeira, dissolvendo-a no licor de cozimento com consumo de alcali.

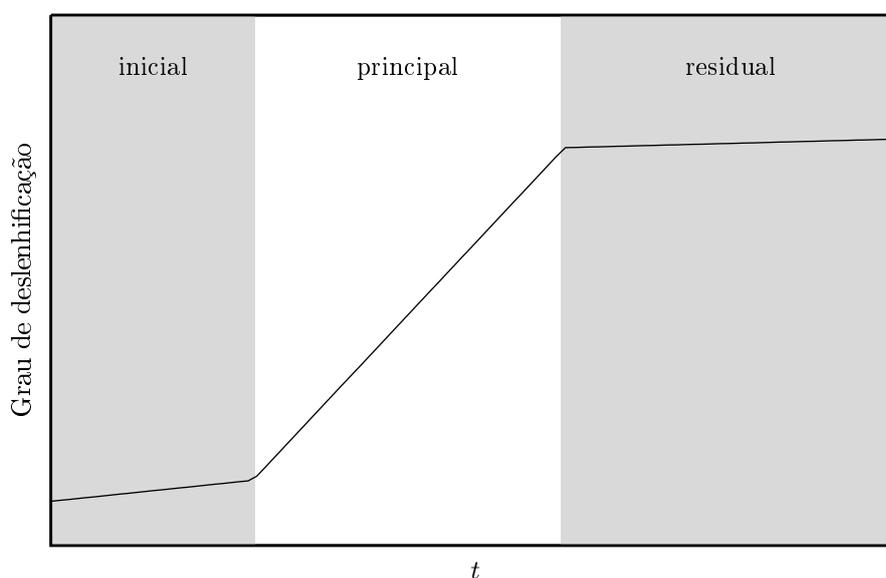


FIGURA 1.9.: Representação esquemática da evolução do grau de deslenhificação no cozimento kraft.

Outro aspecto a destacar na deslenhificação ao longo do processo *kraft* é a existência de três etapas suficientemente bem demarcadas, como se esquematiza na Figura 1.9. Atendendo a este fenómeno, a deslenhificação pode dividir-se em três fases distintas: inicial, principal e residual. À medida que a temperatura aumenta, a deslenhificação avança, primeiro a uma taxa relativamente modesta (fase inicial), tornando-se, subitamente, muito rápida (fase principal). [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#) referem que apenas 20–25 % da lenhina total é dissolvida na fase inicial, enquanto se dissolvem 70–80 % na fase principal. A fase principal prossegue até restarem quantidades mínimas de lenhina (cerca de 10 %, segundo [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#)), decrescendo depois consideravelmente a taxa de deslenhificação (fase residual).

O pH desempenha um papel assaz importante na deslenhificação. Julga-se que descendo o pH a valores inferiores a 12 ocorrerá recondensação da lenhina ([Gomes et al. em 2003](#)). O alcali não deve, assim, ser demasiado baixo no final do cozimento, por forma a evitar-se essa recondensação. Ao alcali presente, findo o cozimento, dá-se geralmente o nome de *alcali residual*.

Faça-se, ainda, uma breve menção ao papel desempenhado pelo ião hidrogenossulfureto no cozimento. Embora a deslenhificação possa ocorrer na sua ausência (isto é, usando-se uma solução de apenas hidróxido de sódio), os inumeráveis estudos que o assunto tem merecido conjuntamente com a já longa experiência industrial

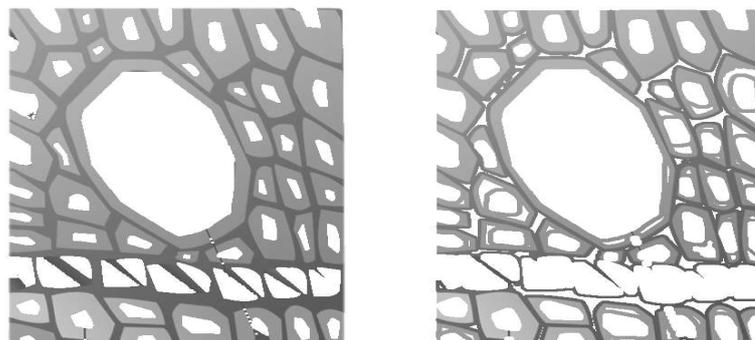
no processo *kraft* apontam no sentido de lhe atribuir uma acção benéfica no cozimento. [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#) defendem para o hidrogenossulfureto uma acção duplamente positiva: aceleração das reacções da fase principal e melhoramento da penetração da madeira pelo licor ao mesmo tempo que protege a celulose de degradação e evita a recondensação da lenhina. Esta ideia é parcialmente rebatida por [Kocurek et al. \(1989\)](#), que advogam não ter o hidrogenossulfureto qualquer acção protectora dos hidratos de carbono, restringindo-se o seu efeito favorável à aceleração da deslenhificação. É, contudo, unânime o reconhecimento do papel global positivo deste ião na deslenhificação.

A remoção dos últimos vestígios de lenhina é, ainda que na presença benéfica do hidrogenossulfureto, extremamente difícil. Estudos referidos por [Kocurek et al. \(1989\)](#) revelaram ser necessário dissolver a quase totalidade dos hidratos de carbono antes de se atingir deslenhificação completa. Independentemente das causas que poderão estar na origem de tal facto, torna-se forçosa, a nível industrial, a paragem do cozimento antes dessa fase final em que praticamente não há deslenhificação e se assiste à degradação desnecessária dos hidratos de carbono. É, assim, habitual existir uma pequena quantidade de lenhina que permanece após o cozimento e que se designa por *lenhina residual*.

Infelizmente, os hidratos de carbono não saem ilesos do cozimento. Os reagentes inorgânicos atacam quimicamente não só a lenhina como também, em menor grau, a celulose e as hemiceluloses. A degradação dos hidratos de carbono comporta várias formas: a perda sequencial de unidades de açúcar nos extremos das cadeias poliméricas; a quebra aleatória da cadeia; a remoção de alguns grupos específicos e a alteração química (através de reacções de saponificação) de outros ([Kocurek et al. em 1989](#)). Obviamente, neste ataque “consume-se” alcali na neutralização dos grupos acídicos formados. Usando novamente uma linguagem simplificada, poder-se-á dizer que a degradação dos hidratos de carbono consiste na passagem sucessiva de fragmentos destas macromoléculas da matriz sólida para o seio da solução alcalina, onde se dissolvem, “consumindo-se” alcali para o efeito.

Ao contrário do que acontece com a lenhina, as maiores taxas de degradação dos hidratos de carbono não se verificam na fase principal. Tudo indica que a maior degradação das hemiceluloses é simultânea à fase inicial da deslenhificação. Por sua vez, a celulose parece sofrer maior degradação na fase residual.

Os chamados extractáveis desaparecem rapidamente da matriz sólida das aparas, quer por volatilização quer por saponificação e subsequente dissolução no licor. Em princípio, escassos minutos de cozimento são suficientes para a sua eliminação com-



(a) Antes do cozimento. Inspirada na Figura 1.3(b).

(b) Num instante já avançado de cozimento.

FIGURA 1.10.: *Degradação da matriz sólida durante o cozimento.*

pleta.

Como resultado da totalidade das reacções químicas sofridas, a matriz sólida vai, sucessivamente, deixando de existir, dando lugar a uma estrutura cada vez mais porosa, como a Figura 1.10 claramente ilustra. Na Figura 1.10(a) representa-se esquematicamente um corte transversal no início do cozimento, enquanto a Figura 1.10(b) dá uma ideia do mesmo corte num momento posterior do processo de cozimento.

1.5.5. Os digestores

Os reactores onde se processa o cozimento — *digestores* — podem operar de forma contínua ou descontínua.

Os digestores descontínuos foram os primeiros a surgir. Foram, também, os únicos a ser usados na produção de pasta *kraft* até meados do século XX. O seu princípio de funcionamento assenta num conjunto de operações cíclico. Num cozimento descontínuo convencional, o digestor é inicialmente carregado com as aparas e o licor. O seu conteúdo é depois sujeito a aquecimento (por injeção directa de vapor ou através de aquecimento exterior do licor recirculado) até se atingir uma temperatura adequada ao cozimento. Após reacção, o digestor é descarregado para um tanque de descarga e o ciclo reinicia-se.

As tentativas de melhoramento do desempenho energético destes digestores ressurgiram com sucesso nos anos 80, após um interregno de 30 anos. A ideia base das beneficiações propostas é o aproveitamento da energia contida no licor negro quente de determinado cozimento, recolhido por deslocamento, em cozimentos subsequentes (Gullichsen e Fogelholm em 2000). Apareceu, assim, o chamado cozimento RDH™

(Rapid Displacement Heating™) e, já no final daquela década, o conceito SuperBatch™. Outro tipo de cozimento descontínuo, que assenta também as suas fundações no deslocamento do licor e ainda actualmente em uso, é o Enerbatch™.

A despeito destes aperfeiçoamentos, os digestores contínuos superaram, globalmente, os descontínuos (*vide* página 9). O período de esterilidade em termos de avanços dos digestores descontínuos acima referido foi precisamente a época de expansão e afirmação dos reactores contínuos. Ao projecto inicial de um digestor simples a operar em contínuo, foram-se somando contribuições diversas que o transformaram na unidade de onde, nos dias de hoje, provém a esmagadora maioria da pasta *kraft* produzida mundialmente.

Uma das alterações mais marcantes foi a introdução de uma zona em contracorrente no interior do digestor, destinada à lavagem da pasta (ainda sob a forma de aparas) a alta temperatura — Hi-Heat™. Há sensivelmente 20 anos, o MCC™ (Modified Continuous Cooking™) arriscava os primeiros passos, ensaiados numa fábrica finlandesa⁸. Os progressos tecnológicos não pararam por aqui. Há, ainda, a registar grandes desenvolvimentos que levaram à implementação de processos como o EMCC™ (Extended Modified Continuous Cooking™), ITC™ (IsoThermal Cooking™), BLI™ (Black Liquor Impregnation™), Lo-Solids™, a pré-impregnação Diamondback™ e o sistema de alimentação Lo-Level™. Em particular, o cozimento Lo-Solids™ tem sido apresentado com especial destaque (Gullichsen e Fogelholm em 2000, Marcoccia *et al.* em 1996, Volk e Young em 1997, Sammartino em 1996, Kamyrr em 1995). Na perspectiva de Gullichsen e Fogelholm (2000), todos os desenvolvimentos operados nos digestores contínuos perseguem dois grandes objectivos comuns: aumentar a sua capacidade produtiva e melhorar a qualidade da pasta.

Uma das adaptações do cozimento convencional é o ITC™ anteriormente referido. Este tipo de cozimento aposta em condições menos agressivas mas vigentes em intervalos de tempo mais alargados. A temperatura é mantida suficientemente alta ao longo de todo o reactor e, simultaneamente, adiciona-se licor branco próximo da sua base, por forma a permitir que a reacção química se estenda à quase totalidade do digestor. Este ganho de tempo reaccional permite condições mais suaves de cozimento para atingir o mesmo grau de deslenhificação. Por sua vez, estas condições mais brandas supostamente permitem aumentar a qualidade da pasta e o rendimento da operação.

Os digestores contínuos podem ser de pressão hidráulica ou de fase combinada líquido-vapor e cada um destes pode ainda apresentar-se em vaso único ou duplo.

⁸Curiosamente, é uma marca registada de uma companhia norte-americana.

TABELA 1.5.: *Digestores contínuos instalados entre 1955 e 1997 (Gullichsen e Fogelholm em 2000).*

Tipo	Número
Hidráulico de vaso simples	234
Hidráulico de vaso duplo	32
De fase vapor de vaso simples	34
De fase vapor de vaso duplo	34
Cozimento de serrim	17
TOTAL	351

Têm-se, assim, quatro tipos de digestores contínuos, cuja representação mundial está indicada na Tabela 1.5.

Nos dois primeiros todo o seu volume interno é preenchido por líquido e, obviamente, aparas. Os de fase vapor, de constituição mecânica idêntica ao hidráulico, apresentam ligeiras diferenças ao nível do separador de topo, que permitem a existência de uma fase gasosa no topo do reactor (Ribeiro em 1996).

§

Este Capítulo 1 começa por descrever sucintamente a estrutura da dissertação e apresenta, de seguida, os factores mobilizadores para o presente trabalho enquadrados na realidade económica actual. Com base numa breve perspectiva histórica descreve-se o processo *kraft*. Esclarecem-se os conceitos elementares intimamente relacionados com o processo em estudo. Finalmente, apresentam-se as reacções de cozimento e introduzem-se os digestores e a sua evolução tecnológica.

2. Estado do conhecimento

A importância económica do sector aliada à diversidade e complexidade das suas operações têm estimulado fortemente a investigação na área da pasta e do papel. As últimas décadas foram férteis em publicações científicas que, de alguma forma, retratam os passos dados no sentido de aumentar o conhecimento sobre os diversos processos envolvidos. Neste universo tão vasto, o cozimento da madeira tem merecido a atenção de numerosos investigadores, mercê do seu papel essencial no todo do processo produtivo.

Este Capítulo visa dar uma ideia dos progressos conseguidos no que respeita ao tema particular da presente dissertação: modelização de digestores. Aborda, ainda, os avanços alcançados nos temas complementares do estabelecimento de leis cinéticas (em especial para a espécie *Eucalyptus globulus*) e das limitações difusionais a que se recorre na modelização de digestores.

Refira-se, contudo, que não se pretende fornecer aqui uma lista exaustiva dos trabalhos feitos, mas antes assinalar contribuições que permitam traçar o estado actual do conhecimento na área.

2.1. Modelos cinéticos

Para uma revisão deste tema pode o leitor consultar a recente tese de doutoramento de [Gustavsson \(2006\)](#) onde se cobre a evolução do assunto ao longo das últimas 5–6 décadas.

Já no início da segunda metade do século XX se tentavam estabelecer equações que quantificassem o cozimento da madeira. O tão conhecido e amplamente usado “factor-H” foi introduzido por [Vroom](#) em [1957](#). Esse esforço pioneiro consistiu em condensar numa única variável a informação correspondente à temperatura e ao tempo de cozimento, para digestores descontínuos. A nova grandeza assim construída facilita a escolha de valores para aquele par de variáveis operatórias, com vista a atingir determinada extensão de cozimento. Apesar de ainda persistirem esquemas de controlo baseados neste conceito, o factor-H não tem em consideração nem os

efeitos da carga alcalina nem os da composição da madeira.

Qualquer modelo cinético pretende prever a extensão das reacções a partir das circunstâncias em que a operação decorre. Com vista a atingir este objectivo há, contudo, duas abordagens possíveis. Na primeira recorre-se aos conhecimentos teóricos de cinética química enquanto na segunda se prescinde da justificação teórica a favor da qualidade do ajuste dos resultados experimentais. Ambas apresentam o seu conjunto de vantagens e desvantagens. Os modelos empíricos fornecem previsões de grande qualidade para as condições e limites em que foram derivados. Contudo, e como não possuem uma base teórica, carecem de generalidade. Não podem usar-se se alguma das condições em que foram derivados se alterar (nomeadamente as características da madeira). Também a extrapolação das equações origina, na maioria das vezes, resultados desprovidos de sentido. Estes entraves constituem uma importante limitação à aplicação dos modelos empíricos. Ao invés, os modelos teóricos são mais gerais e flexíveis. Mas, como são mais complexos, a sua derivação é mais laboriosa. Outra desvantagem dos modelos teóricos prende-se com a dificuldade em estimar os seus parâmetros com um grau de confiança aceitável. Finalmente, requerem maior poder computacional aquando da sua aplicação.

Os modelos empíricos relacionam explicitamente variáveis como rendimento, índice kappa e viscosidade com variáveis em que é possível actuar de um ponto de vista de controlo do processo (por exemplo, carga alcalina, factor-H, razão líquido-madeira e índice de sulfidez). Na década de 70, Hatton propôs equações logarítmicas para correlacionar o rendimento e o índice kappa com o factor-H e com a carga alcalina efectiva para um grande número de espécies vegetais (Hatton em 1973, Hatton e Keays em 1973, Hatton em 1978a,b). Porém, estas equações não prevêm o efeito de alterações na sulfidez ou na razão líquido-madeira e a qualidade da previsão para folhosas fica francamente aquém do desejável. A dependência do índice kappa relativamente à razão líquido-madeira, assim como à razão alcali-madeira e ao factor-H, foi contabilizada por Lin e Jane (1978) para uma grande variedade de folhosas que crescem em Taiwan e na Costa do Marfim. Em 1981, Tasman propôs uma equação logarítmica que contabiliza o efeito da sulfidez para além dos efeitos da carga alcalina e do factor-H no rendimento do processo. Mašura (1993) propõe também uma relação logarítmica entre o índice kappa e o factor-H e a alcalinidade efectiva. Existem, ainda, os modelos empíricos baseados em superfícies de resposta. Nos testes experimentais variam-se sistematicamente as variáveis independentes de acordo com um plano pré-estabelecido e medem-se as correspondentes variáveis dependentes (por exemplo, o rendimento, a viscosidade, o índice kappa, etc.). Obtêm-se então, por

regressão, os coeficientes de um polinómio que ajuste bem os resultados experimentais, complementando-se o trabalho através de testes de significância estatística para apurar dos termos mais significativos. Esta metodologia foi aplicada, entre muitos outros, por [Hinrichs \(1967\)](#). Resultados mais recentes são os de [Carvalho \(1999\)](#) que a aplicou ao *Eucalyptus globulus*.

Um dos primeiros modelos cinéticos com fundamento teórico para a deslenhificação foi desenvolvido por [Kerr \(1970\)](#) e actualizado posteriormente ([Kerr e Uprichard em 1976](#)). [Edwards e Norberg \(1973\)](#) propuseram um modelo baseado igualmente numa cinética simples de primeira ordem. A este tipo de modelos atribui-se habitualmente a designação de *semi-empíricos*.

Porém, a lenhina não se comporta como um composto químico único, em virtude da sua elevada complexidade estrutural. [Wilder e Daleski \(1965\)](#) notaram que, a temperaturas elevadas, a taxa de deslenhificação inicial é intensa para decrescer logo a seguir. [Olm e Tistad \(1979\)](#) estudaram também a fase inicial da deslenhificação, propondo equações cinéticas de primeira ordem em relação à lenhina. Estes investigadores defenderam que a taxa de deslenhificação no estágio inicial é independente da concentração dos iões hidróxido e hidrogenossulfureto. [Rekunen et al. \(1980\)](#) debruçaram-se sobre o efeito de diversas variáveis na deslenhificação e concederam especial atenção àquelas que afectam o ponto de transição entre as fases inicial e principal. [Kondo e Sarkanen \(1984\)](#) sugeriram que se subdividisse ainda a fase inicial da deslenhificação em dois períodos cineticamente distinguíveis e defenderam um procedimento análogo no que concerne à degradação de hemiceluloses. A fase principal da deslenhificação para o pinho foi objecto de estudo de [LéMon e Teder \(1973\)](#) e a fase residual mereceu, já em 1966, a atenção de [Kleinert](#). A fase residual exhibe taxas de deslenhificação significativamente inferiores às da fase principal, apesar de ambas serem de primeira ordem relativamente à lenhina não dissolvida.

[Smith e Williams \(1974\)](#) apresentaram um dos primeiros modelos completos da cinética do cozimento *kraft*, que viria a dar origem ao chamado *modelo de Purdue*. Dele derivam inúmeros trabalhos, mantendo-se uma referência no universo dos modelos cinéticos actualmente aceites. O modelo foi desenvolvido para resinosas e pressupõe que a madeira é constituída por cinco espécies orgânicas (lenhina de alta e de baixa reactividade, celulose, galactoglucomanana e arabinosilana). Considera, ainda, a concentração dos iões hidróxido e hidrogenossulfureto. Posteriormente, foi melhorado por [Christensen et al. \(1982\)](#) e [Christensen e Williams \(1983\)](#) com a introdução de compostos não-reactivos, o que aumenta a flexibilidade das equações propostas.

Outro modelo que viria a conquistar um lugar de destaque foi o proposto por

Gustafson *et al.* (1983) para resinosas, pese embora não ter sido uma ideia original¹. Ficou conhecido como *modelo das três fases* e caracteriza-se por dividir as reacções do cozimento em três etapas distintas com base na alteração de selectividade ao longo do processo. Esta abordagem mais elaborada contrasta com o facto de considerar a madeira como sendo constituída apenas por lenhina e hidratos de carbono. Como materiais inorgânicos activos considera os iões hidróxido e sulfureto e pressupõe que a concentração deste último não se altera ao longo do cozimento. Com base em dados experimentais publicados por diversos autores para madeiras resinosas, sugeriu equações para a evolução das duas espécies orgânicas em cada uma das etapas e indicou um critério para mudança de etapa com base na fracção mássica de lenhina remanescente na matriz sólida. Vale a pena referir que este modelo: (i) calcula a taxa de degradação de hidratos de carbono com base na taxa de deslenhificação; (ii) considera, na etapa inicial, a taxa de deslenhificação como sendo independente tanto da fracção mássica de lenhina no sólido como da concentração do licor em alcali; (iii) tem uma equação para descrever o consumo de alcali desprovida de significado físico exibindo coeficientes negativos a afectar o termo que contabiliza os gastos de alcali com a deslenhificação, isto é, ao deslenhificar produz-se-ia alcali. Este modelo foi posteriormente melhorado por Pu (1991) repartindo a matéria orgânica em lenhina, celulose e hemicelulose e rectificando as equações nomeadamente no que concerne aos três aspectos negativos ora mencionados.

O modelo cinético do tipo “três fases” desenvolvido por Burazin (1986) e posteriormente acrescentado por Burazin e McDonough (1988) para o cozimento *kraft*-antraquinona de resinosas foi o ponto de partida para o trabalho de Giudici e Park (1996). Recorrendo a dados experimentais disponíveis na literatura para a espécie *Eucalyptus saligna*, propuseram equações adequadas a esta folhosa para as etapas inicial e principal. Em 1997, Santos *et al.* propuseram um modelo do mesmo tipo para o *Eucalyptus globulus*, também apenas para as fases inicial e principal. Consideraram dois materiais orgânicos: lenhina e hidratos de carbono. Obtiveram resultados experimentais para duas razões líquido-madeira: 50 L kg⁻¹ (com vista a manter a concentração de produtos químicos constante ao longo da operação) e 5 L kg⁻¹ (valor bem mais próximo do que se verifica nos digestores industriais). Referem um decréscimo significativo de ião hidrogenossulfureto com o avanço da deslenhificação quando a razão líquido-madeira é baixa. Esta constatação levou-os a proporem uma equação para prever a variação de ião hidrogenossulfureto em função da taxa de deslenhificação. A influência da razão líquido-madeira na cinética do cozimento ao sulfato

¹Os próprios autores a remetem para outros trabalhos, entre os quais alguns já aqui citados.

constituiu, precisamente, o objecto de estudo de um trabalho recente (Gustavsson em 2007), onde se indicia que a razão líquido-madeira elevada habitual em ensaios laboratoriais pode desvirtuar o conhecimento cinético daí proveniente. Nóbrega e Castro (1997) efectuaram um estudo preliminar da cinética das reacções de cozimento com *Eucalyptus globulus* português e, apesar de reconhecerem a necessidade de um programa experimental mais elaborado para colmatar algumas dificuldades encontradas, disponibilizam um conjunto de equações na forma de modelo de três fases. Gilarranz *et al.* (2002) aumentou o modelo previamente proposto por Santos *et al.* (1997) apresentando equações para quantificar a deslenhificação e o consumo de alcali na fase residual.

Seguindo o modelo de Purdue, Mirams e Nguyen (1996) desenvolveram um modelo para o cozimento *kraft* do *Eucalyptus globulus*. Considera lenhina, celulose e hemicelulose de alta e de baixa reactividades, o que perfaz seis compostos orgânicos distintos. Sixta e Rutkowska (2007a,c) sugerem um modelo cinético para a deslenhificação e degradação dos hidratos de carbono de *Eucalyptus globulus* baseados na mesma filosofia. Sugerem, além disso, constantes cinéticas para cisões de cadeias, o que pode vir a ser interessante do ponto de vista da previsão da viscosidade ao longo do processo. Agarwal também se dedicou a este aspecto (Agarwal em 1993, Agarwal e Gustafson em 1997).

O modelo das três fases descreve a cinética do cozimento com um menor número de compostos orgânicos. Contudo, recorre ao subterfúgio de considerar que determinada espécie química altera de súbito a forma como reage quimicamente, ou seja, há alteração repentina da equação cinética. O modelo de Purdue, por seu lado, quantifica a evolução do cozimento pressupondo a existência de espécies orgânicas de reactividade muito diferente. Admite que o material que se contabiliza experimentalmente como lenhina, por exemplo, é o conjunto de duas espécies orgânicas uma das quais é muito reactiva e a outra pouco. Embora diferentes, ambas as abordagens são válidas, embora a última tenha, talvez, interpretação física mais fácil. Todavia, não existem apenas estes dois tipos de modelos. Uma das abordagens alternativas mais recentes, desenvolvida por Nguyen e Dang (2006), associa uma natureza fractal ao cozimento *kraft* e particulariza uma expressão para a espécie *Eucalyptus nitens*.

Outra contribuição para a modelização da cinética do cozimento é devida a Krishnagopalan e co-investigadores (Vanchinathan e Krishnagopalan em 1997, Varma *et al.* em 1997, Saucedo e Krishnagopalan em 1999, Meghanathan *et al.* em 2000), recorrendo à análise em linha do licor de cozimentos laboratoriais, nomeadamente a técnicas de infravermelho próximo, absorvância de ultravioleta e cromatografia iónica.

Usando uma técnica de cozimento a composição constante, Ragnar G. Sjö Dahl (2006) discriminou os efeitos que os componentes da madeira dissolvidos no licor têm nas diferentes reacções do cozimento *kraft* de resinosas e de folhosas (*Eucalyptus urograndis*). De acordo com os seus resultados experimentais, a taxa de deslenhificação é significativamente afectada pela presença de sólidos dissolvidos no licor, aumentando na fase principal e diminuindo na fase residual. Outro resultado de não somenos importância é ter verificado um aumento do ponto de desfibrção do *Eucalyptus urograndis* na presença de sólidos dissolvidos.

Nos últimos anos, a cinética do cozimento *kraft* do *Eucalyptus globulus* tem sido complementada com estudos sobre a formação e degradação dos ácidos hexenurónicos (Daniel *et al.* em 2003, Simão *et al.* em 2005a,b, Sixta e Rutkowska em 2007b). Os ácidos hexenurónicos contribuem para o índice kappa (Li e Gellerstedt em 1998) funcionando, juntamente com outros compostos, como “falsa lenhina” na pasta. O interesse no estudo destes compostos advém da sua função na estabilidade da brancura do papel. Sevastyanova (2005) mostrou que influenciam mais a reversão da brancura da pasta branqueada que a lenhina e outros compostos.

Convém agora lembrar que o valor de um modelo cinético não reside na sua capacidade de prever as variáveis de saída do cozimento. A sua função é antes, como afirmam Kocurek *et al.* (1989), proporcionar conhecimento sobre os mecanismos reaccionais do processo. Este conhecimento é apenas um dos ingredientes — se bem que importante — de um modelo a um nível superior. O que ainda falta para um modelo capaz de prever o andamento do processo é o conhecimento dos fenómenos de transferência de massa e de calor. São os fenómenos de transferência que estão na origem da heterogeneidade que caracteriza o cozimento.

2.2. Fenómenos de transporte e heterogeneidade

A madeira coze de uma forma heterogénea, fruto da diferente exposição da matriz sólida aos agentes activos consoante a sua localização na apar. Os fenómenos de transporte subjagam os fenómenos reaccionais impondo condições de reacção díspares à madeira e têm necessariamente que ser contabilizados para uma correcta descrição do processo.

A anisotropia da madeira no que se refere à difusão foi posta em evidência por vários autores, nomeadamente por Stone (1957) através de medidas experimentais da área capilar de secção recta efectiva (ECCSA²). A ECCSA é uma medida da

²Da terminologia anglo-saxónica, *Effective Capillary Cross-Sectional Area*.

difusividade na madeira. Recorrendo à folhosa faia, mostrou experimentalmente que a ECCSA segundo as direcções radial e tangencial aumenta significativamente com o pH. Pelo contrário, a ECCSA segundo a direcção longitudinal não depende do pH. A razão deste comportamento está no facto das fibras incharem para pH elevados. Os trabalhos de Stone permitiram concluir que, nas condições alcalinas do cozimento, a difusividade de determinada espécie química na madeira é sensivelmente a mesma nas três direcções.

Com base nos seus experimentos com abeto, uma resinosa, McKibbins (1960) indicou que os coeficientes de difusão do hidróxido de sódio segundo a direcção longitudinal são 2–3 vezes os coeficientes segundo a direcção transversal. Verificou ainda uma relação de dependência dos coeficientes de difusão relativamente à temperatura. Contudo, a sua análise restringiu-se a situações de lavagem da madeira. Com base neste trabalho, Neretnieks (1972) propôs a aproximação de considerar a apara como sendo uma esfera cuja razão entre a área superficial e o volume é igual à da apara. Esta ideia viria a ser aproveitada mais tarde por Agarwal (1993).

Gustafson *et al.* (1983) corrigiram a expressão da difusividade do alcali na madeira proposta por McKibbins (1960) no que respeita ao pH e ao conteúdo de lenhina servindo-se dos dados experimentais previamente publicados por Hartler (1962). A difusão na madeira a pH elevado mereceu também a atenção de Talton Jr e Cornell (1987). Usando uma técnica experimental semelhante à de McKibbins (1960), mediu os coeficientes de difusão do hidróxido em pinho a várias temperaturas e para diferentes extensões de cozimento. Propôs uma equação para prever o coeficiente de difusão a partir da temperatura (de acordo com uma dependência do tipo “equação de Arrhenius”) e do rendimento (dependência linear). Robertson e Lonngberg (1991) também analisaram os efeitos da concentração e da temperatura na difusão do hidróxido de sódio na direcção radial do abeto. Encontraram uma dependência linear relativamente ao primeiro e uma dependência do tipo “equação de Arrhenius” relativamente ao segundo.

Recorrendo novamente a dados disponíveis na literatura (Kondo e Sarkanen em 1984), Gustafson (1988) propôs uma equação para o coeficiente de difusão da lenhina na madeira em função da temperatura do tipo “equação de Arrhenius” para o estágio inicial da deslenhificação. Porém, esta expressão conduz a valores significativamente maiores do que os propostos por outros autores (2 a 4 ordens de grandeza maiores) para situações de lavagem da madeira e que Gustafson explica como sendo o resultado de a lenhina degradada em cada estágio ser diferente. Também Li *et al.* (1997) determinaram o coeficiente de difusão da lenhina em condições alcalinas. Recorre-

ram a uma montagem experimental que elimina alguns dos problemas experimentais das determinações anteriores, nomeadamente a resistência à transferência de massa externa e perturbações da fibra. Verificaram também que o coeficiente de difusão obtido com base nos seus resultados experimentais para uma geometria cilíndrica varre uma gama bastante larga, aumentando com o pH. No entanto, não disponibilizam nenhuma função analítica para quantificar as dependências apresentadas somente na forma gráfica. Este estudo de difusão na lavagem foi posteriormente estendido por [Jacobson e Nguyen \(1998\)](#) de modo que colmatasse a falha de ter sido feito com condições iniciais e fronteira não realistas em aplicações industriais.

Vários autores têm acoplado fenómenos de transferência à informação cinética, com vista a uma melhor descrição do cozimento. Por exemplo, os modelos propostos por [Gustafson *et al.* \(1983\)](#), [Agarwal \(1993\)](#), [Agarwal e Gustafson \(1997\)](#) incorporam simultaneamente uma descrição cinética sofisticada e o fenómeno da difusão. [Jiménez *et al.* \(1989\)](#) contemplam o fenómeno da penetração do licor que ocorre no início do processo. [Tyler e Edwards \(1982\)](#) desenvolveram um modelo matemático que, embora de forma bastante simplificada, incorpora deslenhificação e difusão do reagente inorgânico cáustico. O modelo foi aplicado a dados experimentais antes publicados, nomeadamente por [Akhtaruzzaman e Virkola \(1979c\)](#), para prever a quantidade de pasta final rejeitada por insuficiente cozimento.

[Akhtaruzzaman e Virkola](#) publicaram um conjunto extenso de artigos devotado ao estudo da influência das dimensões das aparas no cozimento *kraft* ([1979a](#), [1979b](#), [1979c](#), [1979d](#), [1980a](#), [1980b](#)). Apresentam modelos empíricos simples para prever o efeito da espessura da apara em variáveis como índice kappa, rendimento total e de pasta depurada, rejeitos da crivagem e consumo de alcali. [Tyler e Edwards \(1982\)](#) demonstraram que a tendência para produzir rejeitos é proporcional ao quadrado da espessura das aparas. Estes trabalhos experimentais atestam a elevada importância desta dimensão geométrica das aparas na produção de rejeitos ou, dito de outra forma, na maior ou menor heterogeneidade com que decorre a operação. [Li *et al.* \(2000\)](#) também se debruçaram sobre a não-uniformidade da degradação dos hidratos de carbono no cozimento *kraft* de pinho, tendo medido experimentalmente a viscosidade ao longo da espessura da apara e proposto um factor-G modificado para as correspondentes previsões.

[Gullichsen *et al.* \(1992\)](#) levaram a cabo um estudo experimental com o género *Pinus* sobre a não-uniformidade associada ao processo de cozimento *kraft*. Constataram experimentalmente que, nas condições em que foram conduzidas as experiências, o cozimento do *Pinus* se pode considerar uniforme para espessuras de apara até 2 mm.

Procederam a diversos cozimentos, cada um com aparas de certa espessura (diferente de cozimento para cozimento), e verificaram que um aumento da espessura das aparas aumenta a quantidade de rejeitos produzidos e diminui a viscosidade da pasta. Outro aspecto interessante do seu programa experimental foi o que designaram como cozimentos estratificados. Conceberam uma forma de cozer simultaneamente aparas de diferentes espessuras mas garantindo a separação da pasta proveniente de cada um desses subgrupos. O simples mas engenhoso sistema consistia em colocar as aparas num cesto, posteriormente mergulhado no licor de cozimento, em camadas separadas por uma rede metálica. Cada compartimento do cesto contém aparas de uma espessura única o que permite recolhê-las separadamente no final. Concluíram que o cozimento simultâneo de aparas de diferentes espessuras aumenta a heterogeneidade da pasta relativamente à situação em que as várias espessuras são cozidas separadamente. Finalmente, verificaram que as aparas industriais cozem, nas mesmas condições (laboratoriais ou industriais), com rendimentos menores e produzindo pasta de menor viscosidade do que as aparas produzidas em laboratório.

Agarwal (1993), Agarwal *et al.* (1994), Agarwal e Gustafson (1997) tentaram reproduzir os resultados experimentais de Gullichsen *et al.* (1992) através de um modelo mecanístico fortemente baseado no modelo antes proposto por Gustafson *et al.* (1983). Há, todavia, duas diferenças a assinalar: a primeira é o estratagemas de aproximar a apara a uma esfera (ideia recolhida de Neretnieks (1972) nos seus estudos de lavagem); a segunda é o facto de ter em conta a presença simultânea de aparas de diferentes dimensões para tentar reproduzir os resultados dos cozimentos estratificados de Gullichsen *et al.* (1992). Pese embora a artificialidade do pressuposto das aparas serem aproximadamente esféricas, o modelo melhora bastante as previsões de Gustafson *et al.* (1983) em especial para espessuras mais elevadas.

Engström e Hjort (1996) indicaram alguns parâmetros operacionais importantes responsáveis pela indesejável heterogeneidade do cozimento *kraft*. É importante garantir a uniformidade do cozimento não apenas no interior das aparas como também dentro do digestor. Num digestor contínuo, assume especial relevo a temperatura, o perfil de alcali e o tempo de cozimento. Os caudais das circulações devem ser suficientemente altos para permitirem uma distribuição uniforme de alcali e temperatura segundo a direcção radial do digestor. Outro procedimento aconselhável é crivar as aparas para eliminar as excessivamente espessas. Também o comprimento das aparas deve ser escolhido criteriosamente: aparas demasiado curtas tornarão a coluna de aparas mais compacta e será muito mais difícil fazer passar o licor pelo leito de aparas, favorecendo a heterogeneidade. A qualidade das aparas é determi-

nante e uma boa impregnação pode reduzir os efeitos nefastos de aparas de menor qualidade. Também Courchene (1998) defende que um melhor controlo da operação de corte e crivagem das aparas pode aumentar o rendimento por redução dos rejeitos produzidos.

Boyer e Rudie (1999) mediram o teor de lenhina entre fibras individuais no processo *kraft*. Analisaram igualmente a diversidade da deslenhificação para diferentes processos, nomeadamente o convencional e o Lo-Solids™. Usando aparas miniatura, Qiao e Gustafson (2006) mediram a distribuição de índice kappa da pasta. Nas condições experimentais usadas, a origem da heterogeneidade detectada estará, segundo os autores, exclusivamente na própria heterogeneidade da madeira à escala da fibra.

2.3. Modelização de digestores industriais

A indústria da pasta e do papel requer avultados investimentos em capital fixo. É, por isso, de toda a conveniência desenvolver estratégias operacionais sustentadas por mecanismos de controlo avançados, sensores inferenciais e metodologias de diagnóstico de falhas (Bhartiya *et al.* em 2003). Estas ferramentas, por sua vez, assentam na existência de um modelo do processo.

O digestor é a peça de equipamento fundamental numa fábrica de cozimento e é também especialmente exigente do ponto de vista de investimento de capital. Não admira, pois, que a modelização de digestores seja uma tarefa a que alguns investigadores se tenham devotado.

A modelização de digestores industriais teve o seu início com o esforço pioneiro de Johnsson (1970). Este trabalho viria a ser seguido por Smith e Williams (1974), que incluíram o modelo cinético de Purdue a que já se aludiu acima (Subcapítulo 2.1). O digestor foi aproximado por uma série de reactores contínuos perfeitamente agitados recebendo/fornecendo líquido do/ao exterior e contendo três fases (a madeira sólida, o líquido retido nos poros das aparas e o líquido envolvente das aparas). Este modelo viria a ser melhorado por diversos investigadores (Christensen *et al.* em 1982, Maras *et al.* em 1986, Stark *et al.* em 1987) nomeadamente na optimização de parâmetros cinéticos e na contabilização do fenómeno difusional.

Funkquist (1993, 1994b) derivou um modelo dinâmico do digestor contínuo como um conjunto de Equações às Derivadas Parciais (EDP), depois transformadas num conjunto de Equações às Derivadas Ordinárias (EDO) pelo método de colocação ortogonal. Contudo, o desempenho do modelo na previsão pretendida de temperatura e de índice kappa parece insuficiente para os objectivos de controlo do autor.

Härkönen (1987) usou pela primeira vez balanços de força para descrever os fluxos ao longo do digestor. Admitiu que não existem variações radiais de velocidade das aparas. O perfil de velocidade do líquido, por seu lado, é vista como sendo simétrica relativamente ao eixo central. Baseado na “equação de Ergun” sugeriu uma expressão para o cálculo da pressão ao longo do digestor em função da porosidade do leito. Por via experimental, propôs uma equação, adaptada ao cozimento de resinosas, para a compactação do leito em função do índice kappa e da pressão a que está sujeita a aparas. Contudo, negligencia os fenómenos cinéticos com o pressuposto simplista de considerar as aparas como possuindo apenas “partes solúveis” e “partes insolúveis”.

Ainda na linha de investigação do modelo de Purdue, Kayihan *et al.* (1996) apresentaram um modelo simplificado para *benchmarking* de um digestor de vaso duplo. Este modelo recorre ao modelo cinético melhorado de Christensen *et al.* (1982) e assume duas fases em equilíbrio térmico: aparas (não-porosas) e líquido envolvente. O conjunto de equações às derivadas parciais (EDP) é transformado num conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDO) por discretização espacial. Wisnewski *et al.* (1997a) refinaram o modelo de Purdue eliminando alguns pressupostos requeridos. Trabalharam também a adaptação do modelo de Purdue para aplicações de controlo (Wisnewski e Doyle III em 1996, Wisnewski *et al.* em 1997b, Wisnewski e Doyle III em 1998, 2001), assim como Amirthalingam e Lee (1997, 1999), Al-Awami *et al.* (1999), Padhiyar *et al.* (2006).

O modelo de Härkönen (1987) foi retomado por Michelsen e Foss (1994), Michelsen (1995), Michelsen e Foss (1996). O artigo de 1994 é uma publicação preliminar do trabalho apresentado posteriormente na dissertação (Michelsen em 1995). Propõem uma integração dos trabalhos prévios de Härkönen (1987) e Smith e Williams (1974). Descrevem o movimento no digestor como um fluxo de líquido através de um leito poroso, coexistindo nas aparas duas fases. O líquido livre é admitido incompressível — ao invés do leito de aparas — e varia ao longo da coordenada axial do digestor. A aplicação foi feita com madeira resinosa. No primeiro trabalho (Michelsen e Foss em 1994) não foram feitos balanços energéticos nem tão-pouco foram consideradas as recirculações através dos permutadores de calor. Na discretização usaram uma malha bastante larga (o espaçamento médio entre os pontos corresponde a sensivelmente 6 m de digestor). Na dissertação já foram incluídos balanços energéticos e as recirculações. Contudo, mantiveram-se simplificações grosseiras no modelo cinético, o que torna o modelo válido apenas para índices kappa compreendidos entre 50 e 150. Este trabalho, porém, contribuiu significativamente para a modelização de digestores através de uma descrição fenomenológica detalhada e complexa da hidrodinâmica do

sistema.

Aguiar e Filho (1998) apresentaram um modelo de um digestor Kamyr que se serve do modelo cinético proposto por Mirams e Nguyen (1996). Neste trabalho as espécies orgânicas são consideradas apenas na fase sólida. Considera, ainda, o alcali e o ião hidrogenossulfureto a sofrer difusão no interior das aparas, o que perfaz nove variáveis de estado.

Recentemente, surgiram trabalhos no seguimento do modelo de Michelsen (1995), que enfatizam a hidrodinâmica do digestor. Bhartiya *et al.* (2003) combinaram o modelo de Purdue estendido com o modelo hidrodinâmico de Michelsen (1995). O modelo resultante foi aplicado à operação estacionária do digestor, assim como a cenários de transição de madeira processada e de situações anormais de suspensão da coluna de aparas (Bhartiya e Doyle III em 2004). Pougatch *et al.* (2006) apresentaram a mais recente publicação sobre a hidráulica do digestor. A descrição é tridimensional e tem em conta as forças tangenciais no leito de aparas. O grau de detalhe vai ao ponto de contabilizar as forças de fricção existentes entre aparas vizinhas. Porém, recorrem, nesta etapa, à cinética simplificada usada por Michelsen (1995) planeando vir a mudá-la futuramente. Kayihan *et al.* (2005) modificou a abordagem para a fase sólida, subdividindo o leito de aparas em diversos leitos cujo tamanho depende da precisão numérica desejada. Desenvolveu, ainda, um procedimento numérico capaz de lidar com um número avultado de equações. As aparas podem ter uma determinada distribuição de tamanhos, tendo adoptado a estratégia de considerar as aparas como sendo esféricas — estratégia de Neretnieks (1972) também abraçada por Agarwal (1993). Pese embora estes trabalhos virem no seguimento do trabalho de Michelsen (1995), afigura-se conterem um problema conceptual no balanço energético que não surge na dissertação de Michelsen (1995).

Miyaniishi e Shimada (2001) ocuparam-se da modelização em estado estacionário de um digestor contínuo com cozimento Lo-Solids™, o que requer um modelo cinético mais sofisticado.

A par destes modelos determinísticos existem modelos do tipo “caixa negra” ou híbridos, geralmente confinados à descrição de um número substancialmente menor de variáveis de saída. A título de exemplo, pode indicar-se o trabalho de Dayal *et al.* (1994) que aplicaram redes neuronais *feedforward* e regressão pelo método dos mínimos quadrados³ com vista à previsão do índice kappa num digestor contínuo. Funkquist (1994b,a, 1995) complementou a descrição fenomenológica do processo com informação empírica proveniente de medições no processo ao efectuar a identificação

³PLS, acrónimo do termo anglo-saxónico *Partial Least Squares*.

do tipo “caixa cinzenta” do processo. No trabalho, acima referido, de [Aguiar e Filho \(1998\)](#), também se desenvolveu um modelo alternativo segundo redes neuronais. [Musavi et al. \(1999\)](#) desenvolveram um sistema neuro-difuso para prever o índice kappa da pasta produzida num digestor industrial. [Filho et al. \(2000\)](#) serviram-se de redes neuronais para prever o índice kappa da pasta produzida num digestor contínuo. Com o objectivo de controlar o nível de aparas no digestor, vários modelos do tipo “caixa negra” foram desenvolvidos com informação proveniente de digestores industriais. Em particular, podem assinalar-se os modelos para previsão do nível de aparas de [Belanger et al. \(1986\)](#), [Allison et al. \(1990, 1991\)](#).

§

O Capítulo 2 providencia informação sobre o chamado *estado da arte* na modelização do cozimento *kraft* em digestores industriais. Esta revisão bibliográfica estende-se aos temas acessórios de modelos cinéticos e de fenómenos de transporte.

3. Modelo heterogéneo interparticular do digestor contínuo

Este Capítulo ocupa-se da modelização de um digestor industrial contínuo para cozimento da madeira pelo processo *kraft*. Após uma descrição do sistema, apresentam-se os pressupostos admitidos na sua modelização. Identificam-se os fenómenos envolvidos, nomeadamente reaccionais e de transferência de massa, seleccionam-se as variáveis representativas do sistema e procede-se à sua modelização em estado transiente. Criam-se processos de cálculo dos parâmetros do modelo desenvolvido. As equações base do modelo transiente são simplificadas para estado estacionário e rearranjadas matematicamente, originando um sistema de equações algébricas e diferenciais ordinárias. Estabelecem-se condições iniciais e fronteira em consonância com as características do sistema em estudo. Expõe-se a estratégia numérica usada para a resolução do modelo proposto e ajustam-se os parâmetros cinéticos e difusionais. De seguida, valida-se este modelo recorrendo a situações industriais concretas. Usando o simulador criado, efectua-se, então, um estudo da resposta e da sensibilidade do sistema a diferentes condições operatórias. Em particular, faz-se uso da ferramenta desenvolvida para apurar do comportamento do digestor numa gama alargada de carga alcalina.

3.1. Descrição do sistema

A base do presente estudo materializa-se no digestor nº 2 da Fábrica de Pasta de Setúbal do GRUPO PORTUCEL-SOPORCEL (Figura 3.1).

Trata-se de um digestor contínuo hidráulico de vaso único, o que acresce importância ao presente estudo na medida em que este tipo de reactor representa cerca de 67% dos digestores existentes a nível mundial (ver página 41). Não obstante, todos os digestores apresentam uma estrutura básica comum permitindo que o presente

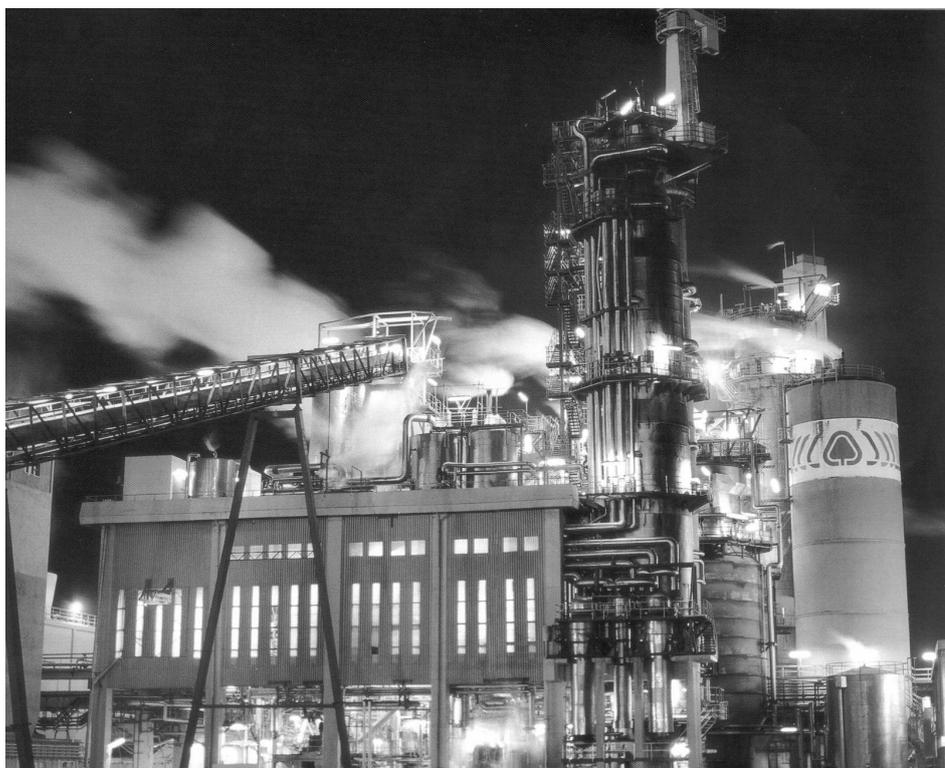


FIGURA 3.1.: Perspectiva parcial do digestor nº 2 do grupo Portucel-Soporcel, Setúbal. Cortesia de P. Barata.

trabalho possa adaptar-se a outro tipo de digestores contínuos, de fase vapor e de duplo vaso.

■ Envolvente fabril

Na página 12 forneceu-se uma indicação geral da localização do digestor numa fábrica de produção de pasta *kraft*. Essa descrição não contempla quaisquer detalhes no que respeita à envolvente mais próxima do digestor. Uma descrição mais específica é necessária para entender, e nalguns casos quantificar, as interações do sistema com o exterior. Em especial, a linha de alimentação de aparas ao digestor e o sistema de alimentações múltiplas da lixívia de cozimento são particularmente importantes.

A Figura 3.2 localiza as peças de equipamento de apoio à operação do digestor, na linha de alimentação de madeira, com interesse do ponto de vista da modelização. As aparas, provenientes do silo, passam através do *medidor de aparas* onde — como o próprio nome indica — se mede a quantidade de aparas alimentadas ao digestor em determinado lapso de tempo. De seguida, o *alimentador de baixa pressão* transfere as aparas da zona de pressão atmosférica para a zona de baixa pressão no *impregnador*

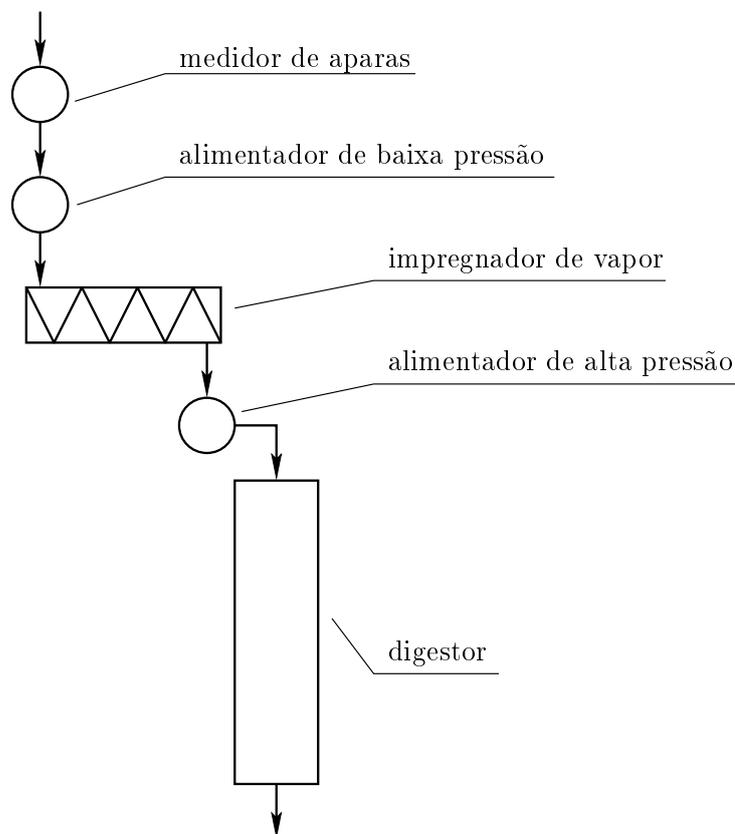


FIGURA 3.2.: Representação da linha de alimentação de aparas ao digestor.

de vapor¹, onde ficam expostas a vapor (ver página 10). As aparas impregnadas com vapor passam, então, para o *alimentador de alta pressão* que as desloca da zona de baixa pressão para a zona de alta pressão do digestor.

O medidor de aparas consiste num alimentador rotativo em estrela de sete bolsas (Ribeiro em 1996). Em cada revolução, o medidor debita um volume de aparas a granel pré-determinado (ver Tabela 3.1, na página 76). A velocidade de rotação do rotor e o seu volume característico determinam o consumo volumétrico de aparas, que afecta fortemente a taxa de produção da instalação de cozimento.

Na Figura 3.3 (criada com base em informação fabril e elementos constantes em Ribeiro (1996), Kamy (1995), Gullichsen e Fogelholm (2000)) transparece o ângulo desta peça de equipamento, tornando perceptível o seu modo de operação.

Nas condições de compactação verificadas no medidor, o leito de aparas da espécie *Eucalyptus globulus* tem uma massa volúmica absolutamente seca (isto é, sem a contribuição da água devida à humidade) média de aproximadamente 200 kg m^{-3} .

¹Também designado por *impregnador horizontal*.

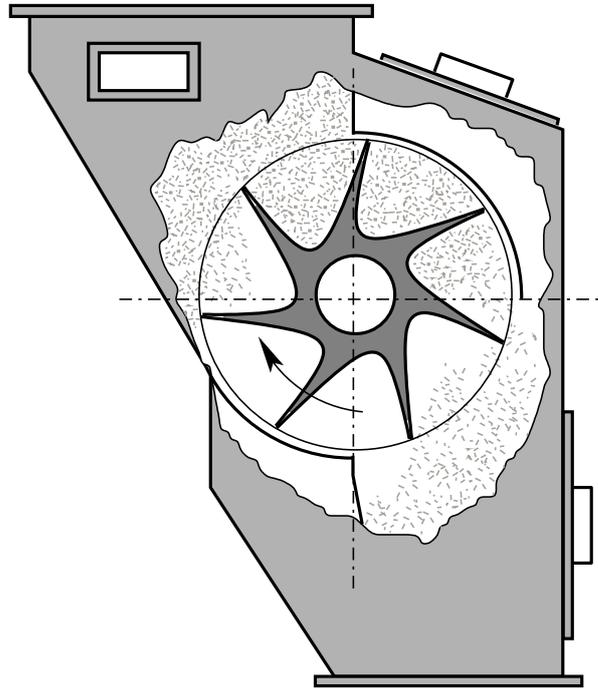


FIGURA 3.3.: Funcionamento do medidor de aparas.

Os alimentadores de baixa e de alta pressão bem como o impregnador de vapor não serão alvo de uma análise tão pormenorizada, que se revelaria supérflua na modelização apresentada adiante neste Capítulo. Pode, contudo, encontrar-se informação acessória a respeito da generalidade destes equipamentos em [Kamyr \(1995\)](#), [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#), [Kocurek *et al.* \(1989\)](#).

O alimentador de baixa pressão possui um rotor em estrela de cinco bolsas. Uma das extremidades, não pressurizada, encontra-se ligada ao medidor de aparas. A outra está associada ao impregnador de vapor, onde se verifica uma pressão da ordem de 100–130 kPa, de acordo com [Ribeiro \(1996\)](#), ou de 150 kPa, na opinião de [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#). A sua função primária é transferir as aparas entre as zonas de pressão atmosférica e de baixa pressão, selando esta última por forma a impedir fugas de vapor.

Por sua vez, o impregnador consiste num vaso cilíndrico em posição horizontal. É munido internamente de um “parafuso sem fim” que transporta as aparas até à saída da unidade num período relativamente curto (cerca de 120 s, segundo indica [Ribeiro \(1996\)](#)). Injecta-se vapor sob pressão na parte inferior do vaso e expelem-se os gases libertados na impregnação (ar, materiais não-condensáveis inicialmente alojados nas aparas e excesso de vapor) através da saída disposta na parte superior desta peça de

equipamento, na zona de descarga das aparas. O impregnador aumenta e uniformiza, assim, a humidade das aparas, elevando-lhes simultaneamente a temperatura a cerca de 120 °C (Ribeiro em 1996). Em paralelo, ainda mantém o equilíbrio correcto de pressão no sistema de alimentação, embora esta seja uma atribuição secundária.

As aparas abandonam o impregnador, descem ao longo da *conduta de aparas* e desembocam no alimentador de alta pressão. É na conduta de aparas que as aparas contactam pela primeira vez com a lixívia. O alimentador de alta pressão contém um rotor de forma afunilada com quatro bolsas helicoidais que o atravessam transversalmente, dispostas de forma a que o ângulo entre elas seja de 45°. Devido à rotação do alimentador, cada uma das bolsas está alternadamente sujeita a baixa pressão (enchimento) e alta pressão (esvaziamento). Quando uma bolsa fica posicionada para evacuação (isto é, quando fica ligada à linha de alta pressão), as aparas contidas no seu interior são irrigadas por lixívia sob pressão que as dirige para o topo do digestor.

Uma última advertência para o facto da linha de alimentação ao digestor ser algo mais complexa do que o aqui apresentado. Acredita-se, contudo, ter-se captado as suas principais características. Para informação mais detalhada pode o leitor consultar com proveito, por exemplo, Gullichsen e Fogelholm (2000), Kocurek *et al.* (1989), Kamyr (1995).

No que se refere à alimentação do reactor com os reagentes inorgânicos contidos na lixívia branca, sobressai o facto da entrada não ser única. Efectivamente, o fluxo de lixívia branca proveniente da parte de recuperação desdobra-se em cinco correntes que dão entrada em pontos distintos do digestor, especificados adiante (página 75).

■ O digestor

O digestor é um reactor complexo, tanto do ponto de vista mecânico como operacional. De facto, as suas características peculiares incluem um sistema de alimentação múltiplo — já mencionado —, simultaneidade de fluxos em co e contracorrente, multiplicidade de extracções de líquido e pontos de aquecimento externos intermédios.

A Figura 3.4 representa geometricamente o digestor em estudo.

O digestor é um “vaso” fechado de parede dupla com simetria radial, posicionado verticalmente.

No cume do digestor, o *separador de topo*, que consiste num “parafuso sem fim” confinado lateralmente por um crivo cilíndrico de ranhuras verticais, recebe a mistura de aparas e licor proveniente do alimentador de alta pressão. À medida que as aparas descem devido à rotação do parafuso, parte do licor que as acompanha é aspirado pela bomba que injecta licor no alimentador de alta pressão, fazendo com que o licor

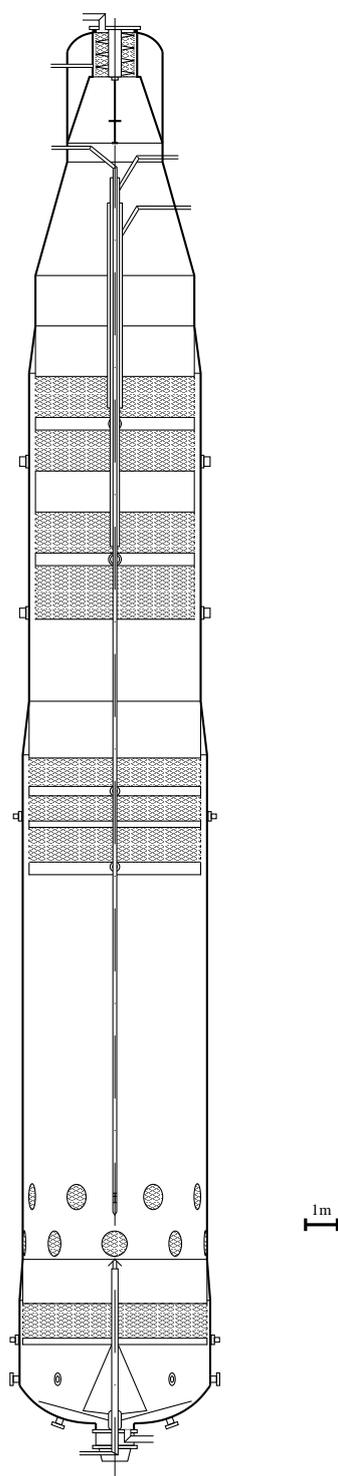


FIGURA 3.4.: *Representação geométrica, à escala, do digestor.*

cumpra um percurso fechado entre o topo do digestor e o alimentador — *circulação de topo*. Por seu lado, as aparas dão entrada no digestor e precipitam-se até atingirem a superfície do leito. Faça-se aqui um parêntese para referir que não é aplicável a este sistema o conceito de nível de líquido pois, tratando-se de um digestor hidráulico, está sempre hidraulicamente cheio. O mesmo não se verifica, contudo, com o leito de aparas, apresentando-se a superfície deste, em condições normais de operação, perfeitamente afastada do parafuso. Na base do “parafuso sem fim” existe uma barra de torção, equipada com espigões transversais, cuja função é detectar, por rotação, o nível da superfície do leito de aparas.

Abaixo do separador de topo, o diâmetro do digestor aumenta linearmente até atingir um valor muito próximo do seu máximo. Esta alteração gradual permite um ajuste mais efectivo das aparas ao vaso na zona inicial.

O reactor está equipado com vários sistemas de crivos, a forrar o interior da sua parede dupla, e com uma tubuladura central superior e uma inferior (ver Figura 3.4 e consultar [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#) para detalhes mecânicos, manutenção e problemas operacionais mais comuns dos crivos).

Refira-se, desde já, que a anteceder uma zona de crivos ocorre um ligeiro alargamento do vaso para os acomodar sem qualquer obstrução ao andamento descendente das aparas, como se depreende da Figura 3.4.

Os crivos permitem extrair do interior do digestor a lixívia de cozimento envolvente das aparas. Por sua vez, a tubuladura central — que consiste num conjunto de tubos concêntricos independentes e de diferentes comprimentos — possibilita a entrada de líquido no sistema, a diferentes cotas. Cada conjunto de crivos e correspondente tubo da tubuladura operam de forma concertada: a lixívia abandona o digestor através do crivo, por efeito da sucção exercida por uma bomba; no exterior do digestor, aquece-se a corrente líquida extraída num permutador de calor e adiciona-se-lhe licor branco para a concentrar em reagentes inorgânicos; finalmente, reintroduz-se esta corrente enriquecida e quente no digestor através do respectivo tubo da tubuladura central. A este circuito fechado do licor dá-se o nome de *circulação*.

O sistema em estudo apresenta cinco conjuntos distintos de crivos, localizados a diferentes cotas (ver Figura 3.4). Por seu lado, a tubuladura central superior é constituída por três tubos e a inferior por um, o que perfaz quatro tubos para injeção de licor ao longo do digestor. Deste arranjo mecânico advêm quatro circulações (para além da circulação de topo apontada acima), a saber: *circulação de cozimento superior*, *circulação de cozimento inferior*, *circulação de cozimento isotérmico* e *circulação de lavagem*. Estas circulações denotam-se por C₅, C₆, ITC e C₈, respectivamente.

A circulação de topo é referida como C_4 . A numeração atribuída às circulações coincide com a adoptada na fábrica e assenta em razões histórico-evolutivas do digestor em causa.

Tanto os crivos da circulação de cozimento superior como da circulação de cozimento inferior são constituídos por duas filas de placas crivantes justapostas (ver Figura 3.4), providas de um colector interno para cada cota, que extraem em oposição. Assim, numa primeira fase, estão operacionais as placas crivantes superiores de cada um dos crivos C_5 e C_6 . De seguida, a extracção de líquido passa a ser feita pelas filas inferiores dos referidos crivos. A alternância de actividade das filas de placas crivantes é controlada por meio de válvulas, rondando o período habitual os 180 s (90 s cada fila).

Os crivos da circulação isotérmica (ITC) exibem um formato peculiar: ao contrário de todos os outros crivos do digestor, não constituem um revestimento cilíndrico completo da parede interna do vaso entre duas determinadas cotas. São, antes, o conjunto de dezasseis círculos, devidamente arqueados para se adaptarem à superfície cilíndrica do digestor, dispostos em duas filas distintas (como se mostra na Figura 3.4). A cada um destes “pratos” está associado um canal, visível no exterior do digestor, que conduz o líquido extraído a um aro de tubagem comum, para posterior aquecimento num permutador de tubos, enriquecimento com lixívia branca e reintrodução no digestor através do correspondente tubo central (o de menor diâmetro da tubuladura superior).

As placas crivantes circulares não extraem em simultâneo. A activação de cada uma delas está sujeita a uma sequência pré-estabelecida e é controlada por um sistema adequado de válvulas. As sequências são definidas de modo que os círculos crivantes activos alternem sucessivamente entre as duas filas e entre pontos diametralmente opostos no digestor. Ao mesmo tempo, a sequência incrementa a coordenada angular correspondente à posição do(s) círculo(s) activo(s), o que permite varrer todas as placas circulares do “anel” crivante.

Um último pormenor relativo à operação do ITC: a extracção do líquido, que obedece à sequência escolhida pelo operador, por sua vez, alterna com uma *contralavagem* — processo em que as válvulas de controlo do crivo são manipuladas para o líquido entrar no digestor. Contudo, o tempo usual de contralavagem é reduzido comparativamente com o tempo do ciclo de extracção.

Finalmente, o crivo C_8 é um crivo simples anelar, relativamente curto. A circulação de lavagem é a única onde a entrada de líquido ocorre através da tubuladura inferior (tubo único central do raspador de fundo), que dispõe, na extremidade, de um cone

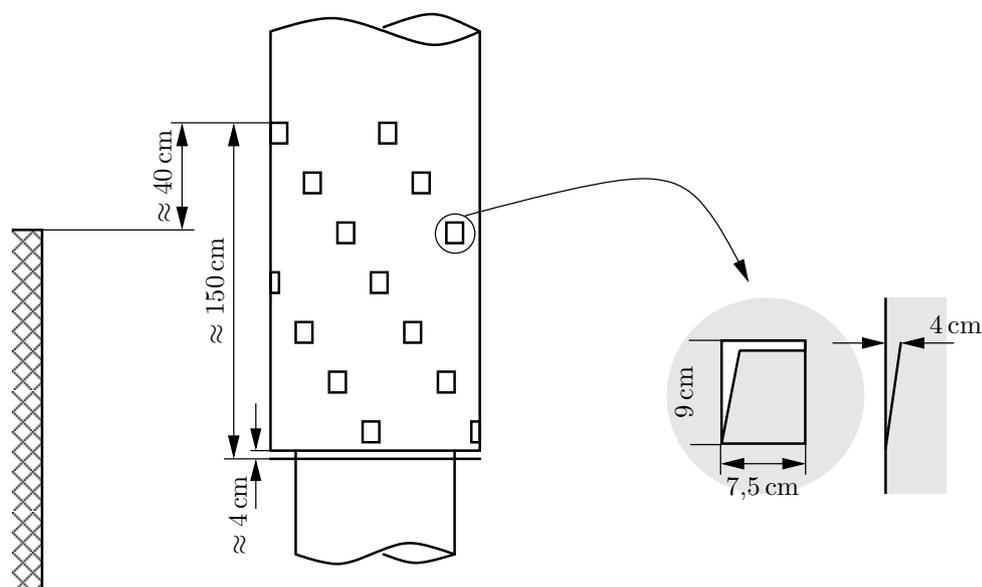


FIGURA 3.5.: Sistema de injeção das circulações de cozimento.
Dados recolhidos in situ aquando da visita à fábrica.

metálico oco e sem base para correcto redireccionamento do líquido quente injectado.

O líquido injectado na circulação de cozimento isotérmico é conduzido pelo tubo mais interno da tubuladura superior. O tubo termina à altura do centro dos círculos crivantes da fila inferior. Contudo, a essa cota, apresenta-se totalmente fechado. O orifício que permite a injeção situa-se um pouco mais acima, à altura do centro dos círculos crivantes da fila superior.

Ao invés do que acontece nas circulações de lavagem e de cozimento isotérmico, a injeção de líquido nas circulações de cozimento (C_5 e C_6) não é feita a uma cota única. A injeção faz-se através de uma série de orifícios “em janela”, dispostos de forma especial, acrescida de uma abertura anelar no extremo do tubo (ver Figura 3.5). As “janelas” são o resultado de cortes com a forma de U invertido (\sqcap) na parede do tubo, tendo as patilhas resultantes sido empurradas para o interior até o seu topo distar aproximadamente 4 cm do tubo. As “janelas” agrupam-se em quatro conjuntos de sete orifícios cada (o que perfaz um total de 28 orifícios para cada circulação). Cada conjunto está disposto ao longo e em volta do tubo da respectiva circulação (ver Figura 3.5).

O crivo restante é o crivo da *extracção*. Este crivo possui três filas de placas crivantes, das quais as duas de maior cota constituem a *extracção superior* e a subjacente a *extracção inferior*. É através do crivo da *extracção* que ocorre a saída efectiva de

líquido do sistema.

A localização axial deste crivo induz a coexistência de dois regimes distintos (cocorrente e contracorrente) no digestor. As aparas, sendo introduzidas no topo (TOPO) e recolhidas na base (BASE) do digestor, têm, naturalmente, um movimento permanentemente descendente. O líquido, contudo, obedece a uma forma mais complexa de escoamento. As injeções de líquido no sistema verificam-se no topo, na base e nas circulações intermédias, enquanto a extracção efectiva ocorre sensivelmente a meio da altura do digestor. Assim sendo, o líquido envolvente das aparas flui em sentido descendente na metade superior do digestor e ascendente na metade inferior, isto é, flui em cocorrente com as aparas desde o topo até à extracção e em contracorrente desde a base até ao crivo extractor.

A corrente introduzida na base do digestor (referida no parágrafo anterior) é uma corrente de licor de lavagem, responsável pelo arrefecimento da pasta a uma temperatura que permite evitar os danos na pasta característicos de uma sopragem a quente. A corrente, oriunda da lavagem, penetra no digestor através de dois jogos de bocais. Os bocais do jogo superior estão montados horizontalmente, um pouco abaixo do crivo de lavagem, espaçados de forma uniforme ao longo da circunferência que constitui a parede do digestor àquela cota, enquanto que os do jogo inferior estão dispostos verticalmente abaixo do raspador de fundo (ver Figura 3.4).

As aparas transformadas em pasta abandonam o digestor através de um *dispositivo de saída* rotativo, de velocidade de rotação regulável entre 3,0–7,5 rpm², como indica Ribeiro (1996). Este dispositivo tem acoplado um raspador de fundo, com dois braços incrustados num cone central. O raspador promove a uniformidade da descarga em toda a área de secção recta do digestor, contrariando a tendência natural de descarga preferencial das aparas localizadas mais perto do centro do vaso. A acção conjunta dos braços e do cone do raspador assegura a descida regular da coluna de aparas.

A descarga sob pressão desagrega as aparas cozidas numa massa amorfa, cuja consistência depende da quantidade relativa de líquido que acompanha as fibras no fluxo de saída.

3.2. Modelização

Ao debater-se com a questão do que é, afinal, um modelo matemático, Aris (1999) acaba por apresentar — como ele próprio diz — uma “afirmação dogmática”:

²O que, no SI, corresponde a uma frequência entre 0,314–0,785 Hz.

“A mathematical model is a representation, in mathematical terms, of certain aspects of a nonmathematical system. The arts and crafts of mathematical modeling are exhibited in the construction of models that not only are consistent in themselves and mirror the behavior of their prototype, but also serve some exterior purpose.”

Também [Levenspiel \(2002\)](#) analisa elegantemente o tema da modelização em Engenharia Química. Transcrevem-se de seguida dois excertos desse trabalho:

“I suspect that most authors put special thought into the first sentence of a book because it sets the tone for what is to follow. In this light Denbigh’s monograph ([Denbigh em 1951](#)) starts with the following sentence:

In science it is always necessary to abstract from the complexity of the real world, and in its place to substitute a more or less idealized situation that is more amenable to analysis.

This statement applies directly to chemical engineering, because each advancing step in its concepts frequently starts with an idealization which involves the creation of a new and simplified model of the world around us. The acceptance of such a model changes our world view.”

e

“May I end by suggesting the following modeling strategy: always start by trying the simplest model and then only add complexity to the extent needed. (...), or as Einstein said,

“Keep things as simple as possible, but not simpler”.

”

Estas palavras encerram a filosofia inerente à tarefa de modelização e é com elas em mente que se procede, de seguida, à análise específica do sistema em estudo.

A complexidade de índole processual, mecânica e reaccional inerente ao digestor torna a sua operação um verdadeiro desafio. O conhecimento profundo do reactor revela-se imprescindível para lidar proveitosamente com ele. A experiência do dia-a-dia, adquirida ao longo de anos, de quem trabalha com estes sistemas constitui uma parcela deveras importante desse conhecimento. Contudo, carece de uma componente teórica, estritamente necessária para o tornar aplicável numa gama mais

ampla de condições operatórias, rentabilizando-o. Tal lacuna pode ser preenchida por um modelo matemático que capture as peculiaridades do sistema. Por outro lado, e sob uma perspectiva de engenharia, esse modelo deve traduzir um compromisso equilibrado entre a sua qualidade e o esforço requerido para o seu desenvolvimento e resolução. É determinante avaliar a utilidade do modelo face ao custo que lhe está associado.

Nesta perspectiva, e antes de avançar com o desenvolvimento das equações que constituem o modelo, expõem-se as opções de carácter geral feitas em termos de modelização e as razões em que tais escolhas assentam. Aspectos simplificativos mais específicos são analisados pormenorizadamente nas secções seguintes — nomeadamente na Secção 3.2.1 —, por maior conveniência de organização.

O modelo aqui proposto para o digestor contínuo é, de seguida, simplificado e resolvido em estado estacionário. Existem algumas situações industriais — por exemplo, durante o arranque do digestor ou durante mudanças de espécie processada em digestores que operam sequencialmente com várias madeiras — passíveis de descrição somente através de um modelo dinâmico. Porém, os digestores contínuos operam, na maior parte do tempo, em estado estacionário ou, pelo menos, tão próximo dele quanto possível. Um modelo em estado estacionário revela-se, então, uma ferramenta de elevada utilidade no quotidiano fabril. Além disso, o estado actual do conhecimento nesta área faz com que as fundações de um modelo dinâmico tenham ainda de ser estabelecidas, através da prévia modelização em estado estacionário. Com efeito, é escusado propor modelos dinâmicos para reactores altamente interactivos que processam reacções heterogéneas tão complexas como as envolvidas neste caso sem previamente ter modelos cinéticos fiáveis e modelos do sistema em estado estacionário aptos a reproduzir o comportamento das variáveis acessíveis e medidas num ambiente industrial. A seu tempo, a modelização dinâmica desempenhará, sem dúvida, um papel importante no cozimento contínuo da madeira. Mas não antes da modelização em estado estacionário amadurecer e se terem colhido os seus frutos.

Outro aspecto a ter em conta é a impossibilidade de validar, no estado actual da tecnologia papeleira nos países desenvolvidos, um modelo dinâmico para um digestor contínuo. À parte das limitações tecnológicas, as fábricas não estariam dispostas a submeter os seus digestores a certas experiências com o único propósito de validação de um modelo dinâmico, por razões de natureza económica e/ou ecológica. Tenha-se, contudo, em mente que a validação é absolutamente necessária no processo de modelização (Kappen *et al.* em 2005).

Finalmente, o “custo” de um modelo dinâmico é maior que o de um modelo em estado estacionário. Um modelo dinâmico para um digestor contínuo implica um conjunto de EDP. Em contraponto, a versão estacionária é descrita por um conjunto de EDO. A resolução numérica do primeiro consome, portanto, mais recursos.

Em conclusão, considerando a prestação de um modelo estacionário (nomeadamente em estudos de optimização) e o alto custo associado a um modelo dinâmico devido à área restrita da sua aplicação, afigura-se ser, actualmente e de um ponto de vista de engenharia, o modelo estacionário o que representa um melhor compromisso entre utilidade e investimento.

3.2.1. Pressupostos, simplificações e convenções

A tarefa de criação de um modelo para descrever um sistema físico requer o prévio estabelecimento de pressupostos que ditam a forma e o grau de detalhe desse modelo. Naturalmente, tais pressupostos condicionam a sua zona de aplicabilidade.

O modelo aqui desenvolvido assenta nos pressupostos gerais seguintes:

1. a madeira de que são feitas as estilhas é perfeitamente homogénea, havendo, por isso, constância das características físico-químicas (nomeadamente composição, porosidade e massa volúmica) não só de aparas para aparas mas também na totalidade do espaço interior a cada uma delas;
2. todas as aparas chegam ao digestor em igualdade de circunstâncias, nomeadamente no que se refere à quantidade de água que cada uma contém (tanto por humidade como por prévia impregnação);
3. existe reacção química entre as macromoléculas orgânicas da madeira e os reagentes inorgânicos contidos no licor;
4. o calor de reacção correspondente à degradação das espécies orgânicas do estado sólido pode representar-se por um valor médio, igual para todos os componentes;
5. todo o material degradado na reacção química passa para o líquido retido (isto é, o coeficiente de transferência de massa entre a matriz sólida e o líquido retido é infinito);
6. a reacção química é responsável pelo aumento de porosidade das aparas ao longo do processo;

7. o volume global de uma apara mantém-se ao longo do cozimento ([Härkönen em 1987](#));
8. a coluna de aparas no digestor desloca-se como um pistão puro;
9. não existem gradientes ao longo das coordenadas radial e angular do digestor;
10. as aparas e o líquido que as envolve deslocam-se, eventualmente, a velocidades diferentes;
11. a parede do sistema é isoladora;
12. devido à amálgama de minúsculos e numerosos poros na apara, não existem diferenças significativas entre a temperatura da matriz sólida das aparas e a do líquido retido no interior daqueles;
13. as temperaturas do interior das aparas e do líquido envolvente podem ser significativamente diferentes ao longo do digestor;
14. as concentrações em materiais inorgânicos e/ou orgânicos verificadas no líquido retido nas aparas e no líquido livre que as envolve podem ser efectivamente dissemelhantes;
15. a superfície do leito de aparas no digestor é plana;
16. não existem quaisquer vestígios de ar nos poros das aparas no interior do digestor;
17. o produto entre a massa volúmica e a capacidade térmica mássica a pressão constante das correntes líquidas envolvidas é independente das composições e temperatura da corrente;
18. durante a dissolução dos materiais orgânicos e inorgânicos existentes num licor de cozimento, a variação de volume é insignificante;
19. para efeitos de cálculo do teor de sólidos, a massa volúmica de um licor depende significativamente da sua composição;
20. o coeficiente de transferência de massa para os materiais inertes (carga morta e extractáveis) é infinito, isto é, a transferência de massa destas espécies é instantânea entre duas fases líquidas em contacto;

21. a carga morta e os extractáveis do licor negro direccionado para o topo são desprezáveis.

Devido à complexidade mecânico-operacional descrita (ver Subcapítulo 3.1), impuseram-se algumas simplificações que se enumeram:

1. considera-se o digestor aproximadamente cilíndrico (isto é, de diâmetro constante). O diâmetro considerado é um diâmetro médio (ver Tabela 3.1);
2. entende-se a base do digestor como sendo plana, embora na realidade seja uma superfície curva;
3. considera-se que o interior do digestor está sujeito a um determinado perfil de pressão, que não sofre variações temporais. Admite-se que esse perfil de pressão é adequado ao normal desenrolar do cozimento das aparas e que os modelos cinéticos disponíveis na literatura são válidos em tais condições de pressão.
4. admite conhecer-se o perfil do factor de compactação (proveniente indirectamente do fabricante do digestor). O perfil do factor de compactação permanece, portanto, sempre o mesmo. Em rigor, o factor de compactação depende não apenas do perfil de pressão ao longo do digestor (já antes admitido invariável), mas também da rigidez (grau de deslenhificação) das aparas;
5. considera-se que o nível de aparas no digestor é constante ao longo da operação;
6. o líquido livre apresenta um padrão de escoamento bem mais complexo que o das aparas, devido aos diversos pontos de injeção e extracção verificados ao longo do digestor. Nas zonas isentas de crivos e/ou de pontos de injeção de licor, o líquido livre está animado com uma velocidade sensivelmente vertical — descendente ou ascendente nas zonas acima e abaixo da extracção principal, respectivamente. Nas partes sujeitas a circulação do líquido livre (C_5 , C_6 , ITC e C_8) assim como na extracção principal (EXT), a componente radial do vector velocidade não é, obviamente, nula. No presente trabalho, contudo, não se considera explicitamente o movimento radial (e, eventualmente, angular, no caso da circulação do ITC), pelo que as equações do modelo serão unidimensionais. Tal não significa que se ignora completamente esse movimento radial (ver mais detalhes à frente, na Secção 3.2.4);
7. nos crivos, a extracção de líquido é uniforme ao longo de toda a sua altura, isto é, o caudal de líquido extraído através de um elemento infinitesimal de crivo (“anel” de crivo) é independente da localização axial do anel no crivo;

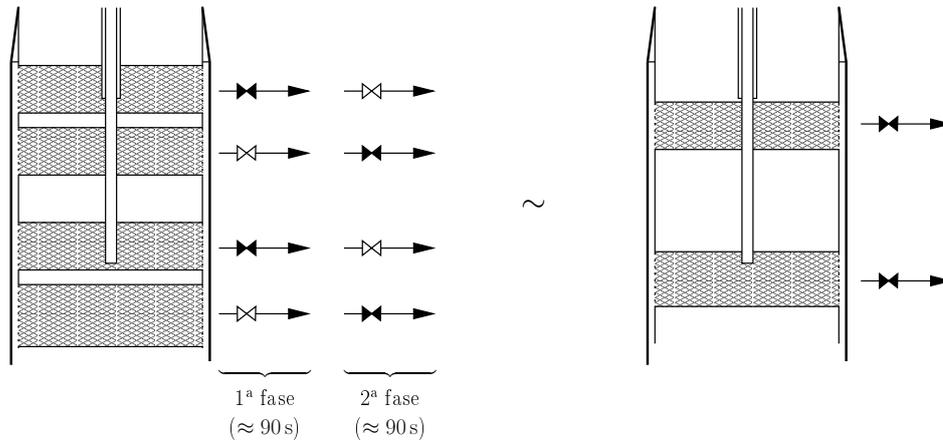


FIGURA 3.6.: Aproximação ao arranjo mecânico e operação dos crivos de cozimento.

8. considera-se que as três filas de crivos da extracção principal são contínuas com início no topo da primeira e fim na base da última;
9. tomam-se os crivos C_5 e C_6 como sendo constituídos, cada um, por uma única fila de placas crivantes, continuamente activa, localizada axialmente na média ponderada das localizações das duas filas de placas crivantes realmente existentes em cada crivo. Cada uma destas circulações possui duas filas de placas crivantes, em funcionamento alternado (ver Figura 3.6 e descrição textual na página 64). Esta alternância provoca uma variação temporal do sistema, incompatível com a pretendida modelização em estado estacionário.

Atendendo a que o tempo que cada fila de placas crivantes está activa é semelhante ao da outra, é razoável aproximar este esquema por um com uma única fila de placas crivantes, situada na posição média relativamente às duas existentes. As dimensões desta fila “fictícia” são definidas como a média das dimensões das duas filas reais de placas de cada crivo. Para a circulação C_5 , e uma vez que ambas as filas de placas crivantes têm iguais dimensões, a fila fictícia terá a altura de qualquer uma das filas reais. Para a circulação C_6 , as filas de placas crivantes apresentam alturas diferentes, sendo a altura da fila de placas fictícia calculada de acordo com o já descrito;

10. supõem-se os pontos de injeccção de todas as circulações como sendo simples, isto é, para as circulações C_5 e C_6 aproximou-se o esquema complexo de injeccção, descrito na página 65, por uma entrada única situada axialmente a 1,5 m do fim de cada tubo (ver Figura 3.6). Não se considera a divisão do fluxo em

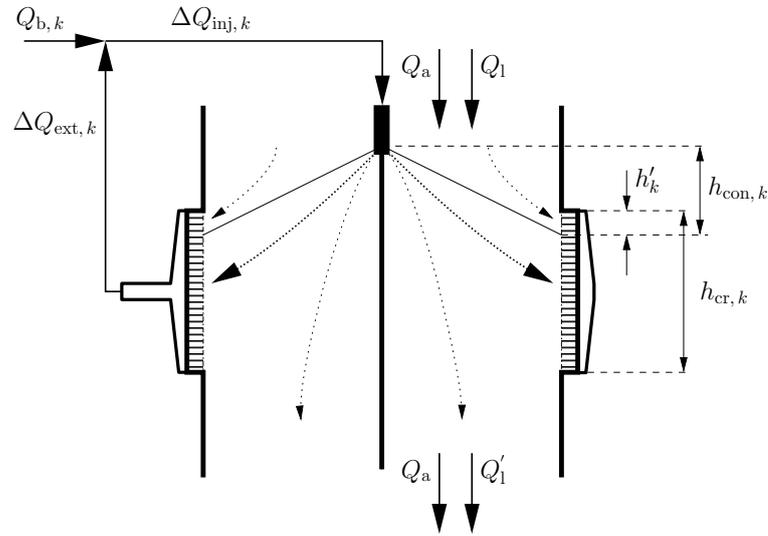


FIGURA 3.7.: Representação esquemática de uma circulação de cozimento genérica k (C_5 ou C_6).

vários sub-fluxos injectados, nessas duas circulações, a diferentes cotas e com diferentes orientações angulares;

11. nas circulações de cozimento C_5 e C_6 , admite-se, em face dos grandes caudais de injeção relativamente ao caudal de líquido livre proveniente de cotas superiores, que o caudal de licor injectado “empurra” esse líquido livre em direcção aos crivos correspondentes, não se misturando com ele.

Com base nas características mecânico-processuais das circulações C_5 e C_6 (ver Subcapítulo 3.1), admite-se que a separação destes dois líquidos livres se faz segundo uma linha recta entre o ponto de injeção e a cota do crivo que, de acordo com o item anterior, permite escoar todo o líquido livre vindo de cima (isto é, não injectado nessa circulação). Tridimensionalmente, corresponde a um “cone” contendo no seu interior o líquido injectado e no seu exterior (“anel” entre as paredes física do digestor e virtual do cone) o líquido livre não injectado na circulação respectiva, como se representa na Figura 3.7;

12. na zona abaixo da injeção da circulação C_8 , o líquido livre está sujeito a um movimento relativamente caótico provocado pelo choque entre duas correntes com movimento inicial de sentido quase oposto. Com base nas dimensões geométricas e na ordem de grandeza dos caudais envolvidos na operação, admite-se que esta “desordem” não atinge a zona dos crivos, permanecendo confinada à

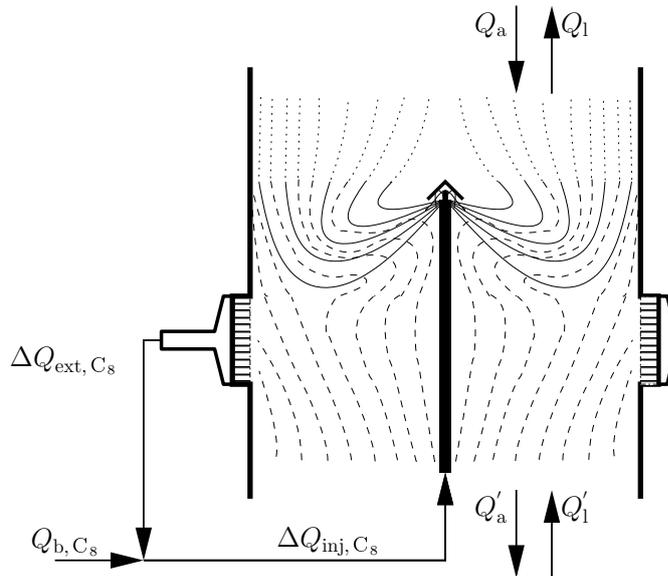


FIGURA 3.8.: Representação esquemática da circulação C_8 .

região delimitada pelas cotas de injeção e do topo do crivo. A Figura 3.8 esquematiza a circulação C_8 ;

13. o movimento do líquido injectado através da circulação ITC é similar ao descrito no item anterior para a injeção da circulação C_8 . Embora a injeção na circulação ITC se faça através da tubuladura central superior e na circulação C_8 se use a tubuladura inferior, esta última dispõe de um cone metálico no seu extremo, o que redirecciona a corrente no ponto de injeção. Assim, quer no ITC quer na C_8 , a corrente é injectada com um ângulo inferior a 90° , positivo, relativamente à coordenada axial do digester;
14. admite-se que o líquido de lavagem injectado na base em dois jogos de bocais distintos entra todo à mesma cota, isto é, entra todo à cota correspondente à base plana circular do digester (de acordo com as considerações constantes do item 2 da presente enumeração);
15. não se contempla a possibilidade de existência de problemas operacionais como a suspensão da coluna de aparas devido ao movimento ascendente e radial do líquido. O líquido aspirado através dos crivos tende a arrastar consigo as aparas contra as paredes dos crivos. Os caudais de líquido das circulações são de tal modo grandes que podem chegar a impedir esporadicamente o movimento descendente da coluna de aparas.

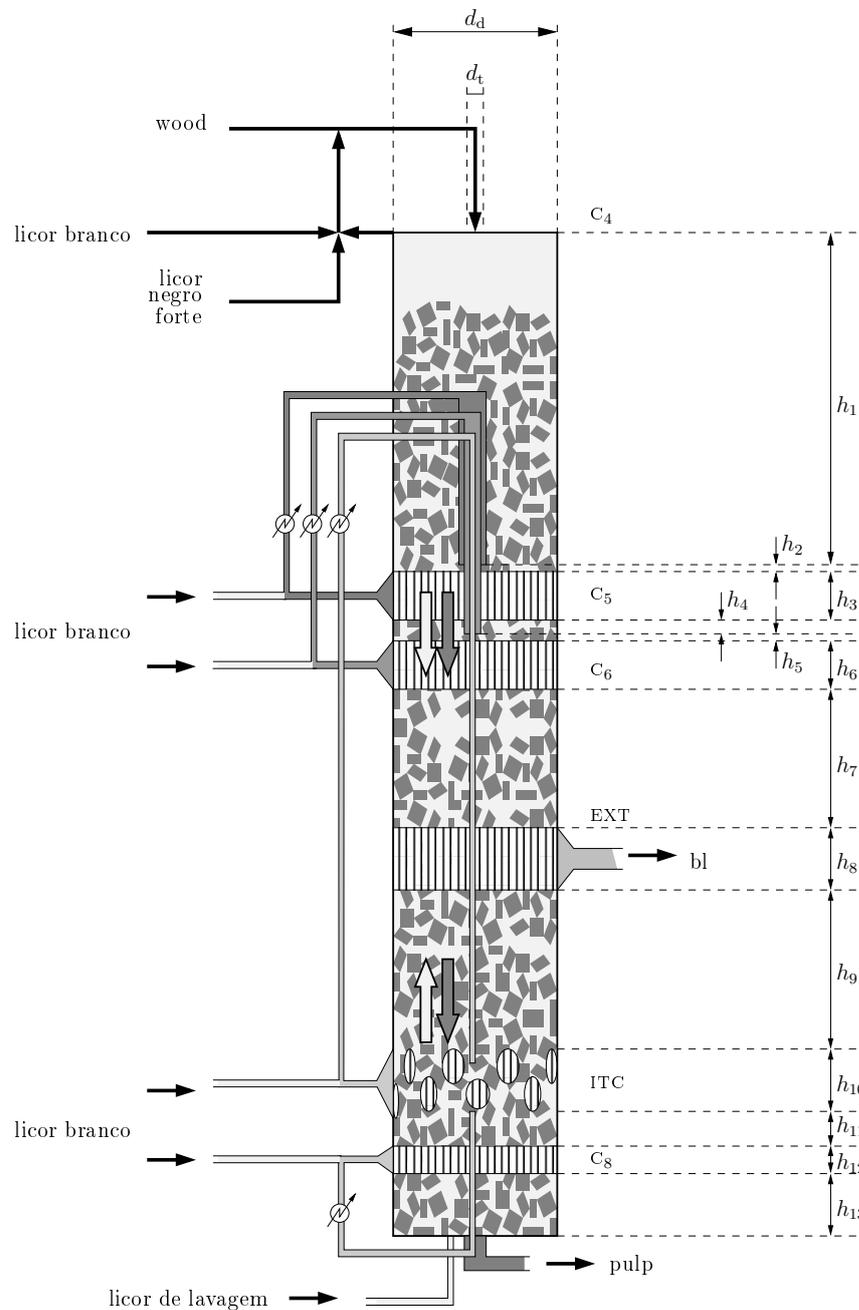


FIGURA 3.9.: Representação esquemática simplificada do funcionamento do digestor.

De acordo com estas aproximações, a Figura 3.9 representa de forma simplificada o digestor.

As dimensões associadas a esta versão simplificada do sistema constam da Tabela 3.1.

TABELA 3.1.: Parâmetros geométricos do sistema simplificado.

Parâmetro	Valor	Unidades
h_1	8,145	m
h_2	0,521	m
h_3	1,278	m
h_4	2,447	m
h_5	0,630	m
h_6	1,496	m
h_7	5,435	m
h_8	3,544	m
h_9	9,991	m
h_{10}	2,400	m
h_{11}	1,315	m
h_{12}	1,098	m
h_{13}	2,600	m
d_d	5,700	m
d_t	0,300	m
V_m	0,33	$m^3 (2\pi)^{-1} \sim m^3 \text{ rot}^{-1}$

Com base nas características geométricas descritas, o sistema de coordenadas cilíndricas é o que melhor serve o propósito da modelização deste reactor. Os pressupostos feitos, contudo, tornam supérfluas as coordenadas radial e angular. Basta, assim, definir a coordenada axial. Considera-se o eixo desta coordenada como sendo a linha vertical de simetria no centro do digestor, localizando-se a origem no topo e convencionando-se como positivo o sentido descendente, isto é, do topo para a base do digestor.

Definem-se, de seguida, alguns conjuntos matemáticos usados com o intuito de aligeirar a aparência das equações:

- O conjunto das espécies orgânicas: $O = \{L, C, H\}$;
- O conjunto das espécies inorgânicas: $I = \{E, S\}$;
- O conjunto das circulações ao longo do digestor $C = \{C_5, C_6, ITC, C_8\}$;
- O conjunto dos licores no interior do digestor $L = \{l, r\}$.

3.2.2. Estrutura e variáveis do modelo

Quais as grandezas físicas que interessa modelizar para obter uma descrição proveitosa do sistema? Para um digestor contínuo, quais são as variáveis que permitem conhecer, “sentir” o estado do processo? Estas questões encerram o mote desta Secção.

O estado de cozimento da madeira traduz-se pelos graus de deslenhificação e preservação das fibras. Para caracterizar o cozimento, é, então, preciso uma indicação das quantidades de lenhina e de fibras remanescentes na aparas, ao longo do processo. Ora estes compostos sofrem reacções químicas dependentes da temperatura e da concentração em agentes químicos activos na solução cáustica, o que torna evidente a necessidade de descrever também estas grandezas. Por outro lado, importa ainda conhecer o nível de lavagem das aparas, isto é, a concentração da solução não apenas em compostos inorgânicos mas também em compostos orgânicos dissolvidos.

A madeira é, por natureza, um material poroso que, durante o cozimento, está impregnada de líquido — *licor retido* (r). Esta solução, por sua vez, está em equilíbrio com a lixívia envolvente das aparas — *licor livre* (l). Tendo em vista um modelo heterogéneo, capaz de distinguir convenientemente entre estas duas soluções, é preciso recorrer a um conjunto duplo de variáveis: cada variável usada na caracterização de um dos licores implica a necessidade de uma variável correspondente — mas distinta — na do outro.

Como foi referido na Secção 1.5.2, os reagentes inorgânicos activos no cozimento são o alcali efectivo (E) e o ião hidrogenossulfureto (S). Já não é igualmente fácil discriminar os materiais orgânicos envolvidos enquanto representantes inequívocos do estado do processo. Diferentes abordagens são legítimas em face da elevada complexidade químico-estrutural da matéria-prima (Secção 1.5.1). De entre a multiplicidade de hipóteses possíveis, opta-se aqui pela descrição que contempla três conjuntos de materiais orgânicos — lenhina (L), celulose (C) e hemiceluloses (H) —, em consonância com o trabalho desenvolvido por Nóbrega e Castro (1997) e adoptado neste modelo do digestor como modelo cinético preliminar (ver Secção 3.2.5, à frente).

Acrescente-se que não se pretende estudar o comportamento hidrodinâmico do sistema. Não se ambiciona com este modelo prever situações fabris anómalas como, por exemplo, a suspensão da coluna de aparas. Um modelo que recorresse a balanços de quantidade de movimento poderia (pelo menos, teoricamente) prever estas anomalias de funcionamento do digestor. O modelo que se pretende criar é um modelo capaz de fornecer informação sobre a evolução do cozimento desde que as aparas entram no digestor até que o abandonam já pasta, em condições hidrodinâmicas do sistema

suficientemente estáveis (que correspondem à situação industrial habitual).

Resumindo, o modelo heterogéneo que se pretende desenvolver tem por variáveis de estado: as quantidades de lenhina, celulose e hemiceluloses na fase sólida; a concentração em agentes químicos activos (alcali efectivo e ião hidrogenossulfureto) e em produtos das reacções (compostos orgânicos dissolvidos lenhina, celulose e hemiceluloses), quer da solução envolvente das aparas quer da retida no seu interior; e, finalmente, a temperatura, tanto do licor livre envolvente como do interior das próprias aparas.

É habitual expressarem-se as quantidades de compostos orgânicos na fase sólida como fracções mássicas relativamente à massa inicial de sólido — portanto, considerando como base a massa de madeira inicial absolutamente seca. Por razões de ordem prática, segue-se aqui o mesmo procedimento.

As variáveis de estado que caracterizam a composição da fase sólida das aparas ao longo do processo definem-se genericamente como

$$y_i = \frac{m_{i,s}}{m_s|_0} \quad (\forall i \in \text{O}), \quad (3.1)$$

onde y_i representa a fracção mássica do componente orgânico i em base de madeira inicial absolutamente seca, $m_{i,s}$ a massa do componente i ainda presente na fase sólida e $m_s|_0$ a massa total de sólido existente nas mesmas aparas antes do seu processamento, isto é, no início da operação.

Uma vez que se trata de um digestor contínuo a operar em estado estacionário, a Equação (3.1) pode reescrever-se como

$$y_i = \frac{F_{i,s}}{F_s|_0} \quad (\forall i \in \text{O}), \quad (3.2)$$

ou seja,

$$y_i = \frac{F_{i,s}}{F_{a,AS}} \quad (\forall i \in \text{O}). \quad (3.3)$$

As concentrações dos licores (retido e livre) em reagentes inorgânicos exprimem-se — como oportunamente explicado na Secção 1.5.2 — em massa equivalente de composto de referência escolhido (NaOH) por volume de solução. Trata-se de uma concentração mássica equivalente, definida matematicamente como

$$C_{i,j} = \frac{m_{i,j}}{V_j} \quad (\forall i \in \text{I}, \forall j \in \text{L}), \quad (3.4)$$

onde $C_{i,j}$ designa a concentração mássica equivalente em componente i no licor j , $m_{i,j}$ a massa equivalente do componente i dissolvido em j e V_j o volume do licor j .

TABELA 3.2.: Variáveis de estado do modelo do digestor contínuo.

Símbolo	Denominação	Unidades
y_L	fracção mássica [†] de L no sólido	–
y_C	fracção mássica [†] de C no sólido	–
y_H	fracção mássica [†] de H no sólido	–
$C_{L,l}$	concentração mássica de L no licor livre	kg m ⁻³
$C_{L,r}$	concentração mássica de L no licor retido	kg m ⁻³
$C_{C,l}$	concentração mássica de C no licor livre	kg m ⁻³
$C_{C,r}$	concentração mássica de C no licor retido	kg m ⁻³
$C_{H,l}$	concentração mássica de H no licor livre	kg m ⁻³
$C_{H,r}$	concentração mássica de H no licor retido	kg m ⁻³
$C_{E,l}^*$	concentração molar equivalente* de E no licor livre	mol dm ⁻³ *
$C_{E,r}^*$	concentração molar equivalente* de E no licor retido	mol dm ⁻³ *
$C_{S,l}^*$	concentração molar equivalente* de S no licor livre	mol dm ⁻³ *
$C_{S,r}^*$	concentração molar equivalente* de S no licor retido	mol dm ⁻³ *
T_l	temperatura do licor livre	K
T_a	temperatura das aparas	K

[†] Relativamente à massa inicial de madeira em base AS.

* Como NaOH.

A mesma ideia pode expressar-se através das concentrações molares equivalentes dos referidos compostos, definidas como

$$C_{i,j}^* = \frac{n_{i,j}}{10^3 V_j} \quad (\forall i \in I, \forall j \in L), \quad (3.5)$$

onde $n_{i,j}$ representa o número de moles equivalentes do componente i em j (vejam-se as unidades de $C_{i,j}^*$ na Tabela 3.2).

Das Equações (3.4) e (3.5) é possível escrever

$$C_{i,j} = M_{\text{NaOH}} C_{i,j}^* \quad (\forall i \in I, \forall j \in L), \quad (3.6)$$

expressão que relaciona os dois tipos de concentração.

Por conveniência na escrita do modelo, adoptam-se as concentrações molares (C^*) como variáveis de estado. Contudo, e por se saberem as concentrações mássicas (C) de uso mais frequente, apresentam-se os resultados nesta última forma.

As variáveis de estado correspondentes às concentrações dos licores retido e livre em materiais orgânicos, por sua vez, definem-se de acordo com

$$C_{i,j} = \frac{m_{i,j}}{V_j} \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall j \in \mathbf{L}), \quad (3.7)$$

onde $m_{i,j}$ representa agora a massa do componente orgânico i contida no volume de solução V_j .

Para a operação contínua,

$$C_{i,j} = \frac{F_{i,j}}{Q_j} \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall j \in \mathbf{L}), \quad (3.8)$$

Acrescem ainda as variáveis representantes da temperatura do licor livre, T_1 , e das aparas (entendidas como o conjunto da fase sólida ainda presente e o licor retido no seu interior), T_a .

A Tabela 3.2 condensa a informação apresentada nesta Secção destacando as quinze variáveis de estado escolhidas para traduzirem o estado do sistema.

3.2.3. Fenómenos envolvidos e formulação base do problema

Um balanço de extensidade a um elemento infinitesimal de volume de um sistema químico, onde não ocorram reacções nucleares, tem a forma (Aris em 1999, Bird *et al.* em 1960, Denn em 1987)

$$\frac{\partial \check{f}}{\partial t} = -\nabla J + g, \quad (3.9)$$

onde \check{f} representa a densidade volúmica de extensidade, J o vector fluxo de extensidade, g a quantidade de extensidade produzida por unidades de tempo e de volume, t o tempo e ∇ o operador matemático divergência³.

De acordo com as grandezas definidas como necessárias à correcta descrição do sistema em estudo (consultar Secção 3.2.2), a extensidade a que a Equação (3.9) se refere de forma geral particulariza-se em massa⁴ e em energia.

³A divergência do vector J define-se, em coordenadas cartesianas (x , y e z), como

$$\nabla J = \frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial J}{\partial y} + \frac{\partial J}{\partial z}.$$

⁴No caso das espécies inorgânicas, a extensidade não é exactamente a massa da espécie. É antes a quantidade de substância (expressa em mol), o que é equivalente visto existir entre ambas uma relação linear, sendo a massa molar a constante de proporcionalidade.

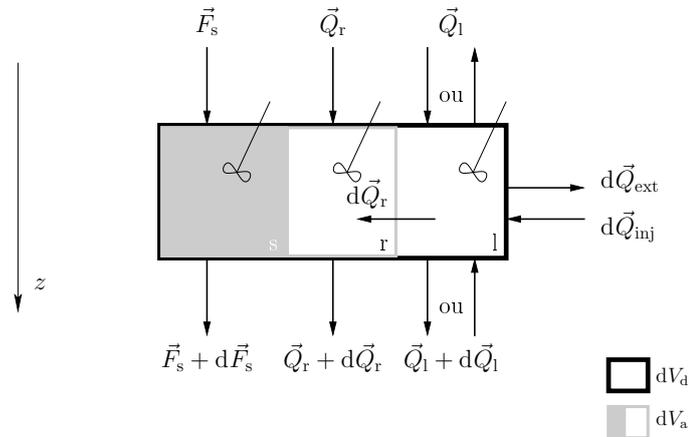


FIGURA 3.10.: Representação esquemática de um elemento infinitesimal de volume do digestor dV_d . O contorno interrompido representa o volume de aparas contido em dV_d .

Consoante se trate de massa ou de energia, o universo de aplicação da referida Equação (3.9) muda ligeiramente. Comece por analisar-se a Figura 3.10 que esquematiza um elemento de volume genérico do digestor. De acordo com os pressupostos estipulados, o elemento de volume é uma “fatia” cilíndrica, de altura infinitesimal dz , cuja área da base iguala a área de secção recta do digestor. \vec{F}_s representa o caudal mássico da fase sólida, \vec{Q}_r e \vec{Q}_l os caudais volumétricos de líquido respectivamente retido e livre, Q_{ext} o caudal extraído cumulativo (pelo que dQ_{ext} representa o caudal extraído entre as cotas z e $z + dz$ do digestor) e Q_{inj} o caudal injectado cumulativo (analogamente, dQ_{ext} corresponde ao caudal injectado no elemento de volume confinado entre z e $z + dz$).

Com base nos pressupostos estabelecidos (ver Secção 3.2.1) pode considerar-se que

- o líquido envolvente das aparas num elemento infinitesimal de volume do sistema é perfeitamente homogéneo em termos de concentrações e de temperatura;
- o líquido retido nos poros das aparas contidas num elemento infinitesimal de volume do sistema é perfeitamente homogéneo em termos de concentrações;
- a matriz sólida das aparas existentes num elemento infinitesimal de volume do sistema é perfeitamente homogénea em termos de concentrações dos compostos orgânicos que a constituem;
- as aparas existentes num elemento infinitesimal de volume do sistema são perfeitamente homogéneas em termos de temperatura.

Como facilmente se depreende, dF_s é negativo (quando muito, nulo) e dQ_r é positivo (no mínimo, nulo) para todo o domínio. Por razões óbvias, $d\vec{Q}_{inj}$ e $d\vec{Q}_{ext}$ resultam em contributos respectivamente positivo (ou nulo) e negativo (ou nulo) para \vec{Q}_1 , relativamente à coordenada de referência z . Os balanços escrever-se-ão tendo em atenção este facto mas convencionando dQ_{inj} e dQ_{ext} como sendo grandezas positivas (ou nulas) — não faria sentido analisar os vectores $d\vec{Q}_{inj}$ e $d\vec{Q}_{ext}$ unicamente em relação à coordenada axial z . Note-se que, enquanto F_s e Q_r são sempre positivos, Q_1 é positivo na parte em cocorrente do digestor mas negativo na zona em contracorrente. Finalmente, dQ_1 pode ser negativo ou positivo (ou, mesmo, nulo). Oportunamente (Secção 3.2.6), detalhar-se-ão os processos de cálculo destas grandezas.

Refira-se, ainda, que a velocidade da matriz sólida e do líquido retido ao longo do digestor é a mesma, uma vez que ambas as fases estão inevitavelmente unidas no todo físico que é a aparas. A velocidade das aparas é positiva e monotonamente decrescente ao longo da coordenada axial z (consultar Secção 3.2.6) e o vector velocidade do líquido livre tem comportamento semelhante a \vec{Q}_1 — já discutido.

■ Massa

Existem três “fases” distintas em termos de distribuição mássica das diversas espécies químicas envolvidas: (i) a matriz sólida (constituída exclusivamente pelos compostos orgânicos L, C e H); (ii) o líquido retido (solução onde os compostos orgânicos L, C e H e os compostos inorgânicos E e S estão dissolvidos); (iii) o líquido livre (solução que contém os mesmos solutos do líquido retido mas, eventualmente, em diferentes concentrações).

Assim, far-se-ão balanços mássicos parciais a cada uma das espécies químicas existentes nas fases sólida, líquida retida e líquida livre de um elemento de volume do digestor dV_d .

Note-se, desde já, que, uma vez que as três fases envolvidas são móveis, todos os balanços apresentarão um termo convectivo associado ao fluxo (descendente ou ascendente) da fase em questão.

Matriz sólida: As alterações mássicas sofridas pelos constituintes desta fase são o fruto exclusivo da reacção química. O sólido é destruído pela gradual dissolução dos compostos orgânicos que o constituem. Ao ocorrerem as reacções de dissolução, as partes de compostos orgânicos que reagiram passam automaticamente a fazer parte do licor retido. Equivalentemente, pode dizer-se que se considera infinito o coeficiente de transferência de massa entre a fase sólida

(onde a reacção tem lugar) e o licor retido. Não há quaisquer outros fenómenos de transferência de massa entre esta fase e as restantes.

Para esta fase e $\forall i \in \mathbf{O}$ ter-se-á, então, que

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon_d) \rho_{a,AS} y_i] = - \frac{\partial}{\partial z} [u_a (1 - \varepsilon_d) \rho_{a,AS} y_i] + (1 - \varepsilon_d) \rho_{a,AS} r_i, \quad (3.10)$$

onde ε_d representa a porosidade do leito de aparas no interior do digestor, u_a a velocidade de escoamento das aparas ao longo da coordenada axial z do digestor, r_i a taxa de reacção da espécie química i e $\rho_{a,AS}$ a massa volúmica da apara absolutamente seca (consultar a página 21).

Líquido retido: A composição desta fase sofre alteração devido às interacções do líquido retido quer com a matriz sólida quer com o líquido livre.

A massa do componente orgânico i transferido da matriz sólida para o líquido retido num determinado intervalo de tempo é igual à massa desse mesmo componente que sofreu reacção química, uma vez que esta consiste precisamente na dissolução fraccionada do sólido.

Por sua vez, as trocas efectuadas entre os líquidos retido e livre têm duas naturezas distintas:

- a diferença de concentrações de cada uma das espécies (orgânicas e/ou inorgânicas) entre as duas fases líquidas provoca uma transferência de massa por *difusão*;
- a progressiva destruição da matriz sólida (e consequente substituição espacial de sólido por líquido) origina uma corrente de licor livre para o interior da apara, ou seja, transporte por *convecção*.

O balanço mássico para um componente (orgânico ou inorgânico⁵) genérico i do licor retido é

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \varepsilon_d) \varepsilon_a C_{i,r}] = - \frac{\partial}{\partial z} [u_a (1 - \varepsilon_d) \varepsilon_a C_{i,r}] + |r_i| (1 - \varepsilon_d) \alpha_i + \underbrace{+ K_i \frac{dA_a}{dV_d} (C_{i,1} - C_{i,r})}_{\text{difusão: } l \rightarrow r \text{ ou } l \leftarrow r} + \underbrace{\frac{dQ_r}{dV_d} C_{i,1}}_{\text{convecção: } l \rightarrow r}, \quad (3.11)$$

transferência de massa entre os licores livre e retido

⁵No caso de i ser inorgânico, $C_{i,r}$ e $C_{i,1}$ devem, na Equação (3.11), entender-se respectivamente como $C_{i,r}^*$ e $C_{i,1}^*$.

onde ε_a representa a porosidade no interior da apara, K_i o coeficiente global de transferência de massa entre os licores livre e retido, originada por diferença de concentrações, dA_a a área superficial das aparas contidas no elemento infinitesimal de volume dV_d e

$$\alpha_i = \begin{cases} \rho_{a,AS} & i \in O \\ -\varepsilon_a & i \in I \end{cases} \quad (3.12)$$

Líquido livre: Uma vez que a reacção química ocorre apenas no interior das aparas o seu efeito na composição do licor livre ao longo do digestor é indirecto. Esta depende directamente apenas dos fenómenos de transferência de massa que o licor livre mantém quer com o licor retido quer, pontualmente, com o exterior do digestor, nas injeções e extracções de líquido do sistema. Tem-se, então, para a espécie (orgânica ou inorgânica⁶) genérica i que

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_d C_{i,1}) = -\frac{\partial}{\partial z}(u_1 \varepsilon_d C_{i,1}) - K_i \frac{dA_a}{dV_d} (C_{i,1} - C_{i,r}) + \underbrace{-\frac{dQ_r}{dV_d} C_{i,1} - \frac{dQ_{ext}}{dV_d} C_{i,1} + \frac{dQ_{inj}}{dV_d} C_{i,inj}}_{\text{interacção com o exterior do digestor}}, \quad (3.13)$$

representando dQ_{ext} e dQ_{inj} os módulos dos caudais volumétricos extraído e injectado, respectivamente, no elemento infinitesimal de volume do digestor, dV_d .

■ Energia

Já em termos térmicos, o líquido retido e a fase sólida confundem-se — como, aliás, foi acima referido. Por isso, entendem-se as aparas, sob o ponto de vista energético, como uma “pseudo-fase”, com propriedades médias (ponderadas pelas quantidades volumétricas relativas de líquido e de sólido).

Os dois balanços energéticos têm, então, como universo de incidência o líquido livre e a apara (entendida como o todo que engloba a matriz sólida e o licor contido nos seus poros).

Um balanço à quantidade *extensiva* energia transforma-se, após introdução de algumas simplificações ajustadas à situação e conveniente manipulação matemática,

⁶No caso de i ser inorgânico, $C_{i,r}$, $C_{i,1}$ e $C_{i,inj}$ devem, na Equação (3.13), entender-se respectivamente como $C_{i,r}^*$, $C_{i,1}^*$ e $C_{i,inj}^*$.

numa EDP para a quantidade *intensiva* temperatura. Entre essas simplificações contam-se as seguintes:

- desprezam-se as variações de energia potencial e cinética (pois há variações consideráveis de temperatura);
- não se consideram as variações do produto da pressão pelo volume (pois não é uma fase gasosa);
- desprezam-se as variações de entalpia com a pressão (uma vez que não se trata de uma fase gasosa);
- admite-se a entalpia de uma determinada fase, relativamente a um determinada valor de referência, proporcional à temperatura e à capacidade térmica mássica a pressão constante dessa fase, c_p .

Para mais detalhes sobre o processo de derivação de um balanço energético, deve o leitor consultar [Bird *et al.* \(1960\)](#), [Denn \(1987\)](#), [Stephanopoulos \(1984\)](#). Em [Michelsen \(1995\)](#) encontra-se a derivação do balanço energético a um digestor de fase-líquido vapor, contextualizada com pressupostos distintos dos aqui assumidos (nomeadamente, a não consideração do caudal de líquido livre sugado para o interior das aparas e a consideração da condução axial).

No presente trabalho, despreza-se o transporte axial de energia por condução, tanto na pseudo-fase das aparas como na fase do líquido livre. Ao longo desta coordenada, a convecção é o mecanismo responsável pelo efectivo transporte energético.

Apara: A acumulação de energia por unidade de tempo e de volume do digestor sofrida pelas aparas — note-se que inclui a alteração de entalpia devida a alteração da composição e, portanto, à reacção química — é função de:

- movimento descendente das aparas (termo convectivo);
- diferenças de temperatura das fases apara e licor livre (termo difusional através do filme);
- aspiração de líquido livre pelas aparas, devida à progressiva destruição da matriz sólida por reacção química (termo convectivo).

Do que foi dito, e após os devidos rearranjos, obtém-se

$$\begin{aligned} \rho_a c_{p,a} (1 - \varepsilon_d) \frac{\partial T_a}{\partial t} = & -u_a (1 - \varepsilon_d) \rho_a c_{p,a} \frac{\partial T_a}{\partial z} + \\ & + (1 - \varepsilon_d) \rho_{a,AS} (-\Delta H_R) \sum_{\forall i \in O} |r_i| + \\ & + \underbrace{U \frac{dA_a}{dV_d} (T_1 - T_a) + \rho_l c_{p,l} \frac{dQ_r}{dV_d} (T_1 - T_a)}_{\text{transferência de energia entre a apara e o licor livre}}, \quad (3.14) \end{aligned}$$

onde U traduz o coeficiente global de transferência de calor entre o líquido livre e as aparas.

Líquido livre: O líquido livre (em movimento descendente ou ascendente) mantém interacções energéticas com o exterior do digestor associadas unicamente às correntes líquidas injectadas e extraídas — uma vez que se considera a parede isoladora. Simultaneamente, interage energeticamente com as aparas quer por convecção — como discutido para os balanços mássicos — quer devido à diferença de temperatura verificada entre aparas e líquido livre.

O balanço energético, após tratamento adequado para transformar as derivadas da variável extensiva energia em derivadas da variável intensiva temperatura, origina

$$\begin{aligned} \rho_l c_{p,l} \varepsilon_d \frac{\partial T_1}{\partial t} = & -u_l \varepsilon_d \rho_l c_{p,l} \frac{\partial T_1}{\partial z} - U \frac{dA_a}{dV_d} (T_1 - T_a) + \\ & + \frac{dQ_{inj}}{dV_d} \rho_{inj} c_{P,inj} (T_{inj} - T_1). \quad (3.15) \end{aligned}$$

3.2.4. Formulação de zonas específicas

Algumas zonas requerem uma análise mais circunstanciada: o topo do digestor, os pontos de junção e aquecimento externo de correntes, a extracção de líquido de características variáveis ao longo de crivos, o artifício dos cones separadores de “líquidos livres” (C_5 e C_6) e o retorno de parte do líquido injectado na base do digestor.

■ Topo do digestor

O caudal mássico de sólido alimentado ao topo do digestor, calcula-se à custa do parâmetro operativo velocidade angular fornecida pelo medidor de aparas, ω_m , (ver

Figuras 3.2 e 3.3). Assim,

$$F_s|_0 = \rho_{m,AS} V_m \omega_m, \quad (3.16)$$

onde $\rho_{m,AS}$ é a massa volúmica absolutamente seca do leito de aparas nas condições de compactação do medidor (ver Tabela 1.3) e V_m é o volume das bolsas do medidor correspondente a uma rotação completa deste (ver Figura 3.3 e Tabela 3.1).

A taxa de impregnação em água que uma apara alcança após ter atravessado o impregnador é a razão entre o volume de água (proveniente da humidade que continha previamente e do vapor que absorveu no impregnador) e o volume total dos seus poros. Para o processo em contínuo tem-se, então, que

$$\beta = \frac{Q_{\text{vap}} + Q_h}{Q_a \varepsilon_a|_0}, \quad (3.17)$$

com o caudal volumétrico de aparas, Q_a , calculado de acordo com a Equação (3.57).

De acordo com o pressuposto geral número 16 (página 70), admite-se que, se a água das aparas não for suficiente para preencher a totalidade dos poros (isto é, se $\beta < 1$), o líquido circundante entrará até se preencher a totalidade dos poros com líquido. Assim, o caudal de líquido retido ao topo é sempre dado pela parte porosa do caudal de aparas, isto é,

$$Q_r|_0 = Q_a \varepsilon_a|_0. \quad (3.18)$$

O líquido livre, no topo, resulta da junção das lixívias branca e negra forte introduzidas na C_4 (rever Figura 3.9. O correspondente balanço mássico parcial à espécie i (orgânica ou inorgânica⁷) é

$$Q_{b,c_4} C_{i,b} + Q_{nf} C_{i,nf} = (Q_{b,c_4} + Q_{nf}) C_{i,1}|_0, \quad (3.19)$$

de onde

$$C_{i,1}|_0 = \frac{Q_{b,c_4} C_{i,b} + Q_{nf} C_{i,nf}}{Q_{b,c_4}}. \quad (3.20)$$

A Equação (3.20) permite calcular as concentrações da espécie genérica i no líquido livre no topo do digestor, a partir da soma ponderada das composições das correntes que lhe dão origem. Contudo, uma das espécies inorgânicas requer um tratamento especial. Trata-se do alcali efectivo. Como amplamente divulgado em estudos cinéticos do processo (Olm e Tistad em 1979, Vanchinathan e Krishnagopalan em 1997), verifica-se um “desaparecimento” instantâneo de alcali efectivo mal a

⁷No caso de i ser inorgânico, $C_{i,b}$, $C_{i,nf}$ e $C_{i,1}|_0$ devem, nas Equações (3.19) e (3.20), entender-se respectivamente como $C_{i,b}^*$, $C_{i,nf}^*$ e $C_{i,1}|_0^*$.

reacção começa. A fracção de alcali efectivo “desaparecido”, γ , é considerável, pelo que se torna imprescindível ter este fenómeno em conta — embora não goze, ainda, de uma explicação teórica cabal. Assim, a Equação (3.20), quando aplicada ao alcali efectivo, deve ser substituída por

$$C_{E,1}^*|_0 = (1 - \gamma) \frac{Q_{b,c_4} C_{E,b}^* + Q_{nf} C_{E,nf}^*}{Q_{b,c_4}}. \quad (3.21)$$

Se a impregnação com água é completa, as concentrações do líquido retido ao topo em qualquer espécie orgânica ou inorgânica é nula. Considera-se, assim, que não houve ainda qualquer dissolução de material sólido e que o primeiro contacto das aparas com licor branco acontece no topo do digestor. Se a impregnação é incompleta, essas concentrações calculam-se por balanços mássicos parciais à mistura do líquido circundante com a água do interior das aparas:

$$[Q_a \varepsilon_a|_0 - (Q_{vap} + Q_h)] C_{i,1}|_0 = C_{i,r}|_0 Q_r|_0. \quad (3.22)$$

Portanto,

$$C_{i,r}|_0 = (1 - \beta) C_{i,1}|_0. \quad (3.23)$$

Este procedimento também pode ser entendido como uma forma de contabilização aproximada do facto do primeiro contacto entre aparas e licor ocorrer, na verdade, escassos minutos antes das aparas atingirem o topo do digestor (no alimentador de alta pressão).

Pode, finalmente, determinar-se o caudal de líquido que rodeia as aparas no topo por um balanço mássico global à junção das duas lixívias e eventual movimento desta mistura para o interior das aparas. Após conveniente rearranjo, obtém-se

$$Q_l|_0 = Q_{nf} + Q_{b,c_4} - \frac{1 - \beta}{\beta} (Q_{vap} + Q_h). \quad (3.24)$$

■ Pontos de junção das circulações

Analisem-se, antes de mais, os pontos de junção entre o caudal extraído nos crivos de cada uma das circulações, $\Delta Q_{ext,k}$, e o caudal de lixívia branca correspondente, $Q_{b,k}$, (ver Figura 3.9). Um balanço mássico global ao ponto de junção da circulação k permite escrever que, $\forall k \in \mathcal{C}$,

$$\Delta Q_{inj,k} = \Delta Q_{ext,k} + Q_{b,k}, \quad (3.25)$$

com $\Delta Q_{inj,k}$ a representar o caudal injectado na posição $z_{inj,k}$, isto é, o caudal injectado no digestor na circulação k . Por seu turno, $\Delta Q_{ext,k}$ é o caudal extraído através da totalidade dos crivos da circulação k . Os caudais $\Delta Q_{inj,k}$ e $Q_{b,k}$ são medidos.

Naturalmente, a junção de lixívia branca — rica em espécies inorgânicas — à corrente extraída do digestor altera a composição desta. Para se conhecer a composição da corrente de entrada no digestor, recorre-se a balanços mássicos parciais a cada espécie nos pontos de junção em estudo. Após rearranjo, tem-se que, $\forall k \in \mathbb{C}$ e $\forall i \in \mathbb{O} \cup \mathbb{I}$ ⁸,

$$\bar{C}_{i, \text{inj}, k} = \frac{\Delta Q_{\text{ext}, k}}{\Delta Q_{\text{inj}, k}} \bar{C}_{i, \text{ext}, k} + \frac{Q_{\text{b}, k}}{\Delta Q_{\text{inj}, k}} C_{i, \text{b}}. \quad (3.26)$$

As concentrações da nova corrente são a soma algébrica das concentrações das duas correntes constituintes, pesadas com a relação dos caudais respectivos.

De um balanço energético à envolvente que engloba o ponto de junção da circulação k e o respectivo permutador de calor (ver Figura 3.9) facilmente se obtém

$$q_k = \rho_1 c_{p,1} (\Delta Q_{\text{inj}, k} \bar{T}_{\text{inj}, k} - \Delta Q_{\text{ext}, k} \bar{T}_{\text{ext}, k} - Q_{\text{b}, k} T_{\text{b}}), \quad (3.27)$$

onde q_k designa o calor que o permutador da circulação k fornece para elevar a temperatura da corrente até ao valor $\bar{T}_{\text{inj}, k}$ (conhecida). Considera-se o valor médio de ρc_p de todas as correntes líquidas (ver Secção 3.2.1), $\rho_1 c_{p,1}$.

A composição e a temperatura médias da corrente de lixívia branca, respectivamente $C_{i, \text{b}}$ e T_{b} , (Equações (3.26) e (3.27)) são condições operatórias, mas não são a concentração e a temperatura médias da corrente extraída, $\bar{C}_{i, \text{ext}, k}$ e $\bar{T}_{\text{ext}, k}$. Estas dependem dos perfis das variáveis de estado ao longo da zona do crivo da circulação k .

■ Crivos

Imagine-se um crivo genérico k , pertencente a uma das circulações ou à extracção principal ($k \in \mathbb{C} \cup \{\text{EXT}\}$)⁹. O caudal total extraído no crivo k , $\Delta Q_{\text{ext}, k}$, é a soma dos caudais parciais extraídos por elemento de volume ao longo desse crivo, isto é,

$$\Delta Q_{\text{ext}, k} = \int_{z_{\text{cr}, k}}^{z_{\text{cr}, k} + h_{\text{cr}, k}} \frac{dQ_{\text{ext}}}{dz} dz. \quad (3.28)$$

Como se admite constante o módulo da velocidade de escoamento radial do fluido através dos crivos, para qualquer ponto pertencente a esse crivo (pressuposto estabelecido na Secção 3.2.1), o caudal extraído por unidade de altura do digestor,

⁸No caso de i ser inorgânico, $\bar{C}_{i, \text{inj}, k}$, $\bar{C}_{i, \text{ext}, k}$ e $C_{i, \text{b}}$ devem, na Equação (3.26), entender-se respectivamente como $\bar{C}_{i, \text{inj}, k}^*$, $\bar{C}_{i, \text{ext}, k}^*$ e $C_{i, \text{b}}^*$.

⁹Apesar das peculiaridades dos crivos do ITC, descritas no Subcapítulo 3.1, poderia, eventualmente, pensar-se neste crivo como sendo contínuo, à semelhança de qualquer dos outros. Porém, a escolha de um passo de integração conveniente, na Secção 3.3.2, tornará prescindível tal consideração.

dQ_{ext}/dz , é sempre o mesmo ao longo do crivo. Assim sendo, da Equação (3.28) facilmente se obtém que, $\forall k \in \mathbf{C} \cup \{\text{EXT}\}$,

$$\left. \frac{dQ_{\text{ext}}}{dz} \right|_{z_{\text{cr},k} < z < z_{\text{cr},k} + h_{\text{cr},k}} = \frac{\Delta Q_{\text{ext},k}}{h_{\text{cr},k}}. \quad (3.29)$$

Pode encontrar-se a generalização desta expressão à frente, na Secção 3.2.6, página 101, onde se analisa a função Q_{ext} e a sua derivada para a totalidade do digestor.

A composição média do caudal extraído total através do crivo k é, para o componente genérico i (orgânico ou inorgânico¹⁰),

$$\bar{C}_{i,\text{ext},k} = \frac{1}{h_{\text{cr},k}} \int_{z_{\text{cr},k}}^{z_{\text{cr},k} + h_{\text{cr},k}} C_{i,1} dz, \quad (3.30)$$

de acordo com a definição de valor médio de uma função entre dois pontos do seu domínio.

Analogamente, a temperatura média da mesma corrente é

$$\bar{T}_{\text{ext},k} = \frac{1}{h_{\text{cr},k}} \int_{z_{\text{cr},k}}^{z_{\text{cr},k} + h_{\text{cr},k}} T_1 dz. \quad (3.31)$$

■ Zona das circulações de cozimento

De seguida, expõe-se a abordagem adoptada nas circulações de cozimento, no que respeita ao interior do digestor. Atente-se na Figura 3.7, onde se evidenciam esquematicamente os aspectos mecânicos e o padrão de escoamento do líquido livre.

O módulo do caudal reciclado nas circulações de cozimento é muito maior do que o caudal de líquido livre desce (cerca de dez vezes maior). Tal facto leva a supor a existência de fortes forças radiais provocadas pela aspiração das bombas. Perante a orientação das referidas correntes à cota da injeção e a sua ordem de grandeza relativa, afigura-se provável que o líquido injectado não se misture com o líquido livre proveniente de cotas superiores, mas, antes, o desloque completamente. Apesar do modelo em desenvolvimento ser unidimensional, tenta-se, de alguma forma, ter em conta estes factos. Para isso, recorre-se a um cone virtual que delimita o espaço por onde se escoam cada um destes “dois líquidos livres”. A lixívia livre oriunda de cotas superiores do digestor flui no exterior do cone, reservando-se o interior deste para a lixívia proveniente da injeção — como se mostra na Figura 3.7.

¹⁰No caso de i ser inorgânico, $\bar{C}_{i,\text{ext},k}$ e $C_{i,1}$ devem, na Equação (3.30), entender-se respectivamente como $\bar{C}_{i,\text{ext},k}^*$ e $C_{i,1}^*$.

O topo do cone coincide com o ponto de injeção da circulação em causa. Já a sua base não é rígida para cada circulação, mas antes depende das condições operatórias e do estado do digestor. O líquido livre contido no digestor à cota da injeção k há-de abandonar o digestor através da altura $h_{cc,k}$ do crivo (a menos do caudal aspirado para o interior das aparas desde então até à cota onde o cone k toca o crivo — desconhecido *a priori* e que se despreza na determinação de $h_{cc,k}$). Então,

$$Q_1|_{z_{inj,k}} = \int_{z_{cr,k}}^{z_{cr,k}+h_{cc,k}} \frac{\Delta Q_{ext,k}}{h_{cr,k}} dz, \quad (3.32)$$

sendo $Q_1|_{z_{inj,k}}$ o caudal de líquido livre existente à altura do ponto de injeção da circulação k . Resolvendo e explicitando o valor de $h_{cc,k}$, vem

$$h_{cc,k} = \frac{Q_1|_{z_{inj,k}}}{\Delta Q_{ext,k}} h_{cr,k}. \quad (3.33)$$

Devido aos grandes caudais de recirculação — quando comparados com o caudal de licor livre que descende no digestor — a altura $h_{cc,k}$ é, em condições normais de operação, significativamente menor que a correspondente altura do crivo, $h_{cr,k}$. Contudo, na situação hipotética de se obter uma altura $h_{cc,k}$ superior a $h_{con,k}$, considera-se que os líquidos livre e injectado se movem respectivamente fora e dentro do cone até ao fundo do crivo, onde sofrem mistura instantânea — uma vez que deixam de existir as forças radiais justificativas do deslocamento do líquido.

Definido geometricamente o cone, é, agora, possível calcular a sua área de secção recta. O diâmetro do cone em função de z , para $z_{inj,k} < z < z_{inj,k} + h_{con,k}$ é

$$d_{con,k} = d_t + \frac{d_d - d_t}{h_{con,k}} (z - z_{inj,k}), \quad (3.34)$$

onde o valor médio do diâmetro do tubo central, d_t , já foi indicada na Tabela 3.1. Assim, a área de secção recta do cone da circulação k é, no domínio já indicado,

$$A_{con,k} = \frac{\pi}{4} d_{con,k}^2. \quad (3.35)$$

■ Zona da extracção principal

No crivo da extracção consideram-se duas zonas distintas:

- uma, superior, onde o líquido livre se escoia lateralmente à medida que desce em cocorrente com as aparas. Esta zona perdura até o líquido se esgotar;

- uma, inferior, onde o líquido tem movimento ascendente, em contracorrente com as aparas, à medida que também se escoam radialmente, até à exaustão.

A técnica usada para calcular a cota do plano que delimita estas duas zonas é similar à desenvolvida para calcular a cota da base do cone virtual descrita acima, apesar das diferenças que existem entre os dois problemas. Assim, a altura entre o topo do crivo da extracção e esse plano virtual de contacto dos dois líquidos, h'_{EXT} , é

$$h'_{\text{EXT}} = \frac{Q_1|_{z_{\text{cr, EXT}}}}{\Delta Q_{\text{ext, EXT}}} h_{\text{cr, EXT}}. \quad (3.36)$$

■ Base do digestor

Um balanço mássico global em estado estacionário à totalidade do líquido no digestor permite relacionar, entre outros, os caudais de lavagem na base do digestor, de líquido na pasta e de licor negro na extracção principal. Desse balanço pode calcular-se o caudal de líquido na pasta como

$$Q_{\text{lp}} = Q_{\text{h}} + Q_{\text{vap}} + Q_{\text{nf}} + Q_{\text{b, c4}} + \sum_{k \in \text{C}} Q_{\text{b, k}} + Q_{\text{lav}} - \Delta Q_{\text{ext, EXT}}. \quad (3.37)$$

Parte deste é o líquido retido no interior das aparas na base do digestor. O restante é a fracção de líquido de lavagem que não ascendeu na coluna, isto é, que a pasta arrastou consigo na descarga. Seja X a fracção do caudal de lavagem que efectivamente ascenderá pelo digestor. Um balanço mássico ao ponto de junção do líquido de retorno e do líquido retido nas aparas na base do digestor permite escrever que

$$Q_{\text{lp}} = Q_{\text{r}}|_Z + (1 - X) Q_{\text{lav}}. \quad (3.38)$$

Logo, é possível calcular a fracção X através de

$$X = 1 - \frac{Q_{\text{lp}} - Q_{\text{r}}|_Z}{Q_{\text{lav}}}. \quad (3.39)$$

Finalmente,

$$Q_1|_Z = X Q_{\text{lav}}. \quad (3.40)$$

O facto de haver retorno de parte do líquido de lavagem, não altera as características (temperatura e composição) do líquido ascendente, na base do digestor. Pode, então escrever-se, para a espécie i (orgânica ou inorgânica¹¹),

$$C_{i,1}|_Z = C_{i,\text{lav}} \quad (3.41)$$

¹¹No caso de i ser inorgânico, $C_{i,1}|_Z$ e $C_{i,\text{lav}}$ devem, na Equação (3.41), entender-se respectivamente como $C_{i,1}^*$ e $C_{i,\text{lav}}^*$.

e, para a temperatura,

$$T_1|_Z = T_{\text{lav}}. \quad (3.42)$$

Devido ao retorno de líquido na base do digestor, a temperatura de descarga da pasta é directamente afectada pela temperatura do líquido de lavagem. Calcula-se a temperatura final de saída da pasta, T_p , através de um balanço energético ao ponto de junção da corrente de retorno com as aparas nas condições da base do digestor. Após rearranjo, tem-se que

$$T_p = \frac{\rho_l c_{p,l} (1 - X) Q_{\text{lav}} T_{\text{lav}} + \rho_a c_{p,a} Q_a T_a|_Z}{Q_p \rho_p c_{p,p}}, \quad (3.43)$$

com

$$\rho_p c_{p,p} = \frac{Q_{\text{lp}}}{Q_p} \rho_l c_{p,l} + \frac{F_s|_Z}{Q_p} \rho_s c_{p,s}, \quad (3.44)$$

isto é,

$$\rho_p c_{p,p} = \frac{Q_{\text{lp}}}{Q_p} \rho_l c_{p,l} + \frac{F_s|_Z}{Q_p} c_{p,s}. \quad (3.45)$$

O caudal volumétrico de pasta é

$$Q_p = Q_{\text{lp}} + \frac{F_s|_Z}{\rho_s}. \quad (3.46)$$

De acordo com a definição apresentada na Equação (1.31), pode escrever-se que a consistência da pasta, na linha de saída, é

$$\mathcal{C} = \frac{F_s|_Z}{F_s|_Z + \rho_l Q_{\text{lp}}}, \quad (3.47)$$

sendo F_s e Q_{lp} dados, respectivamente, pelas Equações (3.58) e (3.37).

3.2.5. Cinética das reacções

O modelo cinético usado como referência neste Capítulo consiste no trabalho de Nóbrega e Castro (1997). Estes autores verificaram experimentalmente que a taxa de degradação dos hidratos de carbono no cozimento *kraft* do *Eucalyptus globulus* não é única. Para descrever com mais acerto os fenómenos químicos de tal degradação propuseram equações distintas para as velocidades de reacção da celulose e das hemiceluloses.

O modelo cinético de Nóbrega e Castro (1997) é conceptualmente similar ao previamente proposto por Pu (1991) para madeiras resinosas — consultar Subcapítulo 2.1

—, embora este autor englobe a totalidade dos hidratos de carbono num único grupo. Contudo, a diferença entre estes dois trabalhos não se restringe à forma parcial ou global de considerar os açúcares. Os autores do modelo mais recente acrescentam que:

- não tomam em consideração os termos correspondentes às substâncias não-reactivas, em virtude de não existir suficiente informação para os identificar;
- com o objectivo de reduzir o número de parâmetros a estimar, consideram as taxas de degradação da celulose e das hemiceluloses de primeira ordem relativamente à concentração de alcali efectivo e à concentração de celulose ou de hemiceluloses, respectivamente;
- é a quantidade de lenhina ainda presente que define todos os pontos de transição (ver Subcapítulo 2.1), inclusive os pontos de transição dos hidratos de carbono;
- propõem uma equação específica para a fase residual da degradação das hemiceluloses, com base na verificação experimental que a quantidade destes compostos orgânicos tende a estabilizar naquela fase.

Efectuaram um programa experimental extenso de mais de 100 cozimentos para diversos tempos de reacção, o que lhes permitiu seguir a “história” do processo. Recorreram a uma gama bastante alargada de condições operatórias, de modo que obtivessem dados experimentais capazes de caracterizar a cinética das reacções químicas. Nomeadamente, usaram: cargas alcalinas de 14%, 18% e 22% expressas em termos de alcalinidade efectiva e usando como composto de referência o Na_2S ; índices de sulfureto de 17%, 25% e 40%; temperaturas de 150 °C, 160 °C e 170 °C. Usaram a informação experimental assim conseguida num processo de optimização, para ajuste do modelo. Tal processo consistiu, mais especificamente, na minimização da soma ponderada do quadrado das diferenças entre as observações experimentais e os correspondentes valores previstos pelo modelo.

Este tratamento de dados conduziu ao modelo cinético que se transcreve de seguida (Equações (3.48)–(3.52)).

As expressões matemáticas que traduzem as velocidades de deslenhificação e de

ataque à celulose e hemiceluloses são, respectivamente,

$$r_L = \begin{cases} -\exp\left(6,12 - \frac{4307,7}{T_a}\right) y_L & \text{fase inicial} \\ -\left[\exp\left(35,19 - \frac{16100,0}{T_a}\right) C_E^* + \right. \\ \quad \left. + \exp\left(29,23 - \frac{14400,0}{T_a}\right) C_E^{*0,03} C_S^{*0,87}\right] y_L & \text{fase principal} \\ -\exp\left(19,64 - \frac{9800,0}{T_a}\right) C_E^* y_H & \text{fase residual} \end{cases} \quad (3.48)$$

$$r_C = \begin{cases} -\exp\left(4,16 - \frac{3708,0}{T_a}\right) C_E^* y_C & \text{fase inicial} \\ -\exp\left(27,28 - \frac{14256,9}{T_a}\right) C_E^* y_C & \text{fase principal} , \\ -\exp\left(27,28 - \frac{14256,9}{T_a}\right) C_E^* y_C & \text{fase residual} \end{cases} \quad (3.49)$$

$$r_H = \begin{cases} -\exp\left(11,62 - \frac{6454,6}{T_a}\right) C_E^* y_H & \text{fase inicial} \\ -\exp\left(18,25 - \frac{9379,9}{T_a}\right) C_E^* y_H & \text{fase principal} , \\ -\exp\left(5,32 - \frac{7443,4}{T_a}\right) C_E^* y_H & \text{fase residual} \end{cases} \quad (3.50)$$

com $[r_i] = [y_i] \times \text{min}^{-1}$, $\forall i \in \mathbf{O}$ (isto é, $[r_i] = \text{min}^{-1}$) e as variáveis de estado expressas nas unidades indicadas na Tabela 3.2.

A mudança de fase é definida pela fracção mássica de lenhina remanescente, de acordo com:

- fase inicial: $y_L > 0,185$;
- fase principal: $0,185 > y_L > 0,020$;
- fase residual: $0,020 > y_L$.

A velocidade de reacção do alcali efectivo representa-se matematicamente por

$$r_E = \frac{1}{\mathcal{R}_{\text{lm}}} [1,01r_L + 8,20(r_C + r_H)], \quad (3.51)$$

onde $[r_E] = [C_E^*] \times \text{min}^{-1}$ (ou seja, $\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$). Como se trata de um modelo cinético homogéneo, \mathcal{R}_{lm} diz respeito à totalidade de líquido (livre e retido) presente no sistema, isto é, admite que as alterações na concentração de alcali provocadas

pela reacção química se repercutem instantaneamente no todo dos líquidos retido e livre.

Constatando serem quase imperceptíveis as variações sofridas pela concentração de hidrogenossulfureto em determinadas circunstâncias, Nóbrega e Castro (1997) consideram que este ião não se “consume” nas reacções químicas (apesar da sua concentração influenciar a velocidade da fase principal da deslenhificação). Assim, a velocidade de reacção do referido ião é virtualmente nula, ou seja,

$$r_S = 0. \quad (3.52)$$

É importante referir, contudo, que este modelo — fruto de um projecto então ainda em fase embrionária — tem algumas limitações e/ou deficiências que de todo não podem ignorar-se aquando da sua aplicação.

Na verdade, tal modelo foi determinado com base em dados laboratoriais obtidos em condições experimentais muito distintas das industriais. As experiências foram conduzidas com aparas secas (cheias de ar), isentas de casca e todas com uma espessura constante de 2 mm. Ainda segundo os seus autores, o modelo não representa convenientemente a fase inicial do cozimento, mesmo do realizado laboratorialmente. Torna-se, assim, necessário usar de um certo cuidado e alguma flexibilidade ao incorporá-lo num modelo do digestor industrial.

Finalmente, este trabalho (Nóbrega e Castro em 1997) — à semelhança de todos os outros desenvolvidos até então — recorre às concentrações do licor livre. Quer isto dizer que, no modelo cinético, se expressam as várias velocidades de reacção química em função das concentrações do licor envolvente das aparas, em detrimento das concentrações verdadeiramente verificadas no líquido de que estão embebidas. Recentemente, alguns autores têm tentado a tarefa mais ousada de medir ou inferir as concentrações do licor retido, o que, em princípio, permitiria uma descrição mais exacta da realidade cinética do processo. Estão actualmente em curso trabalhos desta natureza, nomeadamente para a espécie *Eucalyptus globulus*, que poderão vir a produzir o pretendido modelo cinético heterogéneo.

O uso do modelo cinético de Nóbrega e Castro (1997) (homogéneo, sob o ponto de vista dos licores livre e retido) num modelo heterogéneo do digestor, onde os referidos licores são perfeitamente distinguíveis, acarreta, necessariamente, algum erro. Por um lado, é lógico admitir que as velocidades de reacção dependam das concentrações do licor retido — que nem sempre se aproximam das do licor livre —, uma vez que é o licor retido que contacta directamente com a matriz sólida da aparas sob cozimento. Por outro, comete-se erro ao calcular as velocidades de reacção, usando as concentrações do licor retido, através de equações propostas por

um modelo cinético desenvolvido com base nas concentrações medidas no licor livre. Além disso, uma vez que a quase totalidade da reacção ocorre no interior da apara, o consumo de alcali por reacção química manifesta-se numa redução imediata da sua concentração *apenas* no líquido retido. Posteriormente, este facto sentir-se-á também no líquido livre, mas só em resultado dos fenómenos de transferência de massa entre as duas fases. Num modelo heterogéneo a velocidade de reacção do alcali tem de ser corrigida para uma relação líquido madeira, $\mathcal{R}_{\text{lm}}^*$, que contemple unicamente a quantidade de líquido no interior da apara — variável ao longo do cozimento. Assim, \mathcal{R}_{lm} da Equação 3.51 deve ser substituída por $\mathcal{R}_{\text{lm}}^*$ dada por

$$\mathcal{R}_{\text{lm}}^* = 10^3 \frac{Q_r}{F_s|_0}, \quad (3.53)$$

de onde se obtém

$$\mathcal{R}_{\text{lm}}^* = 10^3 \frac{\varepsilon_a}{\rho_{a,AS}}. \quad (3.54)$$

Não foi, contudo, por facilitismo que se adoptou o modelo cinético proposto por Nóbrega e Castro (1997). A decisão de usar um modelo cinético homogéneo — tomada, generalizadamente, pelos autores de modelos heterogéneos de digestores — deve interpretar-se à luz do conhecimento disponível: actualmente, não existe ainda um modelo heterogéneo credível para o cozimento *kraft* do *Eucalyptus globulus*. É uma decisão consciente das suas limitações. Esta percepção está na origem de um posterior reajuste do modelo cinético inicialmente sugerido por Nóbrega e Castro (1997), por forma a compatibilizá-lo com as características do modelo do digestor aqui proposto (ver, à frente, Subcapítulo 3.4).

Uma última nota para referir que o modelo cinético de Nóbrega e Castro (1997) — à semelhança, aliás, da maioria dos modelos cinéticos propostos até ao momento — ignora quaisquer reacções de reprecipitação que o material orgânico já dissolvido, nomeadamente a lenhina, possa eventualmente sofrer. Por este facto, não será possível, ao modelo global, um grande rigor no estudo de digestores cuja operação tenha em conta esse facto (por exemplo, Lo-Solids™).

3.2.6. Parâmetros do modelo

Analise-se as Equações (3.10)–(3.15) que constituem o modelo proposto. Além das variáveis de estado (apresentadas sucintamente na Tabela 3.2), nessas equações figura todo um conjunto de parâmetros que é necessário conhecer para estabelecimento completo do modelo. Enumeram-se, abaixo, esses parâmetros (exceptuando os cinéticos, por já terem sido identificados na Secção anterior), explicando-se o modo de

obtenção de cada um deles: deduzem-se processos de cálculo para quantificação das dependências que alguns apresentam relativamente às variáveis de estado, expõem-se as bases em que foram arbitrados outros e indica-se a proveniência bibliográfica dos dados retirados da literatura da especialidade.

Velocidade da apara: A velocidade de escoamento das aparas ao longo da coordenada axial do digestor é directamente proporcional ao caudal volumétrico de aparas e inversamente proporcional à área de secção recta do digestor efectivamente disponível à passagem das partículas, ou seja,

$$u_a = \frac{Q_a}{A_d (1 - \varepsilon_d)}. \quad (3.55)$$

A área de secção recta do digestor é dada por

$$A_d = \frac{\pi}{4} d_d^2. \quad (3.56)$$

O caudal volumétrico de aparas — constante, em estado estacionário, ao longo do digestor — calcula-se com base no caudal mássico de sólido no topo do sistema, $F_s|_0$:

$$Q_a = \frac{F_s|_0}{\rho_s (1 - \varepsilon_a|_0)}, \quad (3.57)$$

sendo ρ_s a massa volúmica da matriz sólida (ver Equação (1.8)), $\varepsilon_a|_0$ a porosidade da apara à entrada do digestor (ver Tabela 1.2) e $F_s|_0$ o caudal mássico de aparas no topo do digestor (ver Equação (3.16)). Uma variável relacionada com este caudal é o caudal mássico de sólido — variável ao longo do digestor, ao invés do que acontece com o caudal volumétrico de aparas. O caudal mássico de sólido obtém-se directamente da porosidade local das aparas, isto é,

$$F_s = (1 - \varepsilon_a) Q_a \rho_s. \quad (3.58)$$

Note-se que a Equação (3.57) é um caso particular (condições no topo) da Equação (3.58).

Velocidade do líquido livre: Analogamente, a velocidade que anima o líquido livre é definida como a razão entre o caudal volumétrico de líquido livre e a área de secção recta do digestor efectivamente disponível à passagem da corrente de líquido livre:

$$u_l = \frac{Q_l}{A_d^* \varepsilon_d}, \quad (3.59)$$

com

$$A_d^* = \begin{cases} A_d - A_{\text{con},k} & z_{\text{inj},k} < z < z_{\text{con},k} \text{ (exterior ao cone de } k) \\ A_{\text{con},k} & z_{\text{inj},k} < z < z_{\text{con},k} \text{ (interior ao cone de } k) , \\ A_d & \text{nos restantes casos} \end{cases} \quad (3.60)$$

com k a representar as circulações C_5 e C_6 . Vejam-se o item anterior e a Secção 3.2.4 para o cálculo de A_d e A_{con} , respectivamente.

Quanto ao caudal volumétrico de líquido livre pode dizer-se, de forma genérica, que varia ao longo do digestor em virtude de:

- haver uma corrente de líquido livre que é absorvida para o interior das aparas em resultado da progressiva destruição química da matriz sólida — que se traduz numa porosidade intraparticular monotona crescente. A variação do vector caudal de líquido livre ao longo de z originada por este motivo é o simétrico da variação que o vector caudal volumétrico de líquido retido experimenta;
- se fazer injeção de líquido a partir do exterior, a determinadas cotas;
- se efectuar extracção de líquido livre em determinados intervalos da coordenada axial z , nas zonas de crivos.

Um balanço microscópico mássico global ao líquido livre permite concluir que, em estado estacionário, o caudal volumétrico do referido licor varia ao longo do digestor de acordo com

$$\underbrace{\frac{dQ_l}{dz}}_{\substack{\geq 0 \\ < 0}} = - \underbrace{\frac{dQ_r}{dz}}_{\leq 0} - \underbrace{\frac{dQ_{\text{ext}}}{dz}}_{\leq 0} + \underbrace{\frac{dQ_{\text{inj}}}{dz}}_{\geq 0}. \quad (3.61)$$

Relembre-se que Q_l é positivo quando o licor livre tem movimento descendente e negativo quando tem movimento ascendente.

De acordo com os pressupostos estabelecidos, considera-se o caudal injectado cumulativo, Q_{inj} , como uma sequência de degraus (adição pontual) ao longo da coordenada axial z , como se esquematiza na Figura 3.11. Então, o caudal injectado por unidade de altura do digestor (isto é, a derivada da função cumulativa Q_{inj} relativamente a z) é nula ao longo do digestor excepto nos pontos onde as circulações são introduzidas. Ou seja, $\frac{dQ_{\text{inj}}}{dz}$ é um conjunto sequencial

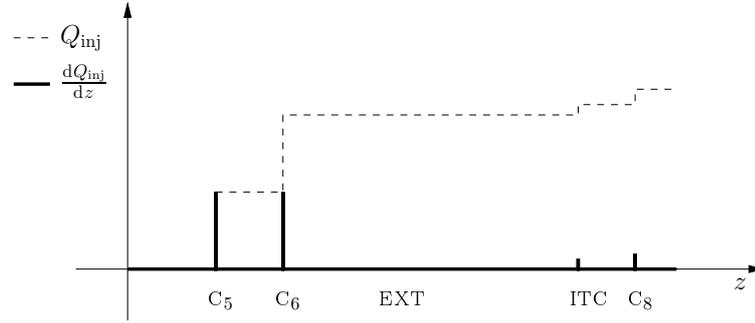


FIGURA 3.11.: Representação qualitativa das funções Q_{inj} e sua derivada ao longo da coordenada axial z .

de impulsos, dados por

$$\frac{dQ_{inj}}{dz} = \sum_{\forall k \in C} \Delta Q_{inj,k} \delta(z - z_{inj,k}), \quad (3.62)$$

onde $\delta(z)$ é a função delta de Dirac generalizada, definida como

$$\int_a^b \delta(z) dz = \begin{cases} 1 & a \leq 0 \leq b \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad (3.63)$$

e $z_{inj,k}$, no argumento da função delta de Dirac (Equação (3.62)), representa a coordenada longitudinal do ponto de injeção da circulação k (ver Figura 3.9 e Tabela 3.1). Ainda na Equação (3.62), o caudal injectado na circulação genérica k , $\Delta Q_{inj,k}$, calcula-se de acordo com a Equação (3.25). Finalmente, refira-se que nos intervalos da coordenada axial onde, para o mesmo valor de z , se analisam duas situações distintas (dentro e fora do cone das circulações C_5 e C_6), se considera $\frac{dQ_{inj}}{dz}$ permanentemente nulo no exterior do cone. Nestes intervalos de z , a Equação (3.62) diz obviamente respeito ao *interior* do cone. Tendo em atenção as zonas especiais da C_5 e da C_6 , pode escrever-se com mais propriedade que

$$\frac{dQ_{inj}}{dz} = \begin{cases} 0 & \text{exterior do cone} \\ \sum_{\forall k \in C} \Delta Q_{inj,k} \delta(z - z_{inj,k}) & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.64)$$

A extracção de líquido do digestor ocorre de forma intermitente ao longo da sua coordenada longitudinal, verificando-se apenas nas zonas munidas de cri- vos. Como oportunamente referido (Secção 3.2.1), admite-se que o módulo da

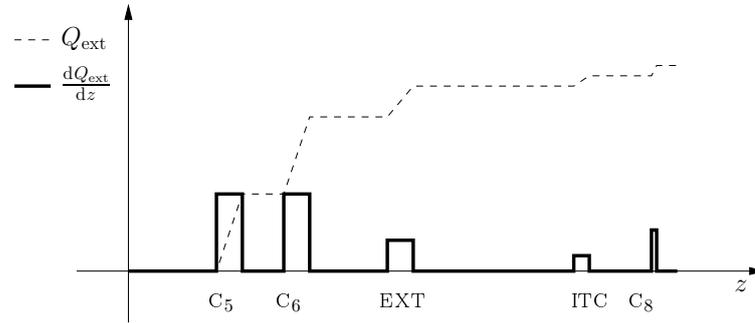


FIGURA 3.12.: Representação qualitativa das funções Q_{ext} e sua derivada ao longo da coordenada axial z .

velocidade de escape do líquido é o mesmo para qualquer ponto de um determinado crivo, independentemente da sua localização angular e axial. Assim, o caudal extraído cumulativo ao longo de z tem a forma exibida na Figura 3.12: rampa nas zonas de crivos e constante onde não existem crivos. Ou seja, o caudal volumétrico parcial que se escoia lateralmente por altura infinitesimal dz (isto é, a derivada de Q_{ext} relativamente a z), situado num determinado crivo, é independente de z para todo o z pertencente a esse crivo. A função $\frac{dQ_{\text{ext}}}{dz}$ é, então, definida por pulsos, cuja amplitude é constante e diferente de zero para os intervalos de z pertencentes aos crivos. A amplitude de cada um deles pode facilmente calcular-se com base na totalidade do caudal extraído através dos crivos da circulação respectiva: o caudal extraído total numa determinada circulação é a soma dos caudais parciais extraídos em cada elemento de volume do crivo respectivo, isto é, a área abaixo do pulso da circulação considerada (ver Equações (3.28) e (3.29)).

Tem-se, assim, que

$$\frac{dQ_{\text{ext}}}{dz} = \sum_{\forall k \in \text{CU}\{\text{EXT}\}} \Delta Q_{\text{ext},k} \mathcal{P}(z - z_{\text{cr},k}, h_{\text{cr},k}), \quad (3.65)$$

onde $\mathcal{P}(z, h)$ é a função pulso rectangular unitário, definida como a h -ésima parte da soma algébrica da função de Heaviside, $\mathcal{H}(z)$, com o seu simétrico transladado de h unidades:

$$\mathcal{P}(z, h) = \frac{1}{h} [\mathcal{H}(z) - \mathcal{H}(z - h)], \quad (3.66)$$

ou seja,

$$\mathcal{P}(z, h) = \begin{cases} 1/h & 0 \leq z \leq h \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.67)$$

Naturalmente, a Equação (3.65) não é válida para as zonas em que os elementos de volume não contactam com o crivo. No interior dos cones virtuais definidos para as circulações C_5 e C_6 — consulte-se a Secção 3.2.4 —, $\frac{dQ_{\text{ext}}}{dz}$ é nula, pelo que

$$\frac{dQ_{\text{ext}}}{dz} = \begin{cases} 0 & \text{interior do cone} \\ \sum_{\forall k \in \text{CU}\{\text{EXT}\}} \Delta Q_{\text{ext},k} \mathcal{P}(z - z_{\text{cr},k}, h_{\text{cr},k}) & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.68)$$

Por fim, o caudal de líquido retido consiste no produto entre o caudal volumétrico de aparas e a respectiva porosidade intraparticular, ou seja,

$$Q_r = Q_a \varepsilon_a. \quad (3.69)$$

Então, como o primeiro é constante em estado estacionário por o volume individual de cada apara não se alterar ao longo do cozimento,

$$\frac{dQ_r}{dz} = Q_a \frac{d\varepsilon_a}{dz}. \quad (3.70)$$

As Equações (3.69) e (3.70) são aplicáveis às zonas onde A_d^* coincide com A_d . Nas zonas onde se definem os cones virtuais de líquido livre, o caudal volumétrico de aparas a considerar é a fracção de Q_a que passa através da área de secção recta do elemento de volume. O fluxo é constante, mas a área de secção recta do elemento de volume varia. Admitindo que o caudal de aparas está perfeitamente distribuído pela área de secção recta do digestor, a Equação (3.69) é corrigida por

$$Q_r = \frac{A_d^*}{A_d} Q_a \varepsilon_a, \quad (3.71)$$

sendo Q_r o caudal de líquido retido que passa através do elemento de volume e Q_a o caudal de aparas que se escoia através da *totalidade* do círculo que constitui a secção recta do digestor. Considere-se, agora, que a altura dz é pequena o suficiente para aproximar os elementos de volume no interior e exterior dos cones por elementos de paredes verticais — sendo a área de dois elementos contíguos diferente. Então, a Equação (3.70) pode generalizar-se por

$$\frac{dQ_r}{dz} = \frac{A_d^*}{A_d} Q_a \frac{d\varepsilon_a}{dz}. \quad (3.72)$$

Porosidade da apara: A porosidade da apara foi definida no Capítulo 1 (página 21) pela Equação (1.1).

Como o volume de poros é dado pela diferença entre o volume total da apara e o volume ocupado pela matriz sólida, a Equação (1.1) é equivalente a

$$\varepsilon_a = \frac{V_a - V_s}{V_a}. \quad (3.73)$$

Atendendo, agora, à definição de massa volúmica da matriz sólida (Equação (1.6)), pode escrever-se que

$$\varepsilon_a = 1 - \frac{m_s}{\rho_s V_a}. \quad (3.74)$$

Fazendo uso do conceito de rendimento (Equação (1.33), página 35), é, ainda, possível escrever

$$\varepsilon_a = 1 - \frac{\eta m_s|_0}{\rho_s V_a}. \quad (3.75)$$

Recorrendo novamente à definição de massa volúmica da matriz sólida, obtém-se

$$\varepsilon_a = 1 - \eta \frac{V_s|_0}{V_a}. \quad (3.76)$$

Finalmente, tendo em consideração a definição de porosidade da apara, pode escrever-se que

$$\varepsilon_a = 1 - \eta (1 - \varepsilon_a|_0), \quad (3.77)$$

onde $\varepsilon_a|_0$ representa a porosidade intraparticular da apara quando dá entrada no topo do digestor (isto é, para $z = 0$).

Repare-se que o rendimento — e, portanto, também a porosidade da apara — é função das variáveis de estado associadas à fase sólida. De facto, das definições das referidas variáveis de estado (Equação (3.3)) e de rendimento (Equação (1.33)) vem a fórmula final de cálculo daquela variável:

$$\eta = \sum_{\forall i \in \mathbf{O}} y_i, \quad (3.78)$$

ou seja, o rendimento é a soma das fracções mássicas em base de madeira absolutamente seca de cada um dos componentes orgânicos que constituem a matriz sólida.

Das Equações (3.77) e (3.78) pode concluir-se que

$$\frac{d\varepsilon_a}{dz} = -(1 - \varepsilon_a|_0) \sum_{\forall i \in \mathbf{O}} \frac{dy_i}{dz}. \quad (3.79)$$

Porosidade do leito: A porosidade do leito no digestor consiste em

$$\varepsilon_d = \frac{V_d - V_a}{V_d} = \frac{V_l}{V_d} \quad (3.80)$$

(que se obtém aplicando a definição geral de porosidade de um leito, dada pela Equação (1.9), ao leito existente no interior do digestor).

O parâmetro em estudo pode calcular-se, ao longo do digestor, particularizando a Equação (1.14) para o caso do leito que sofreu compactação ser o leito de aparas no interior do digestor. Então

$$\varepsilon_d = 1 - f_c (1 - \varepsilon_{pi}). \quad (3.81)$$

O valor numérico da porosidade da pilha consta da Tabela 1.3. A compactação do leito de aparas aumenta ao longo do digestor. Aproxima-se o comportamento do factor de compactação ao longo da coordenada axial do digestor por

$$f_c = \begin{cases} 0,032z + 1,01 & z < 35,9 \\ 2,16 & z \geq 35,9 \end{cases}. \quad (3.82)$$

Esta função resultou de um ajuste grosseiro de dados provenientes do fabricante do digestor. Para mais detalhes sobre este assunto deve consultar-se o Apêndice A.

Massa volúmica da apara absolutamente seca: Recorde-se que a massa volúmica da apara absolutamente seca foi definida pela Equação (1.3). Como então oportunamente discutido (Secção 1.5.1), desprezam-se as variações de natureza biológica inevitavelmente associadas a esta variável. Adopta-se, neste trabalho, o valor médio constante já indicado na Tabela 1.2.

Coefficiente global de transferência de calor: O fluxo energético através do filme depende da espessura deste (quanto mais fino for, maior será o correspondente coeficiente de transferência de calor). Não é viável determinar experimentalmente aquela espessura, mas sabe-se que depende das velocidades relativas entre as duas fases envolvidas. Quanto maior for a velocidade de uma delas relativamente à outra, mais fino será o filme e, portanto, maior será o coeficiente global de transferência de calor. Na zona em contracorrente, as velocidades relativas das duas fases são significativamente superiores às verificadas na parte em que descem em cocorrente. Assim consideram-se dois valores distintos,

havendo a seguinte relação entre eles:

$$U = \begin{cases} U_{\text{COC}} & z \leq z_{\text{cr,EXT}} + h'_{\text{EXT}} \\ U_{\text{CNT}} & \text{caso contrário} \end{cases} . \quad (3.83)$$

Repare-se que esta grandeza não diz, no contexto deste modelo, respeito unicamente ao filme. Deve antes ser entendida como uma grandeza inversamente proporcional à resistência à transferência de calor aditiva no filme e no interior da apara. Como não se consideram gradientes de temperatura intraparticulares, a temperatura da apara, T_a , representa uma temperatura média no interior daquela — não necessariamente a sua temperatura superficial. Assim, o coeficiente de transferência usado é o inverso dessa “resistência média global”.

O conjunto destes coeficientes serão alvo de um ajuste, a detalhar no Subcapítulo 3.4.

Coefficientes globais de transferência de massa: Pelas razões expostas no item anterior, considera-se o coeficiente de transferência de massa para a espécie i como

$$K_i = \begin{cases} K_{i,\text{COC}} & z \leq z_{\text{cr,EXT}} + h'_{\text{EXT}} \\ K_{i,\text{CNT}} & \text{caso contrário} \end{cases} . \quad (3.84)$$

De igual forma, também estes coeficientes são grandezas médias globais, cujos valores são o resultado de um ajuste (Subcapítulo 3.4).

Produto da massa volúmica pela capacidade térmica mássica de um licor:

Não se tem em conta o efeito directo da temperatura em $\rho_1 c_{p,1}$ assim como não se considera a dependência de $\rho_1 c_{p,1}$ relativamente à composição do líquido. Então $\rho_1 c_{p,1}$ aplica-se a qualquer corrente líquida envolvida no sistema em estudo (licores livre, retido, branco, de lavagem, etc.).

[Christensen et al. \(1982\)](#) sugere que se considere a capacidade térmica mássica do licor sensivelmente igual à da água ($4,19 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Então, fazendo também a massa volúmica das correntes líquidas sensivelmente igual à da água à temperatura ambiente, vem que $\rho_1 c_{p,1}$ vale aproximadamente $4200 \text{ kJ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Produto da massa volúmica pela capacidade térmica mássica da apara: Entende-se por “apara” o total de material sólido e líquido retido no seu interior. Como a porosidade da apara aumenta ao longo do digestor, as quantidades

relativas de sólido e líquido variam e, portanto, também varia o produto entre a massa volúmica e a capacidade térmica mássica a pressão constante da apara. Este produto pode, então, ser entendido como tendo duas contribuições distintas, correspondentes às duas fases que constituem a apara, ponderadas pelas quantidades relativas de cada uma dessas fases. Assim, pode escrever-se, para uma cota genérica do digestor, que

$$\rho_a c_{p,a} = (1 - \varepsilon_a) \rho_s c_{p,s} + \varepsilon_a \rho_l c_{p,l}, \quad (3.85)$$

onde $\rho_l c_{p,l}$ foi dado no item imediatamente anterior.

Também não se tem em conta o efeito directo da temperatura em $\rho_s c_{p,s}$. Christensen *et al.* (1982) propõe $1,47 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para $c_{p,s}$. Então, $\rho_s c_{p,s}$ é aproximadamente $2200 \text{ kJ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Calor de reacção: Este é um parâmetro cujo valor adoptado provém de um ajuste (descrito no Subcapítulo 3.4).

3.2.7. Modelo final

As Equações (3.10)–(3.15), que constituem o modelo dinâmico do sistema, podem simplificar-se atendendo a que:

1. em estado estacionário, as derivadas parciais relativamente à variável independente t são nulas;
2. a massa volúmica da madeira absolutamente seca é constante.
3. o produto $(1 - \varepsilon_d) u_a$ é constante ao longo de z , apesar de tanto u_a como ε_d variarem (como se depreende da definição de u_a — Equação (3.55));
4. pela definição de porosidade do leito, pode escrever-se que

$$\frac{dA_a}{dV_d} = \frac{dA_a}{\frac{dV_a}{(1-\varepsilon_d)}} = \frac{A_{1a}}{V_{1a}} \frac{dn_a}{dn_a} (1 - \varepsilon_d) = \frac{A_{1a}}{V_{1a}} (1 - \varepsilon_d), \quad (3.86)$$

representando A_{1a} e V_{1a} a área superficial e o volume, respectivamente, de uma única apara e dn_a o número de aparas existentes no volume infinitesimal dV_d . Como a geometria de cada apara se mantém inalterada ao longo do cozimento (consultar Secção 3.2.1), a razão entre a área e o volume de cada uma delas é também constante durante o processo.

5. de acordo com as considerações referidas aquando da escrita da Equação (3.72) e que se traduzem em aproximar a superfície cónica por uma série de “socialcos” (o que é válido para alturas infinitesimais dz),

$$\frac{dQ_r}{dV_d} \approx \frac{1}{A_d^*} \frac{dQ_r}{dz}. \quad (3.87)$$

Ou seja, atendendo ainda às Equação (3.72) e (3.55),

$$\frac{dQ_r}{dV_d} = u_a (1 - \varepsilon_d) \frac{d\varepsilon_a}{dz}. \quad (3.88)$$

6. recorrendo novamente às considerações referidas no item 5, é possível escrever

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{Q_1}{A_d^*} \right) \approx \frac{1}{A_d^*} \frac{dQ_1}{dz}. \quad (3.89)$$

7. nos pontos de injeção, a área A_d^* é A_d (ver Equação (3.60)).

Com base nos itens 1–3, a Equação (3.10) simplifica-se matematicamente, originando a Equação (3.90). $\forall i \in \mathbf{O}$

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{r_i}{u_a}. \quad (3.90)$$

Pelos itens 1, 3 e 4 e Equação (3.72), a Equação (3.11) dá origem a

$$u_a (1 - \varepsilon_d) \frac{d}{dz} (\varepsilon_a C_{i,r}) = |r_i| (1 - \varepsilon_d) \alpha_i + K_i^* (1 - \varepsilon_d) (C_{i,1} - C_{i,r}) + (1 - \varepsilon_d) \frac{d\varepsilon_a}{dz} u_a C_{i,1}, \quad (3.91)$$

onde K_i^* é o coeficiente global de transferência de massa, K_i , afectado de uma constante:

$$K_i^* = K_i \frac{A_{1a}}{V_{1a}}. \quad (3.92)$$

Manipulando matematicamente a Equação (3.91) obtém-se, finalmente, a Equação (3.93). $\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}^2$

$$\frac{dC_{i,r}}{dz} = \frac{|r_i| \alpha_i}{\varepsilon_a u_a} + \frac{1}{\varepsilon_a} \left(\frac{K_i^*}{u_a} + \frac{d\varepsilon_a}{dz} \right) (C_{i,1} - C_{i,r}). \quad (3.93)$$

¹²No caso de i ser inorgânico, $C_{i,r}$ e $C_{i,1}$ devem, nas Equações (3.91) e (3.93), entender-se respectivamente como $C_{i,r}^*$ e $C_{i,1}^*$.

Pelos itens 1, 4, 5, 6 e 7, a Equação (3.13) pode transformar-se em

$$\frac{dC_{i,1}}{dz} = -\frac{K_i^* (1 - \varepsilon_d)}{\varepsilon_d u_1} (C_{i,1} - C_{i,r}) + \frac{1}{A_d \varepsilon_d u_1} \frac{dQ_{inj}}{dz} (C_{i,inj} - C_{i,1}). \quad (3.94)$$

Atendendo aos itens 1, 4 e 5, a Equação (3.14) origina, após conveniente rearranjo matemático,

$$\frac{dT_a}{dz} = \frac{\rho_{a,AS} (-\Delta H_R)}{u_a \rho_a c_{p,a}} \sum_{i \in O} |r_i| + \frac{1}{\rho_a c_{p,a}} \left(\frac{U^*}{u_a} + \rho_1 c_{p,1} \frac{d\varepsilon_a}{dz} \right) (T_1 - T_a). \quad (3.95)$$

Finalmente, pelos itens 1, 4, 5 e 7, a Equação (3.15) é matematicamente equivalente a

$$\frac{dT_1}{dz} = -\frac{U^* (1 - \varepsilon_d)}{\varepsilon_d u_1 \rho_1 c_{p,1}} (T_1 - T_a) + \frac{1}{A_d \varepsilon_d u_1} \frac{dQ_{inj}}{dz} (T_{inj} - T_1), \quad (3.96)$$

onde U representa o produto do coeficiente global de transferência de calor, U , por uma constante:

$$U^* = U \frac{A_{1a}}{V_{1a}}. \quad (3.97)$$

3.2.8. Outras grandezas

Existem, ainda, certas variáveis processuais relevantes que não estão explicitamente incluídas nas equações do modelo.

Índice kappa: O significado do índice kappa, κ , foi exposto atrás (página 35). Admite-se a Equação (1.35) válida para as condições de cozimento verificadas ao longo de todo o digestor. Note-se, porém, que tal corresponde a pura abstracção para a parte inicial do digestor, onde as aparas apresentam um grau de cozimento ainda tão baixo que não seriam passíveis de serem submetidas ao correspondente teste experimental. A fracção de lenhina em base de pasta absolutamente seca, y_L^* , que figura na Equação (1.35) obtém-se a partir da variável de estado fracção de lenhina em base de aparas processada absolutamente seca, y_L , de acordo com

$$y_L^* = \frac{y_L}{\eta}. \quad (3.98)$$

Teor de sólidos: A Equação (1.22) (página 29) traduz matematicamente a definição de teor de sólidos de uma amostra de licor e a Equação (1.23) generaliza-a na perspectiva da operação contínua do digestor. É agora necessário desenvolver

uma estratégia para o cômputo das grandezas envolvidas nessa definição a partir das características do licor, conhecidas ao longo do digestor através do modelo matemático. A Equação (1.22) (ou, equivalentemente, a Equação (1.23)) pode, ainda, escrever-se como

$$\mathcal{S}_j = \frac{m_{\text{sd},j}}{V_{\text{amt},j} \rho_j} \times 100\%, \quad (3.99)$$

onde $V_{\text{amt},j}$ representa o volume de amostra do licor j e ρ_j a massa volúmica desse licor.

Um licor de cozimento contém toda uma panóplia de materiais dissolvidos: espécies orgânicas provenientes da madeira; espécies inorgânicas ainda não reagidas; extractáveis (e cinzas) igualmente provenientes da madeira; além da carga morta (como detalhado na Secção 1.5.2, página 25).

Para determinar numericamente a massa de sólidos dissolvidos no licor é imprescindível contabilizar todas estas contribuições e fazê-lo num contexto de ausência total de solvente (água) como impõem os trâmites da determinação experimental (isto é, a evaporação do solvente em estufa). Neste ponto merece especial atenção a forma como o material inorgânico se comporta em solução durante o procedimento experimental. Ao evaporar a água da solução, o equilíbrio químico (1.15) — no início do teste experimental deslocado completamente para a direita — move-se em sentido inverso, isto é, no sentido da formação de ião sulfureto (S^{2-}). Por fim, quando toda a água já evaporou, o equilíbrio está completamente deslocado para a esquerda. Resumindo, durante o procedimento experimental para determinação do teor de sólidos o equilíbrio químico (1.15) desloca-se em sentido inverso até o ião limitante (HS^- ou OH^- , dependendo de qual está em menor concentração molar inicial na amostra) deixar de estar presente. No fim da evaporação:

- o ião limitante esgotou-se, pelo que não há sais deste ião no resíduo seco;
- a quantidade restante do outro ião (isto é, a diferença entre a sua quantidade inicial e a quantidade inicial do ião limitante) dá origem ao sal de sódio correspondente, uma vez que os licores possuem grandes quantidades de catião sódio dissolvido;
- o ião sulfureto, S^{2-} , formado (cuja quantidade é igual à quantidade inicial de ião limitante) precipita na forma de Na_2S ;

Formam-se sulfureto de sódio (Na_2S) e um dos dois compostos seguintes: hidróxido de sódio (NaOH) ou hidrogenossulfureto de sódio (NaHS), consoante

for maior a concentração do licor amostrado em ião hidróxido (OH^-) ou em ião hidrogenossulfureto (HS^-), respectivamente.

A concentração de um licor nas diversas espécies determina *per si* a massa de sólidos dissolvidos aquando de um eventual teste experimental a uma amostra desse licor. As variáveis de estado do modelo do digestor incluem a concentração de ambos os licores (livre e retido) em materiais orgânicos, nos iões OH^- e HS^- (a partir dos quais se pode calcular a massa de Na_2S e ou NaOH ou NaHS), mas não contemplam os restantes conjuntos, a saber: carga morta e extractáveis. Entre introduzir mais quatro variáveis de estado que definiriam estes dois conjuntos nos licores livre e retido (o que se traduziria num cálculo mais rigoroso) e contabilizar a contribuição da carga morta e dos extractáveis de forma mais aproximada mas sem aumentar o número de variáveis de estado, optou-se por esta última — escolha que se afigura acertada até porque estas quatro hipotéticas variáveis de estado dependeriam das actuais mas, de todo, não as afectariam.

Nessa contabilização aproximada, considera-se que a transferência de massa destes materiais entre os líquidos livre e retido é instantânea e que, na parte em contracorrente do digestor, a concentração de cada um destes materiais segue uma recta oblíqua de declive negativo. No topo, pressupõe-se que os extractáveis da madeira se dissolvem instantaneamente na totalidade dos líquidos livre e retido. A concentração mássica de qualquer dos líquidos em extractáveis é, então,

$$C_{\text{ex}} = \frac{(1 - \eta|_0) F_s|_0}{Q_l|_0 + Q_r|_0}, \quad (3.100)$$

desde o topo até à injeção da circulação C_5 , onde ocorre uma diluição devido à adição de líquido que não contém extractáveis. A diluição repete-se na circulação C_6 . A Equação (3.101) traduz a actualização da concentração mássica de extractáveis em qualquer das duas circulações, genericamente indicadas por k .

$$C_{\text{ex}} = \frac{(1 - \eta|_0) F_s|_0}{Q_l|_{z_{\text{inj}, k\ominus}} + Q_r|_{z_{\text{inj}, k\ominus}} + Q_{b, k}}, \quad (3.101)$$

onde o $z_{\text{inj}, k\ominus}$ significa “à cota da injeção k mas *antes* desta ocorrer”. A concentração revista na circulação C_6 mantém-se até à extracção principal. Daí em diante, a concentração é imposta segundo uma recta caracterizada por um declive \mathcal{M}_{ex} e uma ordenada na origem \mathcal{B}_{ex} , ou seja,

$$C_{\text{ex}} = \mathcal{M}_{\text{ex}} z + \mathcal{B}_{\text{ex}}, \quad (3.102)$$

com

$$\mathcal{M}_{\text{ex}} = \frac{C_{\text{ex}}|_{\text{EXT}}}{z|_{\text{EXT}} - Z} \quad (3.103)$$

e

$$\mathcal{B}_{\text{ex}} = C_{\text{ex}}|_{\text{EXT}} - \mathcal{M}_{\text{ex}} z|_{\text{EXT}}. \quad (3.104)$$

No que concerne à carga morta, o raciocínio é análogo ao seguido para os extractáveis, diferindo apenas no facto de o licor branco injectado ao longo do digester conter o material agora em estudo (carga morta). Matematicamente tem-se, então, para ambos os líquidos retido e livre do topo até à primeira injeção que

$$C_{\text{cm}} = \frac{C_{\text{cm,b}} Q_{\text{b,c}_4}}{Q_{\text{l}|_0} + Q_{\text{r}|_0}}, \quad (3.105)$$

onde $C_{\text{cm,b}}$ representa a concentração mássica de carga morta no licor branco. Em cada uma das circulações C_5 e C_6 a concentração mássica de carga morta é actualizada de acordo com

$$C_{\text{cm}} = \frac{C_{\text{cm}}|_{z_{\text{inj},k\ominus}} Q_{\text{l}}|_{z_{\text{inj},k\ominus}} + Q_{\text{r}}|_{z_{\text{inj},k\ominus}} + C_{\text{cm,b}} Q_{\text{b},k}}{Q_{\text{l}}|_{z_{\text{inj},k\ominus}} + Q_{\text{r}}|_{z_{\text{inj},k\ominus}} + Q_{\text{b},k}}, \quad (3.106)$$

com k a indicar a circulação C_5 ou C_6 . A partir da extracção principal a concentração é definida segundo a recta

$$C_{\text{cm}} = \mathcal{M}_{\text{cm}} z + \mathcal{B}_{\text{cm}}, \quad (3.107)$$

com

$$\mathcal{M}_{\text{cm}} = \frac{C_{\text{cm}}|_{\text{EXT}} - 2}{z|_{\text{EXT}} - Z} \quad (3.108)$$

e

$$\mathcal{B}_{\text{cm}} = C_{\text{cm}}|_{\text{EXT}} - \mathcal{M}_{\text{cm}} z|_{\text{EXT}}. \quad (3.109)$$

Do exposto vem que a massa de sólidos dissolvidos por volume de amostra de licor j é dada por

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{sd},j}}{V_{\text{amt},j}} = & M_{\text{NaOH}} C_{\text{OH}^-,j}^* + M_{\text{NaHS}} C_{\text{HS}^-,j}^* + M_{\text{Na}_2\text{S}} C_{\text{S}^{2-},j}^* + \\ & + \sum_{\forall i \in \mathcal{O}} C_{i,j} + C_{\text{cm}} + C_{\text{ex}}, \end{aligned} \quad (3.110)$$

onde a concentração molar do licor j em ião OH^- , $C_{\text{OH}^-,j}^*$, é dado por

$$C_{\text{OH}^-,j}^* = \begin{cases} C_{\text{E},j}^* - C_{\text{S},j}^* & C_{\text{S},j}^* \leq C_{\text{E},j}^* \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad (3.111)$$

a concentração molar do licor j em ião HS^- , $C_{\text{HS}^-,j}^*$, é definida por

$$C_{\text{HS}^-,j}^* = \begin{cases} 0 & C_{\text{S},j}^* \leq C_{\text{E},j}^* \\ C_{\text{S},j}^* - C_{\text{E},j}^* & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.112)$$

e a concentração molar do licor j em ião sulfureto, $C_{\text{S}^{2-},j}^*$, é

$$C_{\text{HS}^-,j}^* = \begin{cases} C_{\text{S},j}^* & C_{\text{S},j}^* \leq C_{\text{E},j}^* \\ C_{\text{E},j}^* & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.113)$$

Paralelamente, e supondo que o volume da solução é praticamente igual ao volume da água que contém (isto é, que a dissolução dos materiais que constituem o licor praticamente não alteram o volume de solvente puro), pode aproximar-se a massa volúmica do licor j por

$$\rho_j \approx \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{m_{\text{sd},j}}{V_{\text{amt},j}}, \quad (3.114)$$

sendo o segundo termo da soma dado pela Equação (3.110).

Tempo de residência: Devido à compactação que o leito de aparas sofre, a relação existente entre o tempo decorrido desde que as aparas entram no digestor até que atingem um determinado local e a coordenada axial desse local não é linear.

Considere-se um recipiente através do qual se escoia determinado material. O tempo de residência de uma partícula desse material no recipiente define-se como a razão entre o volume útil (isto é, ocupado) do recipiente e o caudal volumétrico de material que passa através dele. Daqui vem que o tempo de residência das aparas que se encontram à cota z do digestor é dado por

$$t_r = \int_0^z \frac{1}{u_a} dz. \quad (3.115)$$

3.2.9. Condições operatórias — condições iniciais e fronteira

Listam-se, de seguida, as grandezas que constituem as condições operatórias do sistema, necessárias ao estabelecimento das condições iniciais e/ou fronteira do problema:

Nível de aparas no digestor, h_a : Este valor determina a coordenada axial para iniciar a integração do modelo:

$$z_{\text{ini}} = Z - h_a, \quad (3.116)$$

onde Z representa a altura total do digestor.

“Velocidade” do medidor de aparas, ω_m : É uma medida da velocidade angular do medidor de aparas e consiste exactamente no número de rotações que a parte móvel deste equipamento efectua por minuto (60 s). É através desta grandeza que se estabelece o caudal mássico inicial de sólido (Equação (3.16)).

Humidade das aparas à entrada do impregnador de vapor, \mathcal{H}_a : Grandeza necessária para calcular a quantidade de água que impregna as aparas antes de contactarem com as lixívias branca e negra (usada nas Equações (3.17), (3.22) e (3.24)).

$$Q_h = \frac{F_s|_0}{\rho_{H_2O}} \frac{\mathcal{H}_a}{1 - \mathcal{H}_a}. \quad (3.117)$$

A definição de humidade das aparas, \mathcal{H}_a , encontra-se na Equação (1.5).

Massa de vapor absorvida por massa de pasta, F_{vap}^* : É uma medida do caudal de vapor efectivamente absorvido pelas aparas no impregnador, Q_{vap} . Indica a massa de vapor absorvido, em kg, por tonelada de pasta produzida expressa em base de pasta seca ao ar (AR), isto é, pasta com uma humidade de 0,1. Assim,

$$Q_{vap} = \frac{F_{vap}^*}{\rho_{H_2O}} F_s|_Z \frac{1 \times 10^{-3}}{1 - \mathcal{H}_p}. \quad (3.118)$$

A quantidade de pasta produzida por unidade de tempo, $F_s|_Z/(1-\mathcal{H}_p)$, é uma grandeza de *saída* do modelo (e, portanto, só será conhecida *após* a resolução do problema). Para obviar este impasse, admite-se um rendimento global do processo de 52% (informação fabril), o que permite estimar *a priori* a pasta produzida para efeito de cálculo da condição operatória, Q_{vap} . Então,

$$Q_{vap} = \frac{F_{vap}^*}{\rho_{H_2O}} F_s|_0 \frac{\eta_p}{1 - \mathcal{H}_p} 1 \times 10^{-3}, \quad (3.119)$$

que se reduz a

$$Q_{vap} = \frac{F_{vap}^*}{\rho_{H_2O}} F_s|_0 \frac{5,2 \times 10^{-3}}{9}. \quad (3.120)$$

O caudal de vapor é necessário nas Equações (3.17), (3.22) e (3.24).

Razão líquido-madeira, \mathcal{R}_{lm} : Esta grandeza é definida pela Equação (1.26). Funciona como condição operatória por ser através dela que, na fábrica, se fixa o caudal volumétrico de licor negro forte ao topo do digestor. Atendendo à sua definição, pode escrever-se

$$Q_{nf} = \mathcal{R}_{lm} F_s|_0 - Q_{b,c4} - Q_{vap} - Q_h. \quad (3.121)$$

Este caudal é usado nas Equações (3.20) e (3.24).

Factor de diluição, \mathcal{F}_{dil} : Representa o volume, em m^3 , de líquido de lavagem injectado na base por tonelada de pasta AR (isto é, pasta com uma humidade de 0,9) produzida. Pela razão já exposta no item “Massa de vapor absorvida por massa de pasta”, admite-se um rendimento global do processo de 52%. É através do factor de diluição — definido na Equação (1.30) — que se quantifica o caudal volumétrico extraído na extracção principal (usado nas Equações (3.68) e (3.37) do modelo), de acordo com

$$\Delta Q_{\text{ext, EXT}} = (\mathcal{F}_{\text{dil}} + \mathcal{F}_{\text{dil0}}) F_s|_0 \frac{5,2 \times 10^{-3}}{9}, \quad (3.122)$$

onde $\mathcal{F}_{\text{dil0}}$ representa um factor correctivo ao factor de diluição real, a ser usado de acordo com indicação proveniente da fábrica.

Carga alcalina total: Pela definição de carga alcalina, apresentada na Equação (1.25), pode escrever-se que o caudal de lixívia branca total ao digestor é

$$Q_b = \frac{c_{\text{alc}}}{100\%} \frac{F_s|_0}{C_{A,b}}. \quad (3.123)$$

O caudal de lixívia branca que, na fábrica, é destinado ao topo do digestor (C_4) determina-se, pois, subtraindo a este caudal total os caudais de lixívia branca distribuídos pelas restantes circulações (C_5 , C_6 , ITC e C_8). Isto é,

$$Q_{b,C_4} = \frac{c_{\text{alc}}}{100\%} \frac{F_s|_0}{C_{A,b}} - \sum_{\forall k \in C} Q_{b,k}. \quad (3.124)$$

É através da carga alcalina total que, na fábrica, se escolhe o caudal de lixívia branca na circulação de topo C_4 (que figura nas Equações (3.20) e (3.24)).

Restantes caudais de lixívia branca, $Q_{b,k}, \forall k \in C$: Estes quatro caudais definem, no ambiente fabril e conjuntamente com os correspondentes caudais injectados, os caudais extraídos ao longo do digestor (através da Equação (3.25)). São ainda precisos para determinar as composições das correntes injectadas e os calores trocados nos permutadores (ver Equações (3.26) e (3.27)).

Caudais injectados nas circulações, $\Delta Q_{\text{inj},k}, \forall k \in C$: Aparecem directamente nas equações principais do modelo para o líquido livre. Veja-se, também, o item anterior para informação adicional do seu uso.

Temperaturas das correntes injectadas, $T_{\text{inj},k}, \forall k \in C$: Valores directamente utilizados na equação do balanço energético do licor livre e no cálculo do calor trocado no permutador (Equação (3.27)).

Características da lixívia branca: O modelo do topo do digestor (Equação (3.20)) bem assim dos pontos de junção de lixívia branca com a corrente proveniente do crivo (ver página 88) depende, obviamente, das características da lixívia branca, nomeadamente composição e (no segundo caso) temperatura.

Esta última, T_b , é uma variável de entrada directa no modelo (Equação (3.27)).

Admite-se que na lixívia branca não existem quaisquer vestígios de material orgânico, isto é, $\forall i \in \mathbf{O}$

$$C_{i,b} = 0. \quad (3.125)$$

As concentrações molares equivalentes desta lixívia em alcali efectivo, $C_{E,b}^*$, e em ião hidrogenossulfureto, $C_{S,b}^*$, são calculadas a partir das suas concentrações mássicas equivalentes em alcali efectivo e activo:

$$C_{E,b}^* = \frac{C_{E,b}}{M_{\text{NaOH}}} \quad (3.126)$$

e

$$C_{S,b}^* = \frac{C_{A,b} - C_{E,b}}{M_{\text{NaOH}}}. \quad (3.127)$$

Composição da lixívia negra forte ao topo, $C_{i,nf}, \forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$: Analogamente ao descrito no item anterior, tem-se que

$$C_{E,nf}^* = \frac{C_{E,nf}}{M_{\text{NaOH}}} \quad (3.128)$$

e

$$C_{S,nf}^* = \frac{C_{A,nf} - C_{E,nf}}{M_{\text{NaOH}}}. \quad (3.129)$$

As concentrações em materiais orgânicos e inorgânicos do licor negro forte alimentada ao topo do digestor, $C_{i,nf}, \forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$, são precisas na Equação (3.20).

Caudal, temperatura e composição do líquido de lavagem: O caudal de líquido de lavagem, Q_{lav} , é necessário para calcular a condição fronteira da Equação (3.61) (ver Equações (3.37), (3.39) e (3.40)) e usa-se também nas Equações (3.43) e (3.37). A temperatura dessa corrente, T_{lav} , além de ser uma condição fronteira da equação do balanço energético do licor livre (ver Equação (3.42)), é necessária na Equação (3.43). Finalmente, as concentrações do licor de lavagem em materiais orgânicos e inorgânicos, $C_{i,\text{lav}}, \forall i \in \mathbf{O}$, e $C_{i,\text{lav}}^*, \forall i \in \mathbf{I}$, são condição fronteira dos balanços mássicos parciais no licor livre (Equação (3.41)).

$$C_{E,1}^*|_Z = \frac{C_{E,\text{lav}}}{M_{\text{NaOH}}} \quad (3.130)$$

e

$$C_{S,1}^*|_Z = \frac{C_{S,1}^{lav}}{M_{NaOH}}. \quad (3.131)$$

Temperaturas ao topo, T_a e T_1 : Estes valores funcionam como condições iniciais das Equações (3.95) e (3.96) (equações diferenciais para as temperaturas).

É aconselhável o leitor consultar também, na Secção 3.2.4 (página 86), a forma como se inicializam outras variáveis e se determinam outras condições fronteira do modelo.

3.3. Resolução numérica

O modelo proposto no Subcapítulo 3.2 é, agora, alvo de resolução numérica.

3.3.1. Aspectos gerais

■ Normalização

Numa primeira fase, normalizam-se as variáveis de estado, de acordo com

$$\psi = \frac{Y}{Y_N}, \quad (3.132)$$

representando Y uma variável de estado genérica (entre as definidas na Secção 3.2.2), Y_N a constante de normalização da variável de estado Y e ψ a variável de estado normalizada.

As constantes de normalização de cada uma das variáveis de estado são tais que o valor máximo alcançado pela variável de estado normalizada nas condições normais de operação ronde a unidade e quantificam-se na Tabela 3.3.

Da Equação (3.132) facilmente se obtém

$$Y = Y_N \psi \quad (3.133)$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{dY}{dz} = Y_N \frac{d\psi}{dz}. \quad (3.134)$$

O processo de normalização completa-se substituindo as Equações (3.133) e (3.134) nas Equações do modelo (Secção 3.2.7).

Após a integração numérica, as variáveis de estado originais reconstroem-se facilmente a partir das variáveis normalizadas recorrendo à Equação (3.133).

TABELA 3.3.: Constantes de normalização das variáveis de estado.

Y	Y_N
y_L	0,22
y_C	0,49
y_H	0,27
$C_{L,l}$	60,0
$C_{L,r}$	60,0
$C_{C,l}$	15,0
$C_{C,r}$	15,0
$C_{H,l}$	15,0
$C_{H,r}$	15,0
$C_{E,l}^*$	0,20
$C_{E,r}^*$	0,20
$C_{S,l}^*$	0,15
$C_{S,r}^*$	0,15
T_1	420,0
T_a	420,0

■ Resolução das equações diferenciais

Em traços gerais e sob um ponto de vista matemático, tem-se, na parte em corrente, um problema do valor inicial (PVI) e, na parte em contracorrente, um problema às condições fronteiras (PF).

Na resolução numérica do PVI usa-se o algoritmo DDASAC (Caracotsios e Stewart em 1985, 1995) que é uma extensão do integrador implícito DDASSL desenvolvido por Petzold (1982). Este integrador recorre a um método do tipo predictor-corrector de ordem e passo variáveis desenvolvido por Gear (1971). Resumidamente, o método consiste em duas etapas:

- aproxima-se, no estágio corrector, o vector das derivadas das variáveis de estado, avaliado no novo ponto de integração, por diferenças *backward*;
- resolve-se o sistema de equações algébricas resultante por um método de Newton modificado, obtendo-se como solução o vector das variáveis de estado no novo ponto de integração.

TABELA 3.4.: Número de pontos de discretização das zonas em cocorrente.

Zona		Número de pontos
de	a	
topo	injecção C ₅	82
injecção C ₅	topo crivo C ₅	9
topo crivo C ₅	base crivo C ₅	13
base crivo C ₅	injecção C ₆	21
injecção C ₆	topo crivo C ₆	9
topo crivo C ₆	base crivo C ₆	17
base crivo C ₆	topo crivo EXT	45
topo crivo EXT	fim da cocorrente	18

■ Passo de integração

Como acima referido, o passo utilizado pelo integrador é variável e ajustado automaticamente. Não é, porém, o passo interno do integrador o que aqui se designa por “passo de integração”. É, antes, o distanciamento axial entre pontos consecutivos marcados antes da integração e para os quais se pretende conhecer os valores assumidos pelas variáveis processuais. Isto é, com vista à obtenção da trajectória, ao longo do digestor, de cada uma destas variáveis (de estado e outras), impõem-se os valores da coordenada independente z onde essas grandezas serão posteriormente quantificadas. Eventualmente, o integrador numérico recorrerá a “sub-passos” variáveis e ajustados em cada um dos passos de integração acabados de definir.

Este procedimento permite ter em conta aspectos geométrico-mecânicos, garantindo uma malha adaptada às especificidades do sistema — em oposição com o passo constante generalizadamente adoptado na modelização de digestores contínuos.

Após a “divisão” do digestor em partes, atendendo às suas características mecânico-processuais, o número de pontos de discretização atribuído a cada uma daquelas partes é tal que origina um passo de integração a rondar 0,1 m (aproximadamente 0,2% da altura do digestor).

A Tabela 3.4 apresenta, para cada zona da cocorrente, o número de pontos de discretização escolhido.

De referir, ainda, que cada zona dos crivos das circulações C₅ e C₆ foi subdividida em duas partes. A cada uma destas partes corresponde metade do número de pontos

atribuído à totalidade do crivo (ver Tabela 3.4), embora possuam alturas diferentes: uma começa no topo do crivo e acaba na base do cone virtual (cuja altura é calculada de acordo com a Equação (3.33)); a outra é a zona desde a base do cone até à base do crivo. A cada crivo correspondem, assim, dois passos de integração. Este procedimento origina que um ponto de integração coincida com a base do cone virtual (que demarca duas zonas com características distintas), evitando a situação delicada, em termos de implementação computacional, de tal não acontecer.

■ Cálculo de integrais

Algumas das equações apresentadas, nomeadamente as Equações (3.30), (3.31) e (3.115), contêm a função integral. Na expressão do tempo de residência (Equação (3.115)), aproxima-se o integral pela chamada “regra dos trapézios” (Gerald e Wheatley em 1984). Quanto às restantes duas Equações, que dizem respeito às zonas de crivos, os integrais que nelas figuram aproximam-se de acordo com

$$\int_{z_{cr, k}}^{z_{cr, k} + h_{cr, k}} \Gamma \, dz = \sum_{j=1}^{n_{cr, k}} \Delta z_j \Gamma_j, \quad (3.135)$$

onde Γ representa a função genérica que se pretende integrar, Γ_j o valor dessa função no ponto de integração j , Δz_j o passo de integração definido como a diferença entre os valores da coordenada axial do ponto actual e do imediatamente anterior (isto é, $z_j - z_{j-1}$) e $n_{cr, k}$ é o número de pontos de discretização atribuído ao crivo k . Como é fácil constatar, com esta forma de cálculo ignora-se o ponto que corresponde ao topo do crivo. Esta aproximação equivale a admitir que não há variação de características em todo o elemento de volume de altura infinitesimal dz .

■ Processo iterativo das circulações c_5 e c_6

Ao nível das injeções das circulações C_5 e C_6 é introduzida uma corrente que provém parcialmente de uma zona situada à frente no digestor. Este facto inviabiliza o processo de resolução sequencial do PVI descrito acima: para continuar a resolver o PVI é necessário conhecer as características da corrente injectada que, por sua vez, exige o conhecimento dessas mesmas características ao longo do crivo da circulação.

Para solucionar esta questão, recorre-se a um processo iterativo entre as cotas de injeção e a base dos crivos:

1. à cota de injeção começa a resolver-se o PVI apenas no *exterior* do cone virtual, até se atingir a cota correspondente à sua base (local onde essa parte exterior cessa);

2. com base nos valores determinados no item 1, calcula-se a composição e a temperatura médias da corrente extraída até à base do cone;
3. tomam-se os valores calculados no item 2 como primeira estimativa para a composição e a temperatura médias da corrente total extraída;
4. calculam-se as características da corrente de injeção;
5. resolve-se o PVI ao longo do *interior* do cone virtual;
6. resolve-se o PVI desde a base desse cone até à base do crivo;
7. actualiza-se a composição e a temperatura médias da corrente total extraída com base nos valores calculados nos itens 1 e 6;
8. regressa-se ao item 4 até obter convergência.

Como critério de convergência estabelecem-se duas tolerâncias, que devem ser verificadas simultaneamente. A diferença entre os valores obtidos em duas iterações consecutivas para a temperatura média da totalidade da corrente extraída no crivo não deve ser superior a 0,1 K. A diferença entre os valores médios de concentração mássica equivalente de alcali efectivo de duas iterações consecutivas não deve exceder $0,01 \text{ g mol}^{-1}$.

3.3.2. Parte em contracorrente — uma abordagem diferente

Na zona inferior do digestor o líquido livre escoar-se em contracorrente relativamente às aparas. Suponha-se um observador que, acompanhando o movimento descendente das aparas, está situado, num determinado instante, na cota correspondente à mudança do padrão de escoamento (cocorrente/contracorrente). O antigo líquido livre, que acompanhava as aparas na zona superior do digestor, abandonou já o sistema (ver descrição da extracção principal, página 65). Em sua substituição, existe agora um líquido ascendente, cujas características dependem não só dos respectivos valores de entrada no sistema (ou seja, na base do digestor) como também do que acontece entre a base e o ponto considerado. Isto é, as características das fases sólida e líquida retida conhecem-se para a cota de início da contracorrente (calculadas por resolução do PVI que traduz essa zona, como já convenientemente explicado), enquanto que as características da fase líquida livre se sabem à cota da base do digestor. Tem-se, assim, um PF.

Uma metodologia possível para a resolução deste problema é a discretização da zona em contracorrente em N_{disc} pontos, o que aproxima o conjunto de N_{EDO} EDO que constitui o modelo por um conjunto de $N_{\text{EDO}}(N_{\text{disc}} - 1)$ equações algébricas (EA).

■ Técnica de discretização

Na derivação das equações discretizadas várias estratégias são possíveis (Patankar em 1980). Uma delas consiste em dividir o domínio do problema em subdomínios finitos não sobrepostos e integrar as equações diferenciais para cada um deles. Esta técnica tem especial significado físico uma vez que as equações discretizadas assim obtidas expressam o princípio de conservação da variável extensiva em análise no elemento de volume finito, tal como as equações diferenciais o fazem relativamente a um elemento infinitesimal de volume. A mesma ideia está patente na aproximação de um reactor tubular pistão por uma série de reactores perfeitamente agitados (RPA) (Douglas em 1972) — tão mais correcta quanto maior o número de unidades da bateria.

Esta é, precisamente, a estratégia aqui usada: aproximou-se a parte do digestor sujeita a escoamento em contracorrente por uma sequência de N_{cel} “células” cilíndricas de raio igual ao do digestor, sendo cada uma delas constituída por três RPA interactivos. Um destes corresponde à fase sólida, outro à fase líquida retida e, finalmente, o terceiro à fase líquida livre. Quer isto dizer que cada uma das três fases (e, portanto, as quinze variáveis de estado que lhes estão associadas) se admite invariável no espaço do digestor correspondente a cada célula.

Esta abordagem foi também adoptada por outros autores (Smith e Williams em 1974, Christensen *et al.* em 1982, Maras *et al.* em 1986, Stark *et al.* em 1987) para a totalidade do digestor. Contudo, nestes trabalhos provenientes da Escola de Purdue — e noutros que neles se basearam — faz-se uma divisão perfeitamente equitativa do domínio, atribuindo alturas exactamente iguais a todas as células. Ora a técnica de geração da malha pode ser melhorada.

■ A malha

No trabalho aqui desenvolvido, as células *não* têm todas a mesma altura. Esta foi atribuída tendo em conta:

- aspectos geométrico-operacionais do sistema (página 73, itens 12 e 13);
- a forma previsível de mudança das variáveis de estado ao longo da coordenada axial. Por exemplo, é expectável uma mudança acentuada das variáveis de estado — especialmente da temperatura — abaixo do ITC. Por essa razão,

TABELA 3.5.: Grelha de discretização da parte inferior do digestor (contracorrente).

Parte	$\Delta z/m$	n_{cel}
I	$< 3,0$	3
II	$\approx 10,0$	10
III	2,4	1
IV	$\approx 1,3$	1
V	$\approx 1,1$	5
VI	2,6	5

subdividiu-se esse espaço numa malha mais fina, o que permite seguir com mais rigor as alterações rápidas que algumas variáveis de estado aí exibem.

Atendendo ao primeiro item, decompôs-se a parte inferior do digestor em seis grandes partes:

I: desde o início da contracorrente ($z = z_{\text{cr,EXT}} + h'_{\text{EXT}}$) até à base dos crivos da extracção principal ($z = z_{\text{cr,EXT}} + h_{\text{cr,EXT}}$);

II: desde a base dos crivos da extracção principal até ao topo dos crivos do ITC ($z = z_{\text{cr,ITC}}$);

III: desde o topo dos crivos do ITC até à base desses crivos ($z = z_{\text{cr,ITC}} + h_{\text{cr,ITC}}$);

IV: desde a base dos crivos do ITC até ao topo dos crivos da C_8 ($z = z_{\text{cr,C}_8}$);

V: desde o topo dos crivos da C_8 até à base desses crivos ($z = z_{\text{cr,C}_8} + h_{\text{cr,C}_8}$);

VI: desde a base dos crivos da C_8 até à base do digestor ($z = Z$).

Cada uma destas partes foi posteriormente subdividida, tendo em conta a taxa de variação previsível das variáveis de estado nesse espaço, de acordo com os elementos constantes na Tabela 3.5.

O código está preparado para subdividir as zonas I, II, V e VI (zonas que não contêm nenhuma injeção de recirculações) num número diferente de células relativamente aos números indicados na Tabela 3.5.

■ Modelo discretizado

De acordo com o descrito na presente Secção obtém-se, após ligeira manipulação matemática, o conjunto de equações algébricas que traduzem o comportamento das variáveis de estado. Para j a variar de 1 a N_{cel} :

$$0 = Q_a y_i|_{j-1} - Q_a y_i|_j + (1 - \varepsilon_d|_j) V_{\text{cel}}|_j r_i|_j \quad (\forall i \in \mathbf{O}), \quad (3.136)$$

onde V_{cel} representa o volume da célula;

$$0 = Q_r|_{j-1} C_{i,r}|_{j-1} - Q_r|_j C_{i,r}|_j + \Delta Q_r|_j C_{i,1}|_j - K_i^* V_{\text{cel}}|_j (1 - \varepsilon_d|_j) (C_{i,r}|_j - C_{i,1}|_j) + \alpha_i|_j V_{\text{cel}}|_j (1 - \varepsilon_d|_j) |r_i|_j \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}^3), \quad (3.137)$$

com α_i dado pela Equação (3.12);

$$0 = -Q_l|_{j+1} C_{i,1}|_{j+1} - (-Q_l|_j + \Delta Q_{\text{ext}}|_j + \Delta Q_r|_j) C_{i,1}|_j + \Delta Q_{\text{inj}}|_j C_{i,\text{inj}}|_j + K_i^* V_{\text{cel}}|_j (1 - \varepsilon_d|_j) (C_{i,r}|_j - C_{i,1}|_j) \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}^3); \quad (3.138)$$

$$0 = Q_a (\rho_a c_{p,a})|_{j-1} (T_a|_{j-1} - T_a|_j) + \Delta Q_r|_j \rho_l c_{p,1} (T_l|_j - T_a|_j) + U^* V_{\text{cel}}|_j (1 - \varepsilon_d|_j) (T_l|_j - T_a|_j) + (-\Delta H_R) V_{\text{cel}}|_j (1 - \varepsilon_d|_j) \rho_{a,\text{AS}} \sum_{i \in \mathbf{O}} |r_i|_j; \quad (3.139)$$

$$0 = -Q_l|_{j+1} \rho_l c_{p,1} (T_l|_{j+1} - T_l|_j) + \Delta Q_{\text{inj}}|_j \rho_l c_{p,1} (T_{\text{inj}}|_j - T_l|_j) + U^* V_{\text{cel}}|_j (1 - \varepsilon_d|_j) (T_a|_j - T_l|_j). \quad (3.140)$$

Recorde-se que o caudal de líquido livre, Q_l , é negativo na parte inferior do digestor por ter movimento ascendente, pelo que a quantidade $-Q_l$ é, aí, positiva (Equações (3.138) e (3.140)).

Este conjunto de EA ignora, relativamente ao modelo de EDO, todos os termos de ordem igual ou superior a dois que surgem na expansão em série de Taylor das funções em estudo.

■ Resolução das equações algébricas

Para a resolução numérica das EA não-lineares recorre-se ao algoritmo desenvolvido por Shacham (1986) e aplicado a equações algébricas não lineares com descontinuidades (Shacham e Brauner em 2002) — CONLES. Pertence a uma classe de

¹³No caso de i ser inorgânico, $C_{i,r}$ e $C_{i,1}$ devem, na Equação (3.137) e (3.138), entender-se respectivamente como $C_{i,r}^*$ e $C_{i,1}^*$.

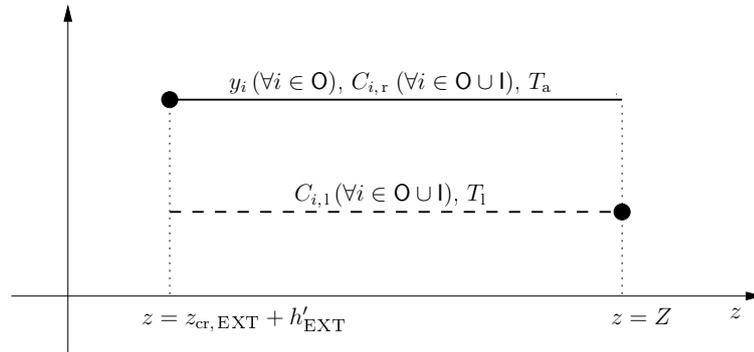


FIGURA 3.13.: Estimativa inicial constante para resolução das equações algébricas. Os círculos indicam valores conhecidos. A posição relativa das linhas a cheio e a tracejado não tem qualquer significado.

métodos iterativos que, basicamente, procuram a solução num subespaço de variáveis pré-definido prescindindo da avaliação das variáveis e das suas derivadas fora desse subespaço. O algoritmo CONLES é uma modificação do método de Newton-Raphson com um comprimento de passo limitado, podendo, eventualmente, recorrer à equação de Levenberg-Marquardt ou até a um esquema de geração de diferentes estimativas iniciais. Para uma descrição pormenorizada do método consulte-se [Shacham \(1986\)](#).

■ Estimativa inicial

Ensaaiaram-se diversos esquemas para criação da estimativa inicial requerida pelo algoritmo usado (CONLES):

Estimativa constante: Para cada variável de estado associada às fases sólida ou líquida retida (composições dessas fases e temperatura da apara) a estimativa inicial é a mesma para todas as N_{cel} e igual ao valor conhecido por resolução do PVI correspondente à cota última onde ainda se verifica cocorrente no digestor ($z = z_{\text{cr,EXT}} + h'_{\text{EXT}}$). Por seu lado, a estimativa inicial de cada uma das variáveis associadas à fase líquida livre (composição e temperatura dessa fase) é também a mesma para todas as células e iguala o correspondente valor na injeção da base (portanto, conhecido). A Figura 3.13 clarifica este procedimento.

Estimativa linear: Esta estimativa é calculada de forma linear entre dois pontos: o de cota correspondente à mudança de padrão de escoamento e o da base do digestor. Para as fases sólida e líquida retida conhecem-se os valores de cada uma das variáveis de estado para o primeiro destes pontos e, para a fase líquida livre, para o último destes (representados por um círculo na Figura 3.14). Quanto ao

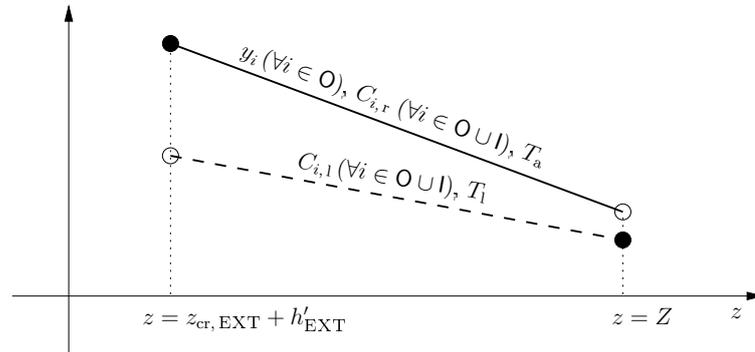


FIGURA 3.14.: Estimativa inicial linear para resolução das equações algébricas. Os círculos indicam valores conhecidos. As circunferências indicam valores atribuídos. A posição relativa das linhas a cheio e a tracejado não tem qualquer significado.

segundo ponto (representado por uma circunferência na Figura 3.14), necessário para definir a função linear, atribuem-se empiricamente valores de acordo com¹⁴

$$y_i|_Z = 0,90 y_i|_{z_{cr,EXT} + h'_{EXT}}, \quad (3.141)$$

$$C_{i,r}|_Z = 0,50 C_{i,r}|_{z_{cr,EXT} + h'_{EXT}} \quad (3.142)$$

e

$$C_{i,l}|_{z_{cr,EXT} + h'_{EXT}} = C_{i,l}|_Z. \quad (3.143)$$

Para cada uma das variáveis de estado calculam-se os parâmetros da recta que lhes está associada e, com estes, calculam-se as correspondentes estimativas iniciais para as N_{cel} células de acordo com a posição axial dessa célula (dada pela cota da sua base).

Repare-se que o declive — diferente de variável para variável — não é necessariamente negativo, como no caso exemplificado na Figura 3.14, onde se resume o processo descrito.

Poder-se-ia ser levado a supor que esta estimativa inicial proporciona maior facilidade na resolução das EA do que a estimativa inicial apresentada no item anterior. Porém, não é assim. De facto, há situações em que o algoritmo diverge com esta estimativa e, no entanto, converge com a estimativa anterior. Uma possível razão será o facto desta estimativa admitir implicitamente que a

¹⁴No caso de i ser inorgânico, $C_{i,r}$, na Equação (3.142), e $C_{i,l}$, na Equação (3.143), devem entender-se respectivamente como $C_{i,r}^*$ e $C_{i,l}^*$.

composição e temperatura da corrente líquida livre é contínua aquando da mudança de padrão de escoamento (cocorrente/contracorrente), o que claramente não corresponde à realidade do sistema físico.

Estimativa não-linear: Uma forma de reduzir drasticamente o tempo de processamento¹⁵ é tomar como estimativa inicial a solução de um problema previamente resolvido e — obviamente — diferente daquele que está em estudo.

3.3.3. Implementação computacional

A codificação do modelo descrito foi feita em FORTRAN77, num conjunto que engloba um programa principal e uma série de rotinas. O código-fonte desenvolvido foi analisado pelo programa `ftnchek`. Os objectos das rotinas foram agrupados na biblioteca `kamyr.a`.

O código escrito usa as bibliotecas `ddasac.a`, `lapack.a` e `conles.a` — a cujos algoritmos já se aludiu acima —, criadas a partir dos códigos-fonte em FORTRAN77 disponibilizados pelos respectivos autores.

O bloco de leitura está apetrechado com um mecanismo que permite abordar o utilizador através de um ficheiro de dados amigável (ver aspecto no Apêndice B), versátil (o utilizador pode, por exemplo, alterar a ordem das linhas desse ficheiro de acordo com a sua conveniência) e, acima de tudo, útil (detecção de eventuais erros inadvertidamente introduzidos pelo utilizador). Para isso, recorreu-se ao gerador de analisadores gramaticais `bison` e ao gerador de analisadores lexicais `flex`. A informação necessária à actuação de `flex` (contendo as chamadas *regras lexicais*) e de `bison` (com a *descrição gramatical* pretendida) é providenciada através de dois ficheiros. Os analisadores criados por `bison` e por `flex` estão escritos em C. A pequena rotina que gere a leitura (e, portanto, a acção dos analisadores gramatical e lexical) foi também escrita em C.

Na compilação de todo o código FORTRAN77 recorreu-se a `f77` e, alternativamente, a `g77`. A compilação dos analisadores e da rotina de gestão do bloco de leitura foi feita pelo compilador `cc`. As bibliotecas e os objectos restantes (isto é, não incorporados em nenhuma biblioteca) são finalmente agrupados numa versão executável — `kamyr`.

No que respeita a saída de resultados, o programa cria três ficheiros: um contendo os perfis das diversas grandezas ao longo do digestor; outro com a informação pertinente relativa às zonas de topo, circulações, extracção principal e base do digestor;

¹⁵Ou, como é frequentemente chamado, tempo de CPU (acrónimo do termo anglo-saxónico *Central Processing Unit*).

um terceiro com informação sobre os perfis dos termos reaccional e de transferência de massa ao longo do digestor. A fim de permitir a rápida visualização de resultados e após o *terminus* de todos os cálculos, `kamyr` “chama” o programa `gnuplot`, associando-lhe um ficheiro-carga previamente construído. A execução do programa termina, então, com a apresentação gráfica sucessiva dos perfis de diversas grandezas de acordo com o conteúdo do ficheiro-carga.

O grosso da implementação computacional foi feito no sistema operativo `Linux` — embora tenha tido início em `Unix`.

3.4. Ajuste de parâmetros cinéticos e difusionais

Escrito o modelo matemático, é agora preciso estipular valores para os parâmetros que são independentes das variáveis de estado — parâmetros a que, naturalmente, não se associou nenhuma forma de cálculo na Secção 3.2.6. Estão nestas condições os parâmetros difusionais, o calor de reacção e, com base nos factos apontados aquando da apresentação do modelo cinético usado (ver Secção 3.2.5), os parâmetros cinéticos.

Os valores atribuídos aos parâmetros no processo de ajuste devem permitir que o modelo reproduza com suficiente rigor a resposta do sistema real não apenas em “cenários estáticos” mas, e especialmente, em termos de sensibilidade às condições operatórias. No trabalho previamente apresentado ([Fernandes e Castro em 2000](#)), os valores então utilizados permitiam recriar situações industriais específicas. Contudo, verificou-se posteriormente que esse conjunto de parâmetros não dotava o simulador da sensibilidade correcta às condições operatórias. O reajuste de que trata este Subcapítulo tenta, precisamente, colmatar esse problema.

Concretamente, compararam-se as sensibilidades do digestor industrial e do simulador a várias condições operatórias, em termos de temperaturas das correntes de saída, concentração em materiais inorgânicos (nomeadamente em alcali efectivo), índice kappa e consistência da pasta à saída. Na Secção 3.5.2 confrontar-se-ão as sensibilidades do simulador (sob o conjunto de valores aqui seleccionado para os parâmetros ajustados) e do digestor real.

■ Identificação dos parâmetros a ajustar

Várias execuções do programa permitiram ganhar sensibilidade para seleccionar os parâmetros do modelo que afectam significativamente cada uma das variáveis de saída do simulador.

Verificou-se que os parâmetros que determinam o perfil de temperatura ao longo

do digestor — e, portanto, as temperaturas médias das correntes de saída (únicos valores de temperatura do sistema real disponíveis para comparação) são:

- coeficiente global de transferência de calor modificado, U ;
- calor de reacção, ΔH_R .

O coeficiente global de transferência de calor — logo, pela Equação (3.97), também o coeficiente global de transferência de calor modificado — assume dois valores distintos: um para a zona superior (cocorrente) e outro para a zona inferior (contracorrente). De acordo com os argumentos expostos anteriormente (ver página 105), fez-se o valor da parte superior duplo do da parte inferior.

Já no que diz respeito ao perfil de concentração em alcali efectivo ao longo do digestor — que, por sua vez, determina a concentração em alcali efectivo das correntes de saída — vários são os parâmetros independentes das variáveis de estado cuja influência é significativa, nomeadamente:

- parâmetros cinéticos (fracção de alcali efectivo “desaparecido” inicialmente, factores pré-exponenciais, energias de activação, ordens da reacção e coeficientes estequiométricos);
- coeficiente de transferência de massa modificado (ver Equação (3.84)) para a espécie alcali efectivo.

De acordo com as considerações feitas anteriormente (página 88) — justificativas da Equação (3.21) — pode estimar-se a fracção de alcali efectivo “desaparecido”, γ , comparando os valores teóricos que os balanços indicariam (Equação (3.20)) com os reais (medidas de concentração em alcali efectivo na circulação C_4). Dito de outra forma: tendo por base a Equação (3.21), conhecendo as condições operatórias de diversos cenários fabris e as correspondentes medidas da concentração em alcali efectivo na circulação C_4 (que se assume ser a concentração real em alcali efectivo no topo do digestor), obtém-se por regressão linear o valor do parâmetro γ (ver, abaixo, Tabela 3.8).

Em face do elevado número de parâmetros cinéticos, não seria praticável — ou, pelo menos, estrategicamente correcto — considerá-los a todos no ajuste. Atendendo a que, segundo os seus autores, o modelo cinético é especialmente débil na fase inicial (ver Secção 3.2.5), a escolha recai naturalmente nos parâmetros cinéticos dessa fase. E, dentre estes, ajustam-se apenas os factores pré-exponenciais (em detrimento das energias de activação), por uma questão de simplicidade. Excluíram-se, assim, do

processo de ajuste os factores pré-exponenciais das fases principal e residual, todas as energias de activação e ordens de reacção, permanecendo os valores inicialmente sugeridos por Nóbrega e Castro (1997).

Falta apenas mencionar os coeficientes de transferência de massa correspondentes às espécies orgânicas e ao ião hidrogenossulfureto. Os valores usados estimaram-se a partir do valor para a espécie alcali efectivo — proveniente do ajuste —, atendendo ao tamanho relativo de cada uma destas espécies químicas, pelo que se atribuiu um coeficiente de transferência de massa comum a todas as espécies orgânicas.

Analogamente ao coeficiente global de transferência de calor, também os coeficientes de transferência de massa se consideram duplos na parte inferior do digestor (contracorrente) relativamente ao correspondente valor na parte superior (cocorrente).

■ Método de *tentativa e erro*

Numa primeira fase, recorreu-se ao método de *tentativa e erro*. Esta estratégia não produziu resultados no que se refere ao ajuste das concentrações em alcali efectivo das correntes de saída. Porém, revelou-se profícua no ajuste das temperaturas dessas mesmas correntes.

Por este processo, chegou-se aos valores para os coeficiente global de transferência de calor e calor de reacção constantes da Tabela 3.8.

■ Problema de optimização

Como o método de tentativa e erro se revelou infrutífero para ajuste da concentração em alcali efectivo, optou-se, então, por transformar este ajuste num problema de optimização.

É importante salientar que a definição do problema de optimização não foi uma tarefa imediata. Foi, antes, o resultado de uma laboriosa aprendizagem pela criação e análise de várias formulações, preterindo, sucessivamente, as menos compensadoras. Com efeito, é possível equacionar o problema de diversas formas, contemplando diferentes parâmetros, restrições e/ou funções custo. Usando os parâmetros provenientes de cada um desses “pré-ajustes”, analisou-se o desempenho do simulador (em termos da sua sensibilidade às condições operatórias) e seleccionou-se, finalmente, a formulação que se afigurava mais adequada.

Especificam-se, de seguida, os detalhes inerentes à definição e resolução numérica da formulação escolhida.

Definição: Pretendem encontrar-se os valores óptimos de:

- coeficientes pré-exponenciais da fase inicial do modelo cinético para as três espécies orgânicas. Ou, mais rigorosamente (atente-se nas Equ-

ções (3.48), (3.49) e (3.50)), os óptimos dos logaritmos naturais de cada um desses coeficientes, $\lambda_{L,i}$, $\lambda_{C,i}$ e $\lambda_{H,i}$;

- coeficientes estequiométricos do consumo de alcali devido à dissolução de lenhina, ζ_L , celulose, ζ_C , e hemicelulose, ζ_H (confrontar com a Equação (3.51));
- coeficiente de transferência de massa modificado do alcali efectivo, K_E^* .

As variáveis usadas para definir a função custo são as concentrações médias em alcali efectivo nas correntes de saída (C_5 , C_6 , EXT, ITC e C_8), o índice kappa da pasta à saída e o rendimento do processo. A função a minimizar é a soma ponderada do quadrado dos erros absolutos entre cada uma das previsões do simulador e a correspondente medida industrial. Adicionalmente, e de acordo com o já referido, impôs-se a condição do coeficiente de transferência de massa modificado do alcali efectivo ser, na parte inferior do digestor, duplo do valor que tem na parte superior. Matematicamente, pode escrever-se que

$$\min \sum_{m=1}^7 \nu_m (s_{p,m} - s_{r,m})^2 \quad (3.144)$$

s a. $K_{E,CNT}^* = 2K_{E,COC}^*$,

onde ν_m é o “peso” atribuído à contribuição da variável m e $s_{p,m}$ e $s_{r,m}$ representam, respectivamente, os valores previstos e reais (isto é, medidos) das concentrações médias em alcali efectivo nas correntes de saída das circulações C_5 , C_6 , EXT, ITC e C_8 , o índice kappa e o rendimento. Na Tabela 3.6 constam os “pesos” atribuídos a cada uma destas sete variáveis.

Resolução: Para resolver numericamente este problema recorreu-se a uma extensão da técnica de *simulated annealing*, que Ingber (1989) desenvolveu sob o nome inicial de *Very fast re-annealing* (VFRA) e cuja designação alterou para *Adaptive Simulated Annealing* (ASA) após a inserção de vários melhoramentos. O método ASA permite determinar o óptimo global existente em determinada região, com base em considerações de natureza estatística. O método encontra-se codificado em C e é disponibilizado pelo seu autor — programa ASA.

Após as adaptações convenientes, acoplou-se o programa que simula o digestor, previamente escrito em FORTRAN77, ao mecanismo principal de ASA. O optimizador gera uma sugestão de parâmetros que é enviada para o simulador do digestor incorporado sob a forma de rotina. Com os valores recebidos

TABELA 3.6.: Factor de ponderação da contribuição de cada uma das variáveis usadas para definição da função custo.

m	Variável	ν_m
1	$\bar{C}_{E, \text{ext}, c_5}$	0,25
2	$\bar{C}_{E, \text{ext}, c_6}$	0,50
3	$\bar{C}_{E, \text{ext}, \text{EXT}}$	0,35
4	$\bar{C}_{E, \text{ext}, \text{ITC}}$	0,10
5	$\bar{C}_{E, \text{ext}, c_8}$	0,15
6	κ	1,00
7	η	0,95

calcula-se a função custo e o resultado retorna ao módulo principal de ASA para apreciação e nova sugestão de parâmetros.

A Tabela 3.7 contém informação sobre a estimativa inicial e os limites máximos de variação para cada um dos parâmetros sujeitos a ajuste.

Refinamento da solução: Os valores obtidos foram depois refinados para lhe conferir maior significado físico. Para isso, traçaram-se as curvas das velocidades de reacção referentes à dissolução da lenhina e à dos hidratos de carbono em função da coordenada axial z (que se relaciona intimamente com o tempo de reacção — ver Equação (3.115)) usando os parâmetros provindos de ASA. Afinou-se, então, a solução tentando escolher valores que, por um lado, mantivessem a área abaixo de cada uma das curvas (relativamente às áreas correspondentes à solução gerada por ASA) e, por outro, gozassem de maior significado físico.

No processo concluiu-se que, afinal, os coeficientes pré-exponenciais das velocidades de reacção da lenhina e da celulose (fase inicial) não precisavam ser alterados, relativamente aos valores propostos pelos autores do modelo cinético em questão. Ao invés, o coeficiente pré-exponencial da velocidade de reacção da hemicelulose, na fase inicial, teria de ser diferente do original. E, com o intuito de conferir significado físico a este, também o factor pré-exponencial da fase principal (para a mesma espécie), $\lambda_{H,p}$, teria de sofrer um ligeiro reajuste. Adicionalmente, e para obter boas respostas em termos de rendimento e índice kappa, alterou-se ligeiramente o coeficiente pré-exponencial da fase principal

TABELA 3.7.: Parâmetros a otimizar e correspondentes estimativa inicial e limites de variação aceitáveis.

l	$x_{\text{opt},l}$	Estimativa inicial	Mínimo	Máximo	Unidades
1	$\lambda_{L,i}$	6,12	6,0	7,0	–
2	$\lambda_{C,i}$	4,16	4,0	6,0	–
3	$\lambda_{H,i}$	11,62	11,6	13,0	–
4	ζ_L	1,01	1,0	10,0	–
5	ζ_C	8,20	8,0	17,0	–
6	ζ_H	8,20	8,0	17,0	–
7	$K_{E, \text{coc}}^*$	0,4	0,2	0,5	min^{-1}

da lenhina (o do termo que não é afectado pela concentração de ião hidrogeno-sulfureto), $\lambda_{L,p1}$. A razão porque é extremamente difícil — se não impossível — conseguir os mesmos resultados por alteração apenas dos coeficientes da fase inicial é a baixa temperatura a que ocorre a fase inicial relativamente à temperatura a que desenrola a fase principal. Foi esta a razão que levou à ligeira alteração de parâmetros inicialmente excluídos do conjunto daqueles que se submeteriam a ajuste — enumerados na página 128.

Na Tabela 3.8 encontram-se todos os valores resultantes de ajustes, conforme descrito ao longo deste Subcapítulo. Note-se a diferença muito acentuada dos novos coeficientes estequiométricos de consumo de alcali em relação aos valores originais (sensivelmente o dobro).

3.5. Discussão de resultados

Examina-se, agora, o desempenho do simulador construído na previsão do comportamento do sistema real. Esta análise não se restringe à simulação de cenários industriais estáticos. Foca com especial cuidado a sensibilidade do simulador a condições operatórias relevantes e compara-a com a do próprio digestor industrial. Uma vez validado o modelo de que o simulador é eco, recorre-se ainda a esta ferramenta computacional com o intuito de inferir o comportamento do sistema numa gama alargada de carga alcalina.

TABELA 3.8.: Valores dos parâmetros ajustados.

Parâmetro	Valor	Unidades
U_{COC}	10	$\text{kJ min}^{-1} \text{m}^{-3} \text{K}^{-1}$
U_{CNT}	20	$\text{kJ min}^{-1} \text{m}^{-3} \text{K}^{-1}$
ΔH_{R}	-50	kJ kg^{-1}
$K_{\text{E,COC}}^*$	0,50	min^{-1}
$K_{\text{E,CNT}}^*$	1,00	min^{-1}
$K_{\text{S,COC}}^*$	0,06	min^{-1}
$K_{\text{S,CNT}}^*$	0,12	min^{-1}
$K_{i,\text{COC}}^*$ ($\forall i \in \text{O}$)	0,02	min^{-1}
$K_{i,\text{CNT}}^*$ ($\forall i \in \text{O}$)	0,04	min^{-1}
γ	0,39746	—
$\lambda_{\text{H,i}}$	12,62	—
$\lambda_{\text{H,p}}$	18,75	—
$\lambda_{\text{L,p1}}$	35,35	—
ζ_{L}	2,0	—
ζ_{C}	16,0	—
ζ_{H}	16,0	—

3.5.1. Simulação de cenários industriais

O comportamento estacionário de um sistema é ditado pelo conjunto de condições operatórias a que está sujeito. Pretende-se, pois, que o simulador reproduza de forma suficientemente fiel a resposta do digestor ao conjunto de estímulos sob os quais opera. Para testar a capacidade preditiva do simulador, coligiu-se a informação respeitante a condições operatórias e respectivas respostas em diversas situações industriais reais.

No trabalho publicado previamente (Fernandes e Castro em 2000) explora-se a resposta do simulador a um desses cenários fabris. As previsões aí apresentadas estão, em geral, de acordo com os valores industriais¹⁶. Para mais detalhes sobre as condições operatórias e o correspondente desempenho do simulador deve consultar-se a referida publicação. Importa, porém, advertir o leitor de que, apesar da qualidade das previsões conseguidas no cenário industrial simulado, se procedeu, posterior-

¹⁶Exceptua-se a previsão — algo elevada — da concentração de alcali efectivo média da corrente da circulação C_6 .

mente, a um reajuste de determinados parâmetros (rever páginas 127–132). Tal procedimento visou corrigir exageros, entretanto detectados, na sensibilidade do simulador às condições operatórias (assunto a abordar na Secção 3.5.2, página 155). A menos que se indique explicitamente o contrário, os resultados doravante expostos neste Capítulo foram obtidos com o conjunto final de parâmetros seleccionado (isto é, *após* o reajuste).

Analisa-se, agora, a resposta do simulador quando estimulado de acordo com uma situação de operação fabril usual¹⁷. Simultaneamente, averigua-se da aptidão do simulador na reconstrução das variáveis efectivamente medidas no digestor real. Os perfis das diversas variáveis (de estado e outras) que constituem a solução do conjunto de equações do modelo não são *directamente* comparáveis com a informação disponível do digestor real: no sistema real apenas se tem acesso, para fins de medição, às correntes de interacção com o exterior. Porém, a ferramenta desenvolvida calcula — em paralelo com os perfis de várias variáveis ao longo da coordenada axial do digestor — toda uma panóplia de grandezas que permitem comparar a resposta do simulador com a do sistema real (rever as Secções 3.2.4, 3.2.8, 1.5.2 e 1.5.3).

A Tabela 3.9 traduz as condições operatórias vigentes numa situação fabril típica de processamento de *Eucalyptus globulus* no digestor em estudo. O ficheiro de dados `kamyr.d` apresentado, a título de exemplo, no Apêndice B corresponde precisamente a esta situação operatória.

A temperatura é uma variável de relevo no cozimento industrial da madeira, mercê do seu efeito nas velocidades das reacções de deslenhificação e de degradação dos hidratos de carbono. As cinéticas das referidas reacções apresentam uma dependência intensa relativamente à temperatura. Porém, apesar de ambas as reacções dependerem fortemente desta variável, fazem-no de forma distinta, específica de cada uma. O processo de cozimento ITC™ explora esta especificidade visando preservar as fibras num ambiente suficientemente hostil à lenhina (isto é, capaz de garantir a dissolução desta). Para tal, recorre ao estratagema de manter condições processuais (temperatura e concentração de reagentes inorgânicos) mais amenas mas mais duradouras, relativamente ao processo convencional. Advogam os defensores do ITC™ que um cozimento mais longo mas mais suave permite melhorar a qualidade da pasta e o rendimento do processo.

Na Figura 3.15 representa-se a previsão do simulador em termos de temperatura e de concentração de reagentes inorgânicos ao longo do digestor.

Pelas razões acima expostas, é expectável que num digestor do tipo ITC™ — caso

¹⁷Mais recente que a tratada em [Fernandes e Castro \(2000\)](#).

TABELA 3.9.: Caracterização das condições operatórias de uma situação industrial típica.

Grandeza	Valor	Grandeza	Valor
<i>lixívia branca</i>			
h_a	40,9 m	T_b	94 °C
ω_m	15,5 rpm	$C_{A,b}$	135 g dm ⁻³ *
\mathcal{H}_a	0,36	$C_{E,b}$	114 g dm ⁻³ *
F_{vap}^*	385 kg t ⁻¹ †	<i>topo</i>	
\mathcal{R}_{lm}	2,46 l kg ⁻¹	$T_a _0$	117 °C
\mathcal{F}_{dil}	1,5 m ³ t ⁻¹ †	$T_1 _0$	113 °C
Q_{lav}	266,4 l h ⁻¹	$C_{E,1} _0$	35 g dm ⁻³ *
c_{alc}	21,5 % *	<i>lixívia negra ao topo</i>	
<i>circulações</i>			
Q_{b,c_5}	4,7 l min ⁻¹	$C_{L,nf}$	60 kg m ⁻³
Q_{b,c_6}	4,9 l min ⁻¹	$C_{C,nf}$	25 kg m ⁻³
$Q_{b,\text{ITC}}$	0,5 l min ⁻¹	$C_{H,nf}$	40 kg m ⁻³
Q_{b,c_8}	2,9 l min ⁻¹	$C_{E,nf}$	5,0 g dm ⁻³ *
$\Delta Q_{\text{inj},c_5}$	637,2 m ³ h ⁻¹	$C_{A,nf}$	11,5 g dm ⁻³ *
$\Delta Q_{\text{inj},c_6}$	637,2 m ³ h ⁻¹	<i>lixívia de lavagem</i>	
$\Delta Q_{\text{inj},\text{ITC}}$	50,4 m ³ h ⁻¹	T_{lav}	80 °C
$\Delta Q_{\text{inj},c_8}$	86,4 m ³ h ⁻¹	$C_{L,\text{lav}}$	30 kg m ⁻³
\bar{T}_{inj,c_5}	153 °C	$C_{C,\text{lav}}$	12 kg m ⁻³
\bar{T}_{inj,c_6}	165 °C	$C_{H,\text{lav}}$	20 kg m ⁻³
$\bar{T}_{\text{inj},\text{ITC}}$	155 °C	$C_{E,\text{lav}}$	1,5 g dm ⁻³ *
\bar{T}_{inj,c_8}	140 °C	$C_{S,\text{lav}}$	0,3 g dm ⁻³ *

†Em base húmida, ou seja, seca ao ar (AR).

*Como NaOH.

do reactor do presente estudo — a temperatura não desça abruptamente logo a seguir à extracção principal, ao contrário do que acontece no processo tradicional. A circulação de cozimento isotérmico, localizada muito depois da extracção principal, permite manter temperaturas elevadas no digestor ao longo da maior parte da zona em contracorrente. O perfil de temperatura sugerido pelo simulador tipifica, com

efeito, o cozimento ITC™. A temperatura do licor livre abaixo da extracção — mais elevada que no processo convencional — aviva a reacção na zona em contracorrente, embora a taxas inferiores às observadas na chamada “zona de cozimento” (que se alonga da C₅ além da C₆).

Merecem especial ênfase as marcadas descontinuidades exibidas pela temperatura do licor livre, em especial na parte superior do digestor (ou seja, na zona em cocorrente), originadas pela injeção de líquido significativamente mais quente proveniente do exterior do digestor (consultar Figura 3.7, página 73). Por seu lado, a descontinuidade visível na extracção principal provém não da injeção de líquido (já que nenhuma injeção se verifica nessa zona) mas antes da junção dos líquidos superior e inferior que ocorre a essa cota. Quanto às descontinuidades apresentadas pela temperatura do licor livre na zona abaixo da extracção, são necessariamente mais esbatidas devido à forma como os líquidos injectado e ascendente interagem na zona em contracorrente do digestor (ver Figura 3.8, página 74). Adicionalmente, em resultado da estratégia adoptada para lidar com a maior exigência numérica do problema na parte em contracorrente (ver Secção 3.3.2, página 120) obtém-se a solução num conjunto mais esparsos de pontos (usou-se $N_{\text{cel}} = 25$). Esta malha mais larga contribui também para disfarçar as descontinuidades da zona em contracorrente, uma vez que os pontos consecutivos em que se verifica a descontinuidade da ordenada estão algo afastados entre si em termos de abcissa¹⁸.

Uma vez alcançado um perfil axial de temperatura conveniente aos objectivos do cozimento, é indispensável complementá-lo com uma política de distribuição de alcali adequada, de modo que se atinjam elevadas taxas de deslenhificação à custa da menor degradação possível dos hidratos de carbono. O alcali é introduzido no digestor através de uma rede de licor branco de alimentações múltiplas (rever Figura 3.9, página 75). A repartição de licor branco pelas ramificações de alimentação é desigual, direccionando-se o maior quinhão para o ramo que assoma ao topo do digestor (como a Figura 3.15 confirma). O licor branco restante é encaminhado para as quatro circulações dispostas ao longo do corpo do digestor (C₅, C₆, ITC e C₈) de acordo com a estratégia de operação previamente definida (ver condições operatórias na Tabela 3.9), mais generosa, em princípio, para as circulações C₅ e C₆.

É frequente pressupor-se que as aparas, imediatamente antes do seu primeiro contacto com o licor branco (que ocorre no alimentador de alta pressão), estão comple-

¹⁸Por este facto, e meramente em termos de representação gráfica, optou-se também por não quebrar a linha das variáveis correspondentes ao licor livre nas zonas de injeção da contracorrente, o que se traduziria na inexistência de curva durante um espaço Δz perceptível.

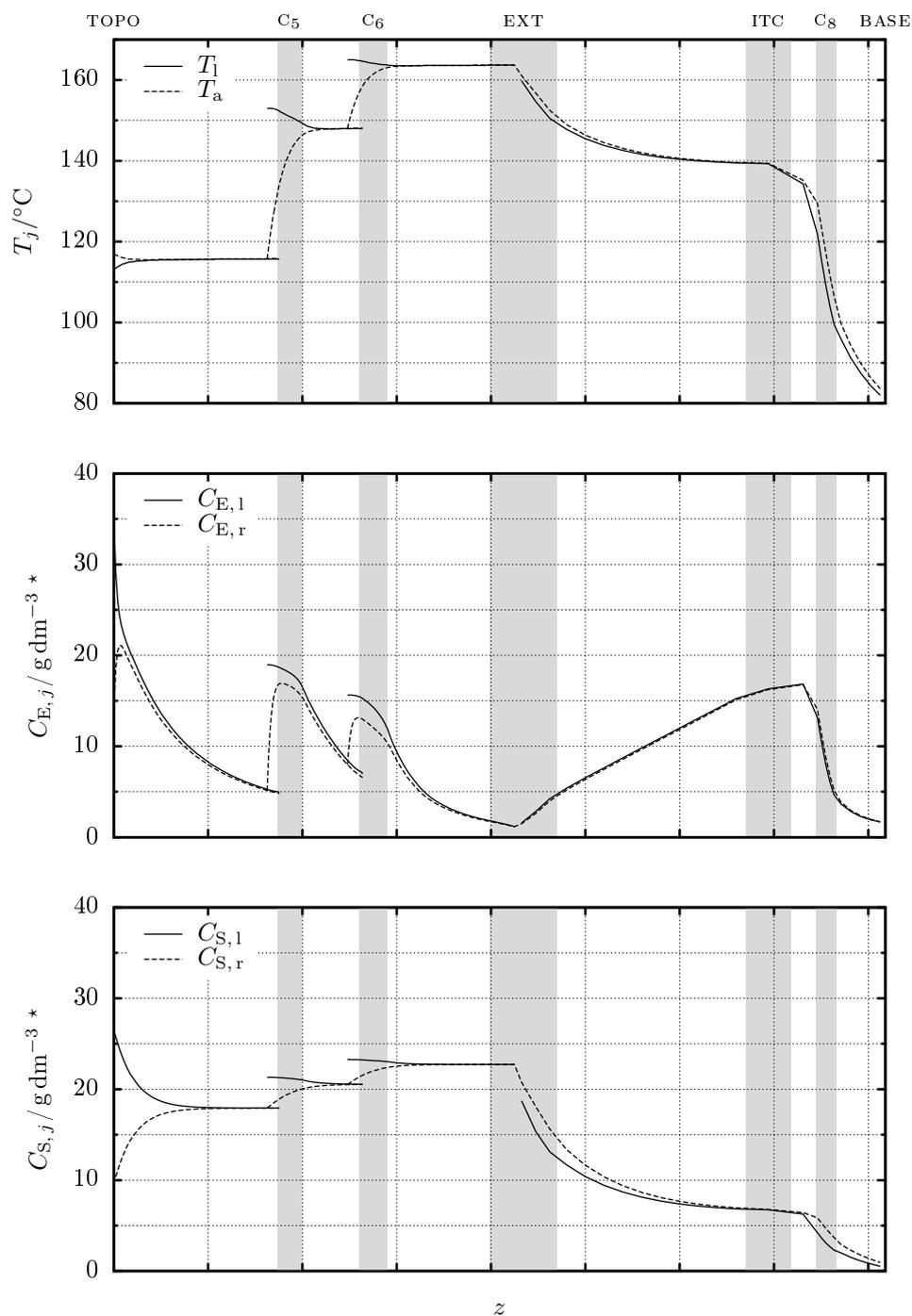


FIGURA 3.15.: Perfis de temperatura e de concentração de reagentes inorgânicos ao longo da coordenada axial do digester.

As zonas sombreadas indicam a localização dos crivos no digester simplificado.

*Como NaOH.

tamente impregnadas de água. Esta provém da própria humidade inicial da madeira e do vapor, entretanto condensado nos poros, que foi absorvido no impregnador de vapor. Contudo, a análise de inúmeros cenários industriais com *Eucalyptus globulus* invariavelmente revela que a água correspondente à humidade inicial e ao vapor absorvido *não é suficiente* para preencher a totalidade dos poros das aparas. Sendo assim, para se atingir impregnação completa é necessário líquido adicional — a mistura de licor branco e de licor negro fraco que contacta com as aparas na linha de circulação de alta pressão. Por este motivo, o alcali efectivo do licor retido no início do reactor não é zero (ver Figura 3.15). Análise idêntica aplica-se à espécie hidrogenossulfureto.

Em trabalhos prévios, a concentração de ião hidrogenossulfureto tem sido frequentemente considerada constante ao longo de todo o digestor e, até, constante e igual à concentração da corrente de alimentação. Ambos os pressupostos são claramente irrealistas para *Eucalyptus globulus* (Magalhães *et al.* em 1998), pelo que não se adoptam no presente trabalho — à semelhança do que Wisniewski *et al.* (1997a) também defendem. Como pode observar-se na Figura 3.15, as concentrações de hidrogenossulfureto de ambos os licores livre e retido alteram-se drasticamente nos primeiros metros do digestor, atingindo, na zona mais importante do cozimento, um valor marcadamente diferente da concentração da corrente de alimentação — em consonância com o processo de cozimento real. Relembre-se que o modelo cinético usado não contempla qualquer “consumo” de hidrogenossulfureto, embora a sua concentração no licor retido afecte a velocidade de deslenhificação (consultar Secção 3.2.5). Por este motivo, os perfis do ião hidrogenossulfureto expostos na Figura 3.15 são exclusivamente resultado dos fenómenos de transferência de massa entre os licores livre e retido. Na parte em cocorrente, o hidrogenossulfureto transfere-se gradualmente do licor livre para o licor retido. Já na parte em contracorrente a transferência ocorre em sentido contrário.

Convém, ainda, lembrar que se admitiram coeficientes de calor e de transferência de massa (relativos a todas as espécies, quer inorgânicas quer orgânicas) mais elevados para a parte inferior do digestor (onde o escoamento é em contracorrente) do que para a parte superior (onde aparas e licor livre fluem em cocorrente). Justifica-se esta consideração pelo facto da velocidade relativa entre as duas fases líquidas na parte em contracorrente do digestor superar em muito a que se verifica na parte em cocorrente — como se verá no seguimento desta discussão.

Uma vez reunidas as condições adequadas de temperatura e concentração do licor retido em material inorgânico, desencadeia-se, nos poros, a reacção química dos

constituintes da madeira. A Figura 3.16 traduz o fenómeno reaccional e as suas consequências mais imediatas (isto é, a progressiva dissolução da matriz sólida e a resultante passagem dos componentes orgânicos para os licores), sob as condições registadas na Figura 3.15 e apreciadas acima.

No início do digestor, verificam-se taxas de reacção consideráveis (veja-se o primeiro gráfico da Figura 3.16). Pese embora o facto da temperatura ser ainda baixa na zona inicial do digestor, as elevadas concentrações em compostos inorgânicos que aí se verificam induzem taxas de reacção avultadas. Em particular, as hemiceluloses são especialmente atacadas nos primeiros metros de digestor — fruto da sua natureza mais vulnerável aos reagentes inorgânicos.

Porém, em resultado da reacção química, a concentração do licor em reagentes inorgânicos decai visivelmente na zona acima da circulação C₅. Este decréscimo na concentração do licor retido em material inorgânico, em conjunto com o relativamente baixo valor de temperatura nessa zona, vai, por sua vez, repercutir-se ao nível da reacção química desacelerando-a (ou, por outras palavras, diminuindo as velocidades de reacção) até à cota de injeção da circulação C₅. Neste ponto, a elevação de temperatura conjuntamente com a renovação do licor em termos da sua composição (Figura 3.15), aceleram prodigiosamente a velocidade da reacção química. O fenómeno repete-se um pouco mais abaixo, aquando da injeção da circulação C₆. É nesta chamada *zona de cozimento* que ocorre o grosso da deslenhificação e onde, inevitavelmente, há também a registar perdas importantes de hidratos de carbono, nomeadamente de hemiceluloses (como se pode verificar no segundo gráfico da Figura 3.16).

Desde a circulação C₆ até à extracção principal a velocidade de reacção decresce drasticamente apesar da temperatura se manter no seu máximo. A grande actividade reaccional na zona das circulações cozimento requer grandes “consumos” de materiais inorgânicos, o que se traduz em abaixamentos súbitos da concentração desses reagentes (como se pode verificar na Figura 3.15). É este o factor responsável pelo decréscimo assinalável das velocidades de reacção que se verifica entre a circulação C₆ e a extracção. Na zona em contracorrente, abaixo da extracção principal, ocorre ainda reacção química, embora a taxas consideravelmente inferiores às verificadas na zona em cocorrente. Contudo, a reacção química aqui verificada é ainda suficiente para fazer decrescer de algumas unidades o índice kappa — como a curto trecho se terá oportunidade de constatar.

À medida que a reacção química ocorre, a matriz sólida dissolve-se progressivamente no licor retido aumentando, por isso, a sua concentração em material orgâ-

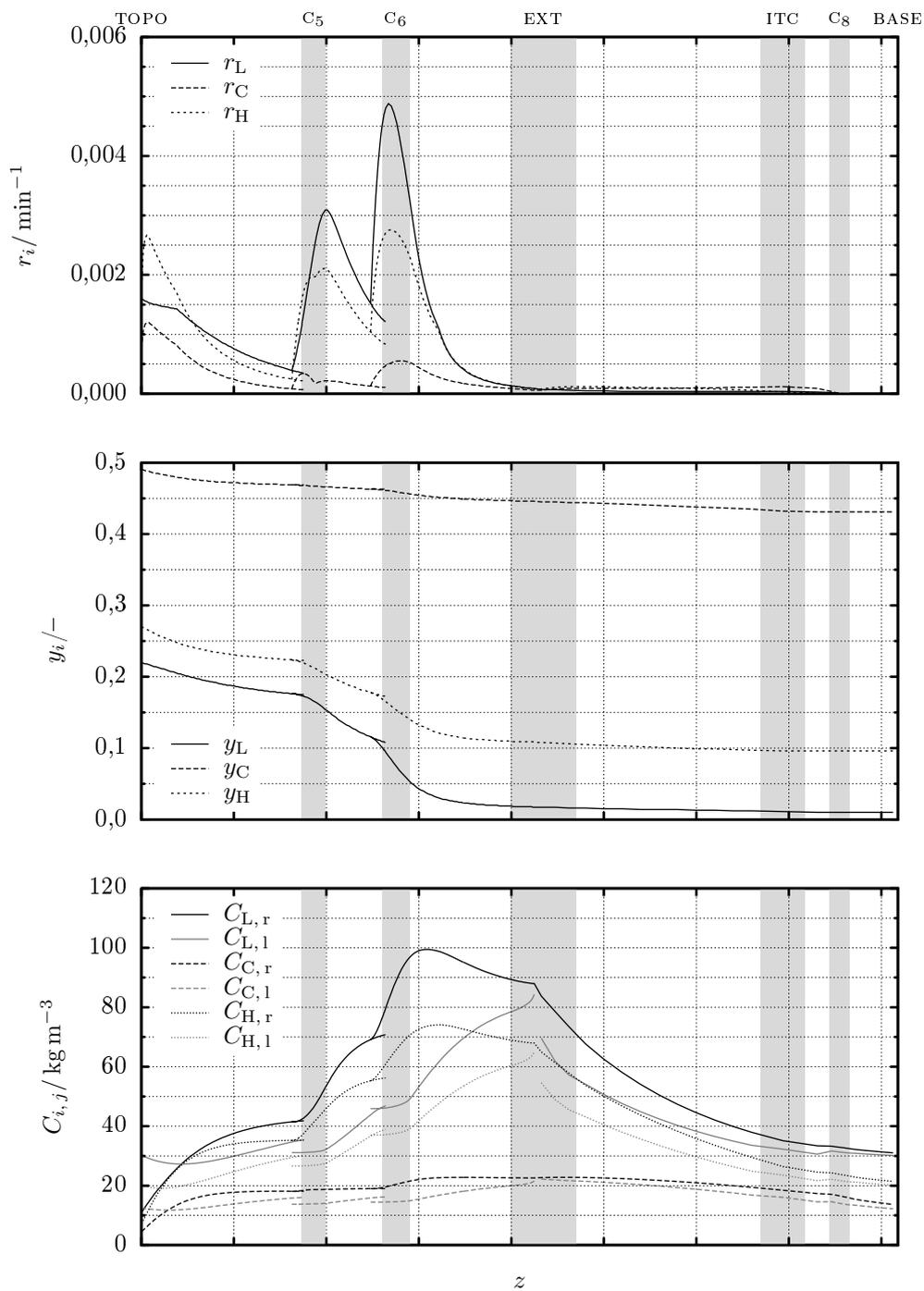


FIGURA 3.16.: Evolução das velocidades de reacção, fracções mássicas em base de madeira AS e concentrações mássicas, para os materiais orgânicos.

As zonas sombreadas indicam a localização dos crivos no digestor simplificado.

nico. Mas as espécies orgânicas dissolvidas no licor retido são alvo de transferência de massa, o que tende a transportá-las para fora das aparas (excepto no início do processo) e, portanto, a diminuir a concentração do licor retido. A concentração do licor retido em material orgânico é, assim, o resultado dos factores antagónicos de reacção química e de transferência de massa. A curva correspondente à concentração do licor retido é crescente quando o fenómeno da reacção química é predominante e decrescente quando a supremacia cabe à transferência de massa. A excepção a que se aludiu acima refere-se aos primeiros metros de digestor (isto é, antes do cruzamento das linhas correspondentes às concentrações nos líquidos livre e retido, para cada espécie), onde ambos os fenómenos de reacção química e de transferência de massa contribuem para um aumento da concentração de materiais orgânicos dissolvidos no líquido retido nas aparas. No início, a concentração de cada espécie orgânica no licor livre é mais elevada que a correspondente concentração no licor retido (que resultou da diluição do licor livre, como já se teve oportunidade de explicitar). O transporte de materiais orgânicos dissolvidos começa, então, por ocorrer no sentido do licor livre para o retido. Contudo, devido à reacção química, a concentração no interior das aparas rapidamente ultrapassa a concentração no líquido livre, pelo que o sentido da transferência de massa sofre uma inversão.

A crescente destruição da matriz sólida, em resultado da reacção química, está bem patente na Figura 3.17, na curva que traduz a evolução da porosidade das aparas ao longo do processo. A maior variação de porosidade das aparas ocorre — como previsível — na *zona de cozimento*, onde o sólido sofre ataque mais acerbo.

O mesmo gráfico mostra também o perfil de porosidade, desta feita do leito, ao longo do digestor. À medida que descende no digestor, a coluna de aparas torna-se gradualmente mais compacta, ou seja, menos porosa. Vários factores concorrem para este acontecimento, a saber: a pressão crescente, do topo para a base do digestor, a que o leito fica sujeito (originada pela crescente massa de aparas que suporta sobre si); o movimento das próprias aparas tendente a “organizá-las” mais e, finalmente, a sucessiva perda de rigidez das aparas que propicia a alteração da sua forma geométrica de molde que se ajustem aos espaços livres. A diminuição de porosidade do leito é deveras significativa: na base do digestor é de apenas 29% da verificada no topo.

O permanente aumento — quando muito, constância — da porosidade intraparticular faz com que o licor livre seja paulatinamente aspirado para o interior das aparas, de modo que se preencham os novos espaços vazios resultantes da reacção química. Esta circunstância tende a diminuir o caudal de líquido livre ao longo da

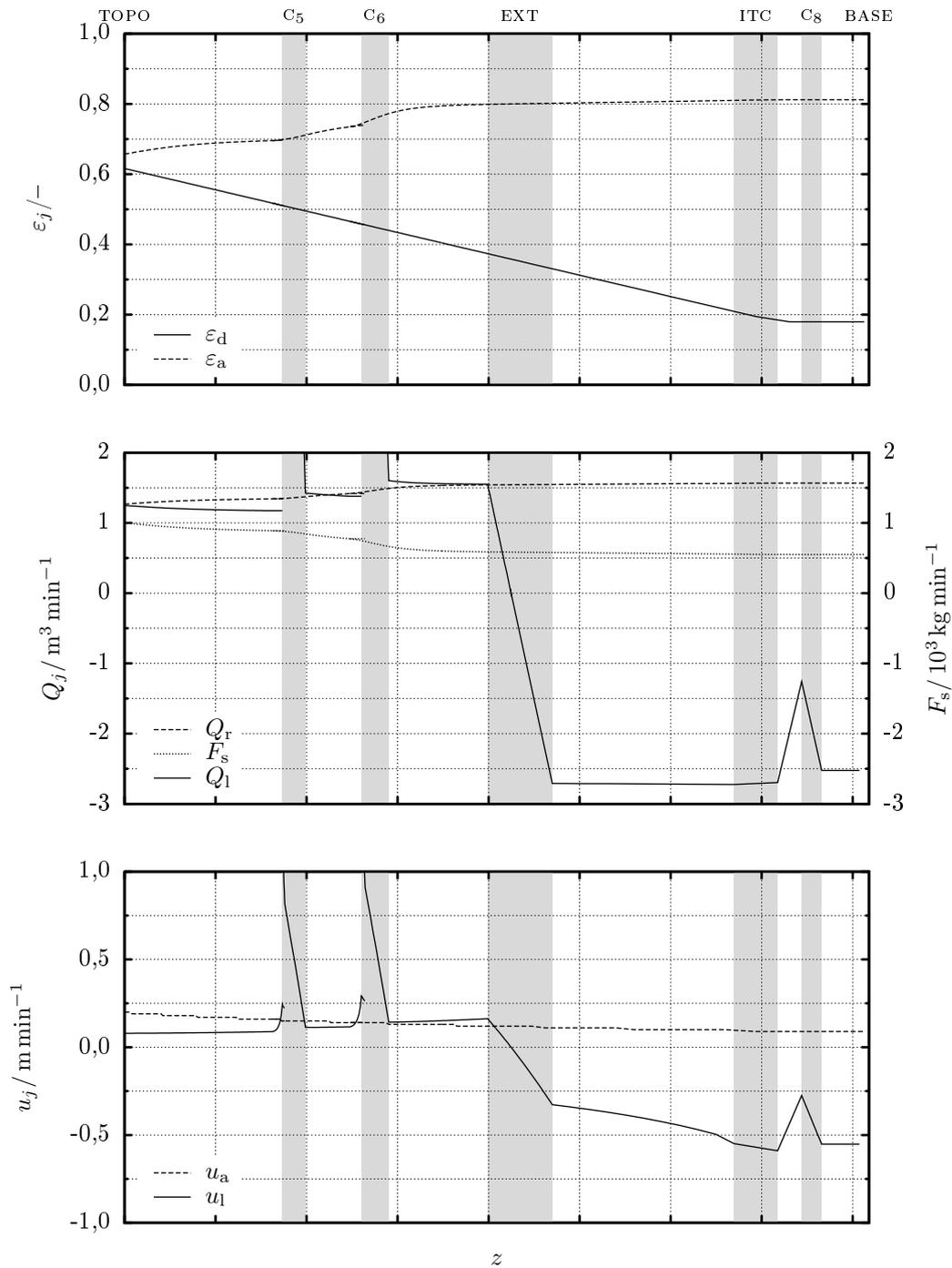


FIGURA 3.17.: Evolução axial de porosidades, caudais de líquidos e de sólido e velocidades (intersticial e das aparas).

As zonas sombreadas indicam a localização dos crivos no digestor simplificado.

coordenada axial do digestor (relembre-se que o caudal de líquido livre é um vector, pelo que $Q_1 > 0$ quando o movimento é descendente e $Q_1 < 0$ quando o movimento é ascendente). Tal efeito é bem visível na parte em cocorrente do digestor, com especial ênfase para a *zona de cozimento*, como revela o segundo gráfico da Figura 3.17. Na zona em contracorrente, as variações de porosidade intraparticular são ténues, tornando o referido efeito quase imperceptível.

As variações de porosidade das aparas são um de vários factores que afectam o caudal de líquido livre ao longo do digestor (reveja-se, a este respeito, a página 99 e seguintes). Contudo, as maiores alterações de caudal de líquido livre devem-se à interacção do digestor com o exterior — quer através dos crivos extractores quer através dos injectores de líquido externo. Como se observa na Figura 3.17, o caudal de líquido livre torna-se particularmente intenso após os pontos de injeção e sofre quedas acentuadas ao longo dos crivos. Justifica-se, aqui, uma análise mais detalhada da curva nas regiões correspondentes aos crivos das circulações ITC e C₈. Ao longo dos crivos da circulação ITC, a linha correspondente ao caudal de líquido livre é praticamente horizontal (isto é, não denuncia variações significativas). Pese embora o facto de haver saída de líquido pelos crivos e injeção de líquido exterior, não se manifesta na curva uma vez que um dos efeitos aproximadamente cancela o outro no todo da célula numérica que descreve a referida região. Pelo contrário, na circulação C₈ a injeção faz-se *acima* do crivo, ocorrendo a extracção e a injeção em células distintas. Assim sendo, a linha que traduz a evolução do caudal de licor livre exhibe variações importantes ao longo desse crivo. Os valores originais são recobrados — e, até, ultrapassados — na zona imediatamente acima do crivo, onde ocorre a injeção do caudal previamente extraído acrescido do licor fresco direccionado para a circulação C₈. Repare-se, ainda, que o líquido livre (que entrou pela base e está a mover-se em sentido ascendente) vai escoar-se parcialmente pelos crivos, pelo que o módulo do caudal desse líquido diminui (isto é, a curva vai-se aproximando de zero) ao longo do crivo e em sentido ascendente.

No que concerne ao caudal de líquido retido, repare-se que este só se altera com a alteração da porosidade intraparticular (como a Equação (3.72) formula). O aumento da porosidade intraparticular dá origem à captação de líquido envolvente que engrossa o caudal de líquido retido ao longo do digestor — o que pode visualizar-se na Figura 3.17. Afora nos locais de interacção com o exterior (isto é, quando ocorrem injeções e/ou extracções), as alterações sofridas pelos caudais de líquido livre e de líquido retido são simétricas (como se expressa analiticamente na Equação (3.61)).

O segundo gráfico da Figura 3.17 revela, ainda, o andamento do caudal mássico

de sólido ao longo do digestor. É uma função monotonamente decrescente, já que depende linearmente, em sentido inverso, da porosidade intraparticular (de acordo com a Equação (3.58)).

Estando o sistema a operar em estado estacionário, o caudal volumétrico de aparas é constante ao longo do digestor. Portanto, é apenas a porosidade do leito (representada no primeiro gráfico da Figura 3.17) que influi na velocidade com que as aparas descem no digestor (exibida no terceiro gráfico da mesma Figura). Como o leito compacta, as aparas descem de uma forma cada vez mais vagarosa à medida que se aproximam da base do digestor.

Quanto à velocidade intersticial do líquido livre (terceiro gráfico da Figura 3.17), depende, por um lado, da porosidade do leito (primeiro gráfico) e, por outro, do caudal de líquido livre que, como já se viu (segundo gráfico), sofre alterações violentas ao longo do digestor. Nas representações dos perfis de caudal de líquido livre e de velocidade intersticial do líquido livre facilmente se reconhece um padrão comum, o que evidencia a forte influência daquele nesta. A influência da porosidade do leito na velocidade do líquido livre, por seu lado, pode constatar-se, por exemplo, na região compreendida entre a extracção principal e a circulação ITC. Nessa parte do digestor verifica-se um caudal de líquido livre aproximadamente constante (observe-se o segundo gráfico da Figura 3.17). Contudo, a velocidade intersticial não é constante, mercê do efeito proveniente da porosidade do leito — grandeza variável. Destaque-se a existência de fortes descontinuidades no caudal de líquido livre (e, por conseguinte, na velocidade intersticial do líquido livre) verificadas nas faixas que demarcam zonas de circulações, em especial as da parte superior do digestor.

A velocidade das aparas ao longo do digestor estabelece o tempo de residência das aparas, isto é, o tempo despendido por uma apara desde que entrou no sistema até que atingiu uma localização axial genérica z . A representação gráfica desta grandeza, na Figura 3.18, está em consonância com o facto das aparas se moverem em movimento desacelerado à medida que descem no digestor: para percorrer igual espaço as aparas precisam de mais tempo quão mais próximas da base se encontram. O afastamento da função t_r vs. z da linearidade é unicamente devido à gradual compactação do leito.

Analisem-se, agora, as variáveis quantificadoras do desempenho processual, nomeadamente o índice kappa, o rendimento e o teor de sólidos. As previsões do modelo para estas grandezas expõem-se na Figura 3.18.

O índice kappa, sendo uma medida da lenhina residual da pasta (reveja-se a página 35), está, bem entendido, dependente da fracção mássica de lenhina na fase

sólida — cujo andamento se apresentou já na Figura 3.16. Como já oportunamente referido e justificado (página 108), extrapolou-se a expressão de cálculo do índice kappa a partir da fracção mássica de lenhina (Equação (1.35)) para valores de kappa superiores a 70. Na verdade, é impossível, por razões de ordem técnica, obter valores experimentais respeitantes a índices kappa mais elevados pois a madeira está, então, ainda muito rígida para poder constituir uma amostra para realização do teste experimental. O abaixamento mais drástico do índice kappa (isto é, a maior intensidade da deslenhificação) ocorre aquando da passagem das aparas pela *zona de cozimento* — o que, de resto, já se havia concluído da análise da evolução da fracção mássica de lenhina ao longo do digestor. É interessante notar que, ao longo da zona em contracorrente, ainda se consegue um decréscimo do índice kappa de 5,6 unidades. Esta variação algo substancial é o resultado do digestor estar equipado com a circulação ITC, o que permite manter reacção química ao longo da parte inferior do digestor.

No mesmo gráfico representa-se o andamento do rendimento do processo — variável de suma importância no contexto industrial, em face dos elevados custos da madeira, ou seja, da matéria-prima. Como a Figura 3.18 ilustra, o ataque aos componentes da matriz sólida é especialmente vigoroso na região das circulações superiores (C_5 e C_6), em resultado da coexistência de valores elevados de temperatura e de concentração de alcali efectivo (Figura 3.15). Apesar do perfil do rendimento ser frequentemente ligado à taxa de deslenhificação ao longo do digestor, a verdade é que se degradam, em simultâneo, quantidades apreciáveis de hidratos de carbono que, ao serem removidos da matriz sólida, diminuem a qualidade da pasta. Antes dos crivos da circulação C_5 , é bem evidente tal facto: a curva do índice kappa decai mais parcimoniosamente do que a curva do rendimento. A diminuição do rendimento nessa zona inicial do processo deve-se não apenas à deslenhificação mas também à significativa perda de fibras, nomeadamente à perda de hemiceluloses que, não possuindo uma estrutura cristalina, sucumbem ao ataque químico.

Em oposição a outras definições de teor de sólidos (Wisniewski *et al.* em 1997a) — que não podem ser usadas para validação com dados industriais e que não seguem o procedimento TAPPI —, neste trabalho o teor de sólidos de um licor de cozimento, S , contabiliza tanto as espécies orgânicas como inorgânicas em solução. Esta é uma variável industrial importante, em especial na análise do licor negro da extracção principal, devido ao seu papel no ciclo de recuperação de licor e energia da fábrica de pasta.

A lixívia negra forte injectada no topo e o principal ramo de lixívia branca, também

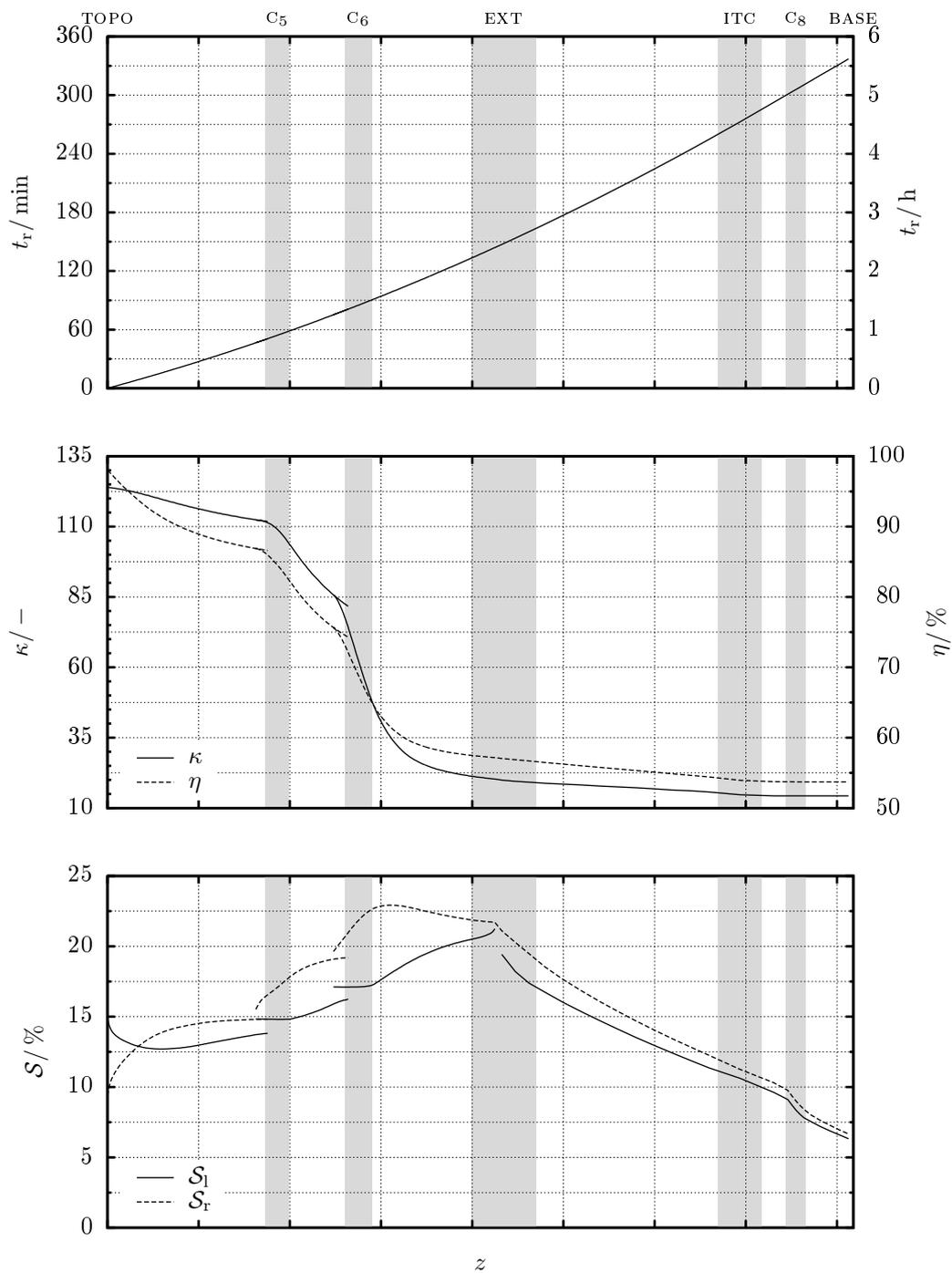


FIGURA 3.18.: Perfis axiais de tempo de residência e índice kappa das aparas, rendimento do processo e teor de sólidos nos licores.

As zonas sombreadas indicam a localização dos crivos no digestor simplificado.

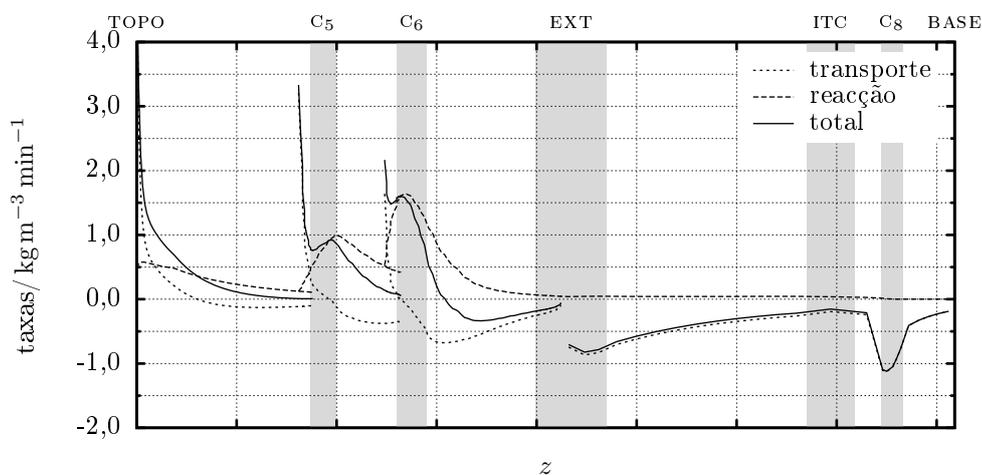


FIGURA 3.19.: Perfis axiais da taxa líquida de transferência de massa e da taxa de reacção química.

As zonas sombreadas indicam a localização dos crivos no digestor simplificado.

alimentado ao topo, conduzem a um líquido livre inicial com um teor de sólidos relativamente elevado (como se pode constatar na Figura 3.18). O líquido retido, por sua vez, apresenta também um valor de teor de sólidos significativo no início pois, como se discutiu na página 138, é o resultado da diluição do líquido livre que entrou para as aparas para completar o processo de impregnação antes deixado inacabado pelo vapor.

A evolução do teor de sólidos no líquido livre depende somente da taxa global de transferência de massa dos materiais orgânicos e inorgânicos entre as duas fases líquidas. Contudo, no líquido retido depende também das taxas de reacção que ocorrem ao nível dos poros das aparas. Estas duas contribuições representam-se separadamente na Figura 3.19, por forma a providenciar meios que permitam um melhor entendimento dos perfis de teor de sólidos ao longo do digestor.

No início, a taxa líquida de transferência de massa é positiva, isto é, ocorre no sentido do exterior para o interior das aparas (linha a ponteados, na Figura 3.19). Em consequência, o teor de sólidos do licor livre (linha a tracejado no último gráfico da Figura 3.18), mais elevado no topo, começa por decair. A taxa líquida de transferência de massa diminui rapidamente, tornando-se negativa a escassos metros do topo do digestor, o que significa que a transferência de massa, em termos globais, inverteu o seu sentido, ou seja, passou a efectuar-se do líquido retido para o líquido livre. Assim sendo, o teor de sólidos do licor livre começa a subir, exibindo um mínimo no ponto em que a taxa global de transferência de massa se anula. Esta

situação repete-se duas vezes mais à frente (C_5 e C_6) e, obviamente, sempre que a taxa global de transferência de massa passa de positiva a negativa, o teor de sólidos do líquido livre apresenta um mínimo. Desde esse ponto próximo do topo até à base do digestor, a taxa global de transferência de massa é quase sempre negativa, quer dizer, ocorre, em termos globais, no sentido do interior para o exterior das aparas. Exceptuam-se — como, aliás, já se mencionou — dois curtíssimos espaços a seguir às injeções devido ao impulso que o licor branco traz às concentrações de materiais inorgânicos do líquido livre nesses pontos (rever a Figura 3.15) A injeção de licor branco afasta subitamente as concentrações dos licores livre e retido no que concerne aos reagentes inorgânicos, o que, por sua vez, activa a transferência destas espécies químicas do licor livre — agora significativamente mais rico — para o licor retido. O facto de a taxa global de transferência de massa permanecer negativa ao longo de praticamente o resto do digestor, explica o perfil crescente de teor de sólidos no líquido livre no resto da zona em cocorrente e decrescente ao longo da zona em contracorrente. Enfatize-se que na região em contracorrente o licor livre recebe mais material do que fornece ao licor retido.

O andamento do teor de sólidos do líquido retido é o resultado da acção simultânea da reacção química e dos fenómenos de transporte. Na Figura 3.19, pode apreciar-se a evolução destes dois factores assim como a da sua soma algébrica (representada pela linha a cheio). No início, ambos contribuem positivamente para o teor de sólidos no interior das aparas, pelo que esta variável aumenta de forma célere. Contudo, a taxa de transporte torna-se negativa conduzindo a uma clara diminuição do declive do perfil de teor de sólidos no licor retido. O declive da curva de teor de sólidos experimenta o seu aumento mais acentuado quando a soma dos dois efeitos se torna mais elevada — nas zonas de cozimento, quer devido à transferência de massa perto das injeções, quer devido à reacção química cuja contribuição exhibe máximos um pouco *após* as injeções, isto é, por altura dos crivos. A seguir aos crivos da circulação C_6 , as duas contribuições são sensivelmente simétricas, o que justifica o máximo observado na curva do teor de sólidos do líquido retido a essa cota. Deste ponto até à base do digestor, a soma das taxas de transferência de massa e de reacção química é sempre negativa, o que impõe um decréscimo permanente ao teor de sólidos no líquido retido ao longo dessa zona.

A linha a cheio da Figura 3.19 é uma indicação da derivada da curva correspondente ao teor de sólidos do licor retido e a linha a pontilhado da Figura 3.19 desempenha função análoga relativamente ao teor de sólidos do licor livre.

O estudo da evolução do teor de sólidos ao longo do digestor ficaria incom-

pleto se não se referisse que, de acordo com os pressupostos admitidos (páginas 70, itens 19–21), a análise detalhada que aqui se apresentou informa do andamento da curva (isto é, da forma como varia) sem, contudo, estabelecer o valor absoluto de início. Dito por outras palavras, a análise ora apresentada poder-se-ia aplicar a perfis de teor de sólidos diversos dos actuais, a menos de uma translação vertical. Para estabelecer os valores iniciais no topo do digestor e os novos valores associados ao líquido livre nos pontos de descontinuidade (isto é, nas injeções das circulações C_5 e C_6), não basta olhar para as taxas de reacção química e de transferência de massa (global) reveladas na Figura 3.19. Para além das concentrações em materiais orgânicos (apresentadas na Figura 3.16) e das concentrações de reagentes inorgânicos (expostas na Figura 3.15) é imprescindível considerar a contribuição dos materiais inertes que existem em solução, nomeadamente o conjunto de materiais designados genericamente por carga morta e os extractáveis erradicados da madeira logo no início do cozimento. Em especial a carga morta contribui muito significativamente para o teor de sólidos dos licores que fluem no digestor, dada a sua forte presença no licor branco adicionado cinco vezes ao longo do processo. Estes efeitos não podem ser negligenciados. Visando contabilizar os contributos da carga morta e dos extractáveis sem, no entanto, aumentar o número de variáveis de estado, procedeu-se a um cálculo aproximado dos perfis dessas espécies ao longo do digestor (como explanado na Secção 3.2.8, página 108). Enfatize-se que as grandezas em questão *não* foram consideradas variáveis de estado (na medida em que apenas dependem das actualmente consideradas mas não as determinam nem directa nem indirectamente). Os perfis aproximados obtidos, representados graficamente na Figura 3.20, constituem, assim, informação complementar para o cabal entendimento dos perfis de teor de sólidos. Confrontando as Figuras 3.15, 3.16 e 3.20 pode afirmar-se que a lenhina e as hemiceluloses são as espécies dissolvidas cuja concentração tem um efeito preponderante no teor de sólidos de um licor de cozimento, logo seguidos da carga morta. Finalmente, vêm a celulose, os reagentes inorgânicos e os extractáveis, cabendo a contribuição mais modesta ao ião hidróxido (alcali efectivo) e aos extractáveis.

No presente trabalho introduziu-se uma forma inovadora e indiscutivelmente mais rigorosa no que concerne ao cálculo do teor de sólidos de um licor a partir da sua composição ao incluir o contributo assaz importante da carga morta dissolvida no licor e, ainda, o contributo dos extractáveis (menos pronunciado que o da carga morta mas, em todo o caso, equiparável ao do alcali efectivo geralmente considerado (Carvalho em 1999)). Não obstante, acredita-se que possa existir ainda espaço para um refinamento no cálculo do teor de sólidos, em especial no que concerne à definição

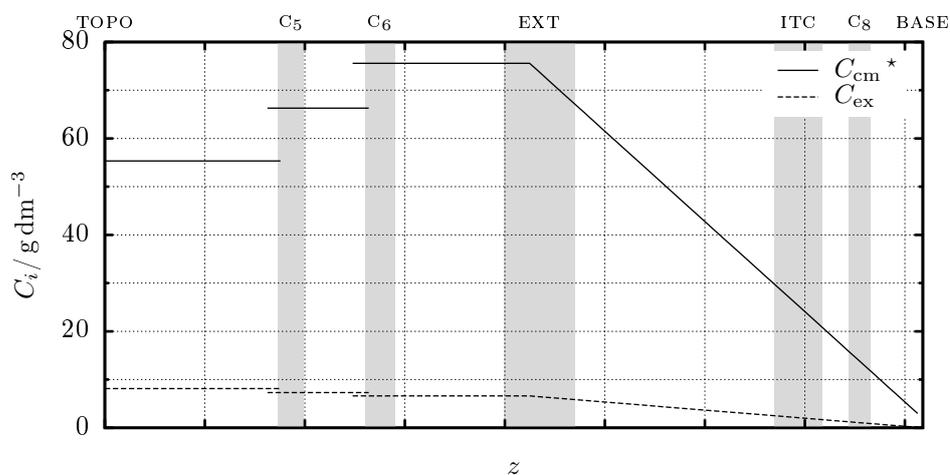


FIGURA 3.20.: Perfis axiais aproximados da concentração de ambos os licores (livre e retido) em carga morta e extractáveis.

As zonas sombreadas indicam a localização dos crivos no digestor simplificado.

*Como NaOH.

do ponto inicial de teor de sólidos, no topo do digestor — que requer ainda algum trabalho futuro como à frente nesta discussão se há-de elucidar. Adicionalmente, constata-se que, num licor de cozimento, há uma quantidade considerável de catião sódio em solução na qualidade de mero espectador. Procedeu-se a um estudo preliminar levado a cabo para investigar do eventual efeito deste factor. Com base em pressupostos análogos aos considerados para estimar aproximadamente a concentração das soluções em carga morta e em extractáveis ao longo do digestor (página 70, itens 19–21), implementou-se computacionalmente o cálculo da concentração molar em ião sódio ao longo da coordenada axial. O perfil aproximado previsto — coincidente para os licores livre e retido, de acordo com os pressupostos simplificativos admitidos — está traçado na Figura 3.21. A mesma Figura exhibe também a concentração de ião sódio efectivamente contabilizada no cálculo do teor de sólidos para cada um dos licores ao longo do digestor (ião aquele que, recorde-se, se supõe em proporções estequiométricas com o alcali efectivo e o ião hidrogenossulfureto em solução, como pormenorizado nas páginas 108–112). Confrontando as curvas “prevista” e “contabilizada” para cada um dos licores, é evidente a discrepância entre a quantidade de ião sódio existente em solução e a quantidade tida em conta no processo de cálculo do correspondente teor de sólidos. Afigura-se ser razoável supor que o “excesso” de iões sódio em qualquer dos licores livre e retido, claramente revelado pela Figura 3.21, vá acabar por complexar-se com a matéria orgânica dissolvida no

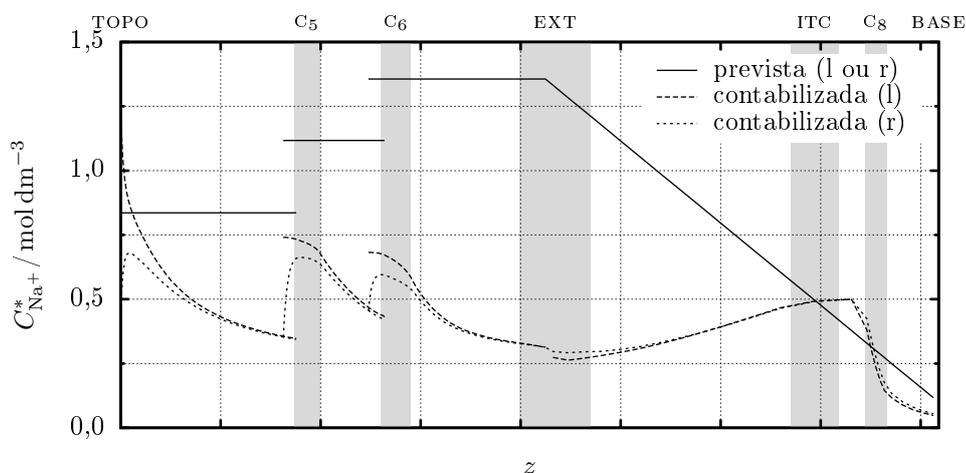


FIGURA 3.21.: Perfil axial aproximado previsto da concentração molar de íon sódio em qualquer dos licores livre (l) ou retido (r) e parte contabilizada no cálculo do teor de sólidos em cada um desses licores.

As zonas sombreadas indicam a localização dos crivos no digestor simplificado.

decurso da determinação experimental do teor de sólidos. Assim sendo, este estudo preliminar sugere a possibilidade de refinar o processo de cálculo descrito.

Em resumo: ao incluir o efeito, ainda que aproximado, da carga morta, o processo de cálculo do teor de sólidos é sobremaneira melhorado relativamente a trabalhos anteriores; o efeito dos extractáveis — bem menor mas, ainda assim, significativo — refina o algoritmo proposto; finalmente, identifica-se como uma fonte de refinamento adicional o íon sódio ignorado na contabilização.

Os perfis previstos pelo modelo, apresentados acima, não são passíveis de comparação directa com dados industriais uma vez que, por razões mecânico-operacionais, o interior do digestor não está acessível e, portanto, não há medições fabris ao longo da coordenada axial do sistema. As correntes de interacção com o exterior constituem, pois, as únicas fontes de informação sobre o comportamento de um digestor industrial. Em consequência, a validação de um modelo deste sistema passa necessariamente pela comparação das grandezas que caracterizam as suas correntes de saída (isto é, as correntes líquidas extraídas nas circulações e extracção principal e a corrente de pasta na base do digestor). Por esta razão, o simulador desenvolvido não se esgota na previsão dos perfis axiais das diversas variáveis. Complementarmente, dispõe de um algoritmo que, com base nesses perfis (em especial nas partes delimitadas axialmente pelo início e fim de cada crivo), calcula as características médias das correntes extraídas (como detalhado na Secção 3.2.4, página 89). Recorde-se

que cada corrente extraída é constituída pela mistura de todo o líquido, cujas características vão mudando com a coordenada axial, que se escoia através do crivo correspondente. A corrente de descarga, por sua vez, permite aceder a informação também relacionada com a fase sólida e líquida retida (rever Secção 3.2.4, página 92).

A amostragem de licor é feita nas correntes extraídas ao longo do digestor, a saber: circulações C_5 , C_6 , ITC e C_8 e, ainda, na extracção principal (EXT). A amostragem do licor deve ser feita com especial cuidado para garantir que a composição do licor da amostra é a mesma da corrente da circulação. Se a corrente não for arrefecida antes de ser amostrada ocorrem fenómenos de evaporação *flash* que adulteram a composição da solução.

Para avaliar a capacidade preditiva do modelo, coligiu-se a informação respeitante às medidas industriais disponíveis durante um período suficientemente alargado compatível com os longos atrasos característicos do digestor e com as inevitáveis variações de dados industriais. Os valores previstos pelo modelo e as gamas de valores industriais associados ao cenário operatório em estudo mostram-se na Tabela 3.10.

No que concerne às temperatura das correntes de saída do digestor, verifica-se uma excelente concordância entre as previsões do simulador e os correspondentes valores reais. Com efeito, as previsões da temperatura de cada uma das correntes líquidas extraídas reflectem de forma assinalável os valores industriais típicos para a situação operatória em análise. Acrescente-se que a medida fabril da temperatura da extracção superior (reveja-se a descrição do digestor na página 65) para a situação operatória em análise é de 164 °C. Embora esta grandeza não esteja disponível na Tabela 3.10, facilmente se constata a sua completa concordância com as previsões do modelo por observação do perfil de temperatura exibido na Figura 3.15 (página 137). Como pode ainda verificar-se na Tabela 3.10, a previsão da temperatura da corrente de pasta, na base do digestor, está igualmente de acordo com o valor medido no sistema industrial. Faça-se aqui um breve parêntese para explicar a maior largura da gama industrial associada à temperatura da corrente extraída na circulação C_8 , $\bar{T}_{\text{ext}, C_8}$, relativamente às restantes gamas industriais de temperatura: esta temperatura de saída é a que mais oscila no digestor real em virtude de ser fortemente influenciada pelo factor de diluição, sobre o qual é difícil exercer um controlo apertado por longos períodos. Todavia, até na previsão desta temperatura o simulador é exímio. Os resultados expostos indiciam grande acuidade da ferramenta desenvolvida para captar o comportamento térmico do digestor.

Também no que diz respeito à concentração de alcali efectivo nas correntes líquidas de saída, o simulador retrata bem o comportamento do digestor industrial,

TABELA 3.10.: Comparação entre valores industriais e previstos de algumas variáveis.

Variável	Valor previsto	Valor industrial	Unidades
$\bar{T}_{\text{ext}, C_5}$	146,7	143 – 146	°C
$\bar{T}_{\text{ext}, C_6}$	161,9	160 – 162	°C
$\bar{T}_{\text{ext}, \text{EXT}}$	158,1	‡	°C
$\bar{T}_{\text{ext}, \text{ITC}}$	139,3	140 – 148	°C
$\bar{T}_{\text{ext}, C_8}$	110,0	110 – 120	°C
\bar{T}_p	81,7	78 – 81	°C
$\bar{C}_{E, \text{ext}, C_5}$	16,3	17 – 19	g dm ^{-3*}
$\bar{C}_{E, \text{ext}, C_6}$	12,8	13 – 16	g dm ^{-3*}
$\bar{C}_{E, \text{ext}, \text{EXT}}$	2,4	8 – 20	g dm ^{-3*}
$\bar{C}_{E, \text{ext}, \text{ITC}}$	16,3	9 – 12	g dm ^{-3*}
$\bar{C}_{E, \text{ext}, C_8}$	8,4	4 – 8	g dm ^{-3*}
κ_p	14,3	14,5 – 15,5	–
\mathcal{C}	13,6	13 – 14	%
η	53,7	‡	%

*Como NaOH.

‡Informação industrial indisponível.

como se pode constatar por observação da Tabela 3.10. Para as circulações C_5 e C_6 , associadas à mais importante zona do digestor em termos de deslenhificação, as previsões do simulador para a concentração em alcali efectivo traduzem com especial rigor as correspondentes medidas industriais. A concentração de alcali efectivo prevista para a corrente extraída na circulação C_8 , embora aceitável, está próxima do valor máximo admissível. Mas esta grandeza oscila bastante no digestor real, o que aumenta a incerteza relativamente ao valor industrial indicado na Tabela 3.10. Pese embora a leve deterioração na qualidade da previsão junto à base do digestor, estes resultados sugerem competência do simulador na reprodução da composição do licor em reagentes inorgânicos.

Quanto às previsões do teor de sólidos não se apresenta uma comparação detalhada que contemple as várias correntes líquidas de saída pois os valores industriais disponíveis parecem carecer de fiabilidade: as análises efectuadas a amostras recolhidas nas correntes líquidas extraídas sugerem que o teor de sólidos diminui desde o topo

até à extracção principal. De acordo com o próprio fabricante do digestor (Hjort em 1999), inquirido nesta matéria, “o teor de sólidos aumenta necessariamente desde o topo até à extracção”. Afigura-se, pois, existir um problema na determinação fabril do teor de sólidos, eventualmente ligado à forma de amostragem dos licores. Neste contexto, optou-se por omitir a comparação entre as previsões do modelo e os valores industriais — comparação que não poderia contribuir de forma sã para a presente discussão. Contudo, o teor de sólidos pode, sem dúvida, dar uma ajuda preciosa na validação do modelo. Assim, sugere-se que este campo seja futuramente explorado, em parceria com a fábrica, de modo que se faça uso da contribuição que essa variável pode potencialmente oferecer.

O índice kappa caracteriza a pasta produzida no que se refere ao seu conteúdo residual em lenhina e é, portanto, uma indicação do desempenho do processo de cozimento levado a cabo no digestor. Confrontando o valor de índice kappa previsto com o valor fabril, verifica-se uma notável concordância, mostrando a habilidade do simulador em reproduzir uma das mais relevantes — se não mesmo a principal — variáveis de saída do sistema.

Por último, analise-se a previsão do rendimento — variável de elevada importância económica. O valor previsto, 53,7%, respeita ao rendimento *antes* da crivagem. O valor de 52–53% geralmente mencionado na fábrica diz respeito ao rendimento *após* a crivagem. No processo de crivagem ficam retidos cerca de 1,0–1,5%. Fazendo a diferença, constata-se a qualidade da previsão do rendimento.

Em resumo, e do que atrás ficou dito, o modelo proposto revela capacidades preditivas muito promissoras na captura do comportamento do digestor industrial.

O simulador faz uma previsão detalhada para cada corrente líquida que abandona o digestor em termos de temperatura, concentração em alcali efectivo e em ião hidrogenossulfureto e teor de sólidos. Na base, calcula, além da temperatura e da consistência da corrente de pasta já apresentadas, o caudal de líquido que acompanha a pasta, o teor de sólidos do líquido, a percentagem de líquido injectado que sobe no digestor, o factor de diluição e a produção. Ocupa-se, ainda, do cálculo de outras variáveis paralelas (como sejam, por exemplo, o calor requerido nos permutadores de calor de cada circulação para aquecer o licor antes de o injectar no digestor). Toda esta informação é enviada, como elucidado na Secção 3.3.3, para o ficheiro de saída `kamyr.2r`. Para obter informação sobre estas previsões do simulador na situação operatória descrita na Tabela 3.9 pode o leitor consultar o Apêndice C, onde se mostra o conteúdo do ficheiro `kamyr.2r` correspondente ao cenário operatório analisado na Secção que agora finda.

3.5.2. Estudo de sensibilidade

Como já se afirmou no Subcapítulo 3.4, a boa qualidade do modelo não fica garantida pelo facto de poder reproduzir “cenários estáticos” de operação. Por esta razão, teve-se o cuidado de analisar criteriosamente o desempenho do simulador não apenas na reprodução de situações industriais específicas mas também em termos de sensibilidade às condições operatórias. Em resultado deste estudo procedeu-se ao reajuste de parâmetros cinéticos e difusionais, descrito no Subcapítulo 3.4 (página 127), por forma a dotar o simulador da sensibilidade exibida pelo digestor real.

O estudo consiste na análise do efeito de alterações isoladas das variáveis operatórias nas variáveis de saída. Ou seja, estuda-se o efeito da alteração de uma única variável operatória de cada vez. A partir de uma situação típica de operação designada aqui por “caso base” (que se escolheu como sendo a situação caracterizada na Tabela 3.9 pela vantagem de ter sido objecto de minuciosa análise na Secção 3.5.1) criam-se duas situações que diferem do “caso base” unicamente no valor da variável operatória em análise. Na situação designada por “caso inferior” a variável operatória em estudo sofre um decréscimo relativamente ao seu valor no “caso base”. De forma análoga, na situação intitulada “caso superior” atribui-se, à mesma variável operatória, um valor mais elevado do que o estipulado no “caso base”. Na Tabela 3.11 indicam-se as alterações feitas nas diversas variáveis operatórias no decorrer deste estudo. Reitere-se que estas alterações *não* são simultâneas, excepto para as temperaturas de injeção das circulações C₅ e C₆ e, também, para os caudais de circulação destas duas mesmas circulações.

Neste estudo mereceu especial atenção a variável de saída índice kappa, pela importância de que se reveste na caracterização da pasta produzida. Todavia, um diverso rol de variáveis de saída foram consideradas em complemento do índice kappa, nomeadamente temperatura, alcalinidade e teor de sólidos das várias correntes líquidas de saída e, ainda, consistência da corrente de pasta. Para cada variável operatória analisada, seleccionou-se o conjunto de variáveis de saída afectadas de forma mais vigorosa pela alteração daquela.

Com o propósito de mostrar que a previsão correcta de situações fabris específicas não garante a validação do modelo, começa por apresentar-se o resultado do estudo de sensibilidade levado a cabo com os parâmetros anteriores ao reajuste descrito no Subcapítulo 3.4. Relembre-se que o modelo, apetrechado com o conjunto “antigo” de parâmetros, conseguia descrever situações típicas de operação do digestor (vejam-se os resultados publicados por [Fernandes e Castro \(2000\)](#)). A fim de aligeirar este ponto — que respeita a um conjunto de parâmetros entretanto descartado — expõem-se,

TABELA 3.11.: Variáveis operatórias estudadas e respectivas alterações.

Variável operatória	Inferior	Base	Superior	Unidades
\mathcal{F}_{dil}	1,0	1,5	1,9	$\text{m}^3 \text{t}^{-1\dagger}$
\mathcal{R}_{Im}	2,30	2,46	2,74	L kg^{-1}
$\bar{T}_{\text{inj}, c_5}$	151	153	155	$^{\circ}\text{C}$
$\bar{T}_{\text{inj}, c_6}$	163	165	167	$^{\circ}\text{C}$
$\bar{T}_{\text{inj}, \text{ITC}}$	145	155	160	$^{\circ}\text{C}$
$\bar{T}_{\text{inj}, c_8}$	125	140	145	$^{\circ}\text{C}$
$\Delta Q_{\text{ext}, c_5}$	566,4	637,2	708,0	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
$\Delta Q_{\text{ext}, c_6}$	566,4	637,2	708,0	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
$\Delta Q_{\text{ext}, \text{ITC}}$	36,0	50,4	86,4	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
$\Delta Q_{\text{ext}, c_5}$	54,0	86,4	144,0	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
Q_{b, c_8}	1,0	2,9	4,0	l s^{-1}

[†]Em base húmida (AR), ou seja, seca ao ar.

na Tabela 3.12, os resultados relativos unicamente ao índice kappa.

De uma forma geral, constata-se hipersensibilidade do modelo a alterações nas condições operatórias. Para rápida identificação das respostas insatisfatórias do simulador, assinalam-se a sombreado, na Tabela 3.12, os valores inconsistentes com a realidade fabril. A elevada densidade de células sombreadas é reveladora de que o simulador, quando subjugado ao conjunto “antigo” de parâmetros, não representava correctamente o sistema industrial, em particular no que se refere ao índice kappa — uma das variáveis mais relevante no processo de cozimento. Na generalidade dos casos, a resposta era exagerada em face da intensidade das alterações deliberadamente introduzidas nas variáveis operatórias.

Esta aparente inépcia do modelo para reproduzir com rigor o sistema real no que se refere à sua sensibilidade às condições operatórias foi posteriormente eliminada pelo novo conjunto de parâmetros cinéticos e difusionais, proveniente do ajuste descrito no Subcapítulo 3.4. A Tabela 3.13 condensa as novas respostas do modelo nas mesmas circunstâncias, isto é, novamente sujeito às alterações das variáveis operatórias indicadas na Tabela 3.11. Confrontando os novos valores de índice kappa com os antigos, verifica-se uma notável redução da sensibilidade, como desejável.

TABELA 3.12.: Efeito da variação de algumas variáveis operatórias relevantes no índice kappa, com o conjunto “antigo” de parâmetros.

As células a sombreado contêm um resultado de todo irrealista.

Variável operatória	$\kappa_p / -$		
	Inferior	Base	Superior
\mathcal{F}_{dil}	12,3		18,6
\mathcal{R}_{lm}	18,4		13,5
$\bar{T}_{\text{inj}, c_5}$ e $\bar{T}_{\text{inj}, c_6}$	17,1		13,7
$\bar{T}_{\text{inj}, \text{ITC}}$	16,8		14,6
$\bar{T}_{\text{inj}, c_8}$	18,5	15,3	14,3
$\Delta Q_{\text{ext}, c_5}$ e $\Delta Q_{\text{ext}, c_6}$	14,7		15,8
$\Delta Q_{\text{ext}, \text{ITC}}$	15,9		14,1
$\Delta Q_{\text{ext}, c_8}$	17,8		13,7
Q_{b, c_8}	22,5		11,9

TABELA 3.13.: Efeito da variação de algumas variáveis operatórias relevantes em diversas variáveis de saída.

Variável operatória	Variável de saída				
	Designação	Inferior	Base	Superior	Unidades
\mathcal{F}_{dil}	$\bar{T}_{\text{ext}, \text{EXT}}$	160,9	158,1	156,4	°C
	$\bar{T}_{\text{ext}, \text{ITC}}$	142,9	139,3	136,3	°C
	$\bar{T}_{\text{ext}, c_8}$	117,2	110,0	105,2	°C
	\bar{T}_{p}	82,4	81,7	81,3	°C
	$\bar{C}_{\text{E}, \text{ext}, \text{EXT}}$	1,7	2,4	2,8	g dm^{-3*}
	$\bar{C}_{\text{E}, \text{ext}, \text{ITC}}$	18,3	16,3	14,7	g dm^{-3*}
	$\bar{C}_{\text{E}, \text{ext}, c_8}$	11,5	8,4	6,7	g dm^{-3*}
	$\bar{\mathcal{S}}_{\text{EXT}}$	19,4	18,9	18,6	%
	$\bar{\mathcal{S}}_{\text{ITC}}$	11,4	10,6	10,2	%
	$\bar{\mathcal{S}}_{c_8}$	9,4	8,8	8,5	%
	\mathcal{C}	12,6	13,6	14,6	%
	κ_p	13,2	14,3	15,2	-

continua na página seguinte

continuação da página anterior

Variável operatória	Variável de saída				
	Designação	Inferior	Base	Superior	Unidades
\mathcal{R}_{lm}	\bar{T}_{ext, C_5}	147,3	146,7	145,8	°C
	\bar{T}_{ext, C_6}	162,1	161,9	161,5	°C
	$\bar{T}_{ext, EXT}$	156,6	158,1	160,4	°C
	$\bar{T}_{ext, ITC}$	137,2	139,3	142,8	°C
	\bar{T}_{ext, C_8}	106,5	110,0	117,0	°C
	\bar{C}_{E, ext, C_5}	17,2	16,3	15,1	g dm ^{-3*}
	\bar{C}_{E, ext, C_6}	13,3	12,8	12,2	g dm ^{-3*}
	$\bar{C}_{E, ext, EXT}$	2,8	2,4	1,8	g dm ^{-3*}
	$\bar{C}_{E, ext, ITC}$	15,2	16,3	18,2	g dm ^{-3*}
	\bar{C}_{E, ext, C_8}	7,2	8,4	11,3	g dm ^{-3*}
	\mathcal{C}	14,2	13,6	12,7	%
	κ_p	14,9	14,3	13,3	-
	\bar{T}_{inj, C_5} e \bar{T}_{inj, C_6}	\bar{T}_{ext, C_5}	145,1	146,7	148,4
\bar{T}_{ext, C_6}		159,9	161,9	163,9	°C
$\bar{T}_{ext, EXT}$		156,7	158,1	159,6	°C
$\bar{T}_{ext, ITC}$		139,3	139,3	139,3	°C
\bar{T}_{ext, C_8}		110,0	110,0	110,0	°C
\bar{C}_{E, ext, C_5}		16,5	16,3	16,1	g dm ^{-3*}
\bar{C}_{E, ext, C_6}		13,6	12,8	12,0	g dm ^{-3*}
$\bar{C}_{E, ext, EXT}$		2,2	2,4	2,6	g dm ^{-3*}
$\bar{C}_{E, ext, ITC}$		15,5	16,3	17,0	g dm ^{-3*}
\bar{C}_{E, ext, C_8}		8,1	8,4	8,7	g dm ^{-3*}
κ_p		15,3	14,3	13,3	-
$\bar{T}_{inj, ITC}$	$\bar{T}_{ext, EXT}$	157,3	158,1	158,6	°C
	$\bar{T}_{ext, ITC}$	135,6	139,3	141,2	°C
	\bar{T}_{ext, C_8}	108,9	110,0	110,6	°C
	$\bar{C}_{E, ext, EXT}$	2,7	2,4	2,2	g dm ^{-3*}
	$\bar{C}_{E, ext, ITC}$	16,8	16,3	16,0	g dm ^{-3*}
	\bar{C}_{E, ext, C_8}	8,6	8,4	8,4	g dm ^{-3*}
	κ_p	14,7	14,3	14,1	-

continua na página seguinte

continuação da página anterior

Variável operatória	Variável de saída				
	Designação	Inferior	Base	Superior	Unidades
\bar{T}_{inj, C_8}	$\bar{T}_{ext, EXT}$	156,4	158,1	158,7	°C
	$\bar{T}_{ext, ITC}$	131,6	139,3	141,9	°C
	\bar{T}_{ext, C_8}	104,8	110,0	111,7	°C
	$\bar{C}_{E, ext, EXT}$	3,0	2,4	2,1	g dm ^{-3*}
	$\bar{C}_{E, ext, ITC}$	17,6	16,3	15,8	g dm ^{-3*}
	\bar{C}_{E, ext, C_8}	8,9	8,4	8,3	g dm ^{-3*}
	κ_p	15,2	14,3	14,0	–
$\Delta Q_{ext, C_5}$ e $\Delta Q_{ext, C_6}$	\bar{T}_{ext, C_5}	146,0	146,7	147,3	°C
	\bar{T}_{ext, C_6}	161,5	161,9	162,2	°C
	$\bar{T}_{ext, EXT}$	158,1	158,1	158,2	°C
	\bar{C}_{E, ext, C_5}	16,3	16,3	16,4	g dm ^{-3*}
	\bar{C}_{E, ext, C_6}	13,0	12,8	12,7	g dm ^{-3*}
	$\bar{C}_{E, ext, EXT}$	2,5	2,4	2,3	g dm ^{-3*}
	$\bar{C}_{E, ext, ITC}$	16,5	16,3	16,2	g dm ^{-3*}
$\Delta Q_{ext, C_5}$ e $\Delta Q_{ext, C_6}$	\bar{C}_{E, ext, C_8}	8,5	8,4	8,4	g dm ^{-3*}
	κ_p	14,1	14,3	14,4	–
$\Delta Q_{ext, ITC}$	$\bar{T}_{ext, EXT}$	157,7	158,1	158,9	°C
	$\bar{T}_{ext, ITC}$	137,5	139,3	142,6	°C
	\bar{T}_{ext, C_8}	109,4	110,0	111,0	°C
	$\bar{C}_{E, ext, EXT}$	2,5	2,4	2,1	g dm ^{-3*}
	$\bar{C}_{E, ext, ITC}$	16,6	16,3	15,8	g dm ^{-3*}
	κ_p	14,5	14,3	14,0	–
$\Delta Q_{ext, C_8}$	$\bar{T}_{ext, EXT}$	156,7	158,1	159,3	°C
	$\bar{T}_{ext, ITC}$	133,3	139,3	144,5	°C
	\bar{T}_{ext, C_8}	104,3	110,0	118,0	°C
	\bar{T}_p	81,4	81,7	82,1	°C
	$\bar{C}_{E, ext, EXT}$	2,9	2,4	1,9	g dm ^{-3*}
	$\bar{C}_{E, ext, ITC}$	17,4	16,3	14,9	g dm ^{-3*}
	\bar{C}_{E, ext, C_8}	8,0	8,4	9,5	g dm ^{-3*}
	κ_p	15,0	14,3	13,9	–

* Como NaOH.

As variáveis operatórias especificadas na Tabela 3.13 podem dividir-se em dois grandes grupos, atendendo à zona onde se faz sentir o efeito da sua alteração. Existe um grupo cujo efeito se manifesta essencialmente na parte em cocorrente do digestor, enquanto que as restantes se repercutem praticamente de forma exclusiva na zona em contracorrente. Do primeiro grupo fazem parte a razão líquido-madeira, as temperaturas de cozimento nas circulações C_5 e C_6 e os caudais das circulações C_5 e C_6 . Por sua vez, as variáveis cujo efeito incide na parte inferior do digestor são o factor de diluição, a temperatura na circulação ITC, a temperatura na circulação C_8 , o caudal da circulação ITC e o caudal da circulação C_8 .

■ Variáveis com efeito na zona em cocorrente

As alterações no perfil de temperatura por variação da razão líquido-madeira estão de acordo com a experiência fabril. Esta aponta variações inferiores a $0,5^\circ\text{C}$ na temperatura da corrente extraída na circulação C_5 por $0,1\text{ L kg}^{-1}$ e variações inferiores a $0,2^\circ\text{C}$ na temperatura da corrente extraída na circulação C_6 por $0,1\text{ L kg}^{-1}$ — valores a que os resultados expostos na Tabela 3.13 obedecem. Relativamente ao alcali residual nas circulações C_5 e C_6 e extracção, verificam-se variações de $0,4$ – $0,6\text{ g dm}^{-3}$ por $0,1\text{ L kg}^{-1}$, valores em harmonia com a realidade industrial. De acordo com os resultados da simulação, o índice kappa da pasta varia menos de $0,4$ por variação de $0,1\text{ L kg}^{-1}$. Estas variações agora mínimas do índice kappa estão também em sintonia com os dados industriais.

A sensibilidade do modelo às temperaturas de injeção das circulações de cozimento C_5 e C_6 afigura-se também apropriada. As alterações de $\pm 2^\circ\text{C}$ em ambas as correntes injectadas induziram variações na temperatura e na concentração de alcali efectivo das diversas correntes extraídas ao longo do digestor que estão de acordo com o verificado na operação fabril. Também em termos de índice kappa, a sensibilidade do simulador melhorou relativamente ao estágio anterior, onde se fazia uso do conjunto “antigo” de parâmetros.

Às alterações introduzidas nos caudais das circulações C_5 e C_6 , de $\pm 70\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ (que correspondem sensivelmente a $\pm 2\text{ m}^3\text{ t}^{-1}$, valor expresso em base de pasta seca ao ar, AR), o simulador respondeu com variações pequenas nas temperaturas de cozimento ($0,6$ – $0,7^\circ\text{C}$) em concordância com a informação fabril. As variações previstas para o índice kappa estão também em consonância com o comportamento do digestor real.

■ Variáveis com efeito na zona em contracorrente

Ao diminuir o factor de diluição em aproximadamente 33% do seu valor o simulador respondeu com aumentos de cerca de 3°C na corrente da extracção principal, 4°C

na corrente extraída na circulação ITC e 7°C na corrente extraída na circulação C_8 — valores firmados pela operação do digestor real. Quando o factor de diluição é sujeito a um aumento, as diminuições de temperatura verificadas nas três correntes de saída estão, também, de acordo com a experiência fabril. As referidas variações no factor de diluição também provocam alterações na concentração de alcali efectivo das correntes extraídas consistentes com a informação relativa à operação fabril. Quanto às variações sofridas pelo índice kappa (de cerca de uma unidade) em resultado das alterações a que se sujeitou o factor de diluição traduzem com rigor a sensibilidade do digestor à variável operatória em questão.

Ao alterar a temperatura da corrente injectada na circulação ITC de 155°C para 160°C , o simulador prevê aumentos inferiores a 1°C na temperatura das correntes de saída da extracção principal e da circulação C_8 e de aproximadamente 2°C na corrente extraída na circulação ITC. A referida alteração repercute-se na variável índice kappa, diminuindo-a 0,2 unidades. Quando, ao invés, se reduz a temperatura da corrente injectada na circulação ITC para 145°C , o perfil de temperaturas dentro do digestor diminui, prevendo o simulador abaixamentos a rondar 1°C nas correntes extraídas na extracção principal e na circulação C_8 e inferiores a 4°C na corrente de saída da circulação ITC. As previsões, no que concerne ao índice kappa, apontam agora para variações de 0,4 unidades. Os valores ora apresentados traduzem muito melhor a resposta do digestor real que os constantes da Tabela 3.12 que, apesar de não estarem sombreados numa indicação de previsão realista, estariam no limite superior de aceitabilidade.

Ao alterar a temperatura da corrente injectada na circulação C_8 as variações previstas pelo simulador são muito mais comedidas com o novo conjunto de parâmetros (confrontar os correspondentes valores de índice kappa exibidos nas Tabelas 3.12 e 3.13). Novamente convém salientar que o valor não sombreado, na Tabela 3.12, para o “caso superior” está no limite superior da gama aceitável. A resposta do modelo com o novo conjunto de parâmetros é francamente melhor, mesmo para o “caso superior” — a que já correspondiam, com o conjunto “antigo” de parâmetros, previsões consideradas satisfatórias. Para o “caso inferior” obtém-se, agora, uma variação do índice kappa inferior a uma unidade. Perante os valores da Tabela 3.13, pode afirmar-se que o modelo exhibe uma sensibilidade conforme à realidade do digestor industrial.

No que concerne ao caudal da circulação ITC, verifica-se que, para uma alteração de $36\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ (ou seja, $1\text{ m}^3\text{ t}^{-1}$ em base de pasta seca ao ar, AR) nessa variável operatória, o simulador prevê variações de cerca de 1°C na corrente da extracção

principal e de 3 °C na corrente extraída na circulação ITC. A variação provocada no perfil axial de temperaturas, por sua vez, induz uma mudança no índice kappa de cerca de 0,7 unidades. Uma vez mais, estes valores retratam fielmente a realidade do digestor.

Finalmente, a sensibilidade do simulador ao caudal da circulação C_8 afigura-se também apropriado. A forma como o simulador responde, em termos de temperatura das correntes de saída, é concordante com o comportamento do digestor real. Em termos de índice kappa, a resposta é completamente adequada para o “caso superior”. Para o “caso inferior” a variação verificada (0,7 unidades), representa o valor máximo admissível.

Nesta Secção não se abordou o efeito de alterações introduzidas no digestor em termos de alcalinidades. Este assunto constitui o objecto de estudo da próxima Secção.

3.5.3. Influência da carga alcalina

Para completar a discussão em redor do modelo proposto no presente Capítulo, apresenta-se, agora, um estudo da influência da carga alcalina na pasta que abandona o digestor, nomeadamente no que diz respeito a duas variáveis de especial importância no cozimento industrial da madeira: índice kappa e rendimento do processo.

De um ponto de vista industrial, o digestor deve ser operado de forma economicamente vantajosa, pesando custos de materiais inorgânicos, qualidade do produto e rendimento do processo. Aumentar o rendimento significa produzir mais pasta a partir da mesma quantidade de madeira. Por seu lado, diminuir o índice kappa representa decrescer os custos na etapa de branqueamento, a jusante. Finalmente, é desejável reduzir ao mínimo possível a carga alcalina, de modo que se atenuem os custos dos reagentes inorgânicos. Contudo, tal redução requer um estudo prévio que avalie o seu conseqüente impacto na qualidade da pasta produzida e no rendimento do processo.

Na prática industrial, é habitual mudar a carga alcalina (definida na Secção 1.5.3, página 33) de duas formas distintas:

- alterando apenas o caudal de licor branco direccionado ao topo. Uma vez que somente um caudal de licor branco fresco (do total de cinco existentes ao longo do digestor) sofre modificação, neste procedimento *altera-se* a distribuição relativa (percentagem) de alcali no sistema de alimentações múltiplas de que o digestor dispõe.

- alterando as correntes de licor branco em todas as circulações de forma proporcional. Portanto, *mantém-se* a distribuição relativa de alcali pelas cinco alimentações dispostas ao longo do digestor.

Este estudo contempla ambas as situações.

Para estudar a influência da carga alcalina total nas variáveis de saída índice kappa da pasta e rendimento processual, considerou-se como base a situação operatória devidamente caracterizada na Tabela 3.9 — em coerência com o procedimento seguido na discussão da sensibilidade do modelo, Secção 3.5.2. Recorde-se que a carga alcalina nessa situação é de 21.5%. Mantendo as restantes condições que definem o “caso base”, investigou-se como mudanças na carga alcalina total — quer a distribuição constante quer a distribuição variável — se repercutem nas previsões do índice kappa e do rendimento do processo.

Sob as mesmas condições, cargas alcalinas diferentes originam perfis axiais de concentração de alcali também diferentes, para a totalidade do digestor ou para parte dele. As diferenças verificadas nos perfis axiais da concentração de alcali efectivo, em especial ao longo da zona em cocorrente onde acontece o maior ataque químico, são determinantes para o índice kappa e o rendimento. A Tabela 3.14 expõe as concentrações médias de alcali efectivo previstas para as correntes extraídas ao longo da zona em cocorrente. As previsões da concentração de alcali efectivo, sob um regime de distribuição relativa de alcali variável, traduzem bastante bem a experiência fabril. Em regime de distribuição relativa de alcali constante, as previsões, não sendo tão rigorosas, são ainda aceitáveis.

Esta diferença na concentração de reagentes inorgânicos ao longo do cozimento impõe, por sua vez, um andamento diferente às reacções verificadas e, em última instância, traduz-se em valores diferentes de índice kappa e de rendimento. Na Figura 3.22 apresentam-se as previsões destas duas variáveis de saída em função da carga alcalina total. Como expectável, ambas as variáveis de saída dependem fortemente da carga alcalina alimentada ao digestor.

Quando as mudanças na carga alcalina estão confinadas a alterações exclusivamente no caudal de licor branco ao topo do digestor (símbolos opacos na Figura 3.22), ambas as variáveis índice kappa e rendimento exibem uma dependência linear relativamente à carga alcalina. As previsões do simulador em termos de índice kappa reproduzem bastante bem o comportamento do digestor real. Em termos de rendimento, é algo mais difícil avaliar o desempenho do simulador, pois aquela grandeza não está disponível para testes industriais independentes, sendo antes um valor médio que cobre um certo horizonte temporal. Convém, ainda, recordar que o rendimento

TABELA 3.14.: Previsões da concentração de alcali efectivo nas correntes extraídas na zona em cocorrente em função da carga alcalina.

Distribuição relativa de alcali	$c_{\text{alc}}/\%*$	$\bar{C}_{\text{E, ext, k}}/(\text{g dm}^{-3})*$		
		C ₅	C ₆	EXT
variável	19	15,3	12,2	1,6
	20	15,7	12,4	1,9
	21	16,1	12,7	2,2
	22	16,6	12,9	2,5
	23	17,0	13,2	2,9
	24	17,5	13,5	3,2
constante	19	14,5	11,0	1,0
	20	15,2	11,8	1,5
	21	16,6	12,5	2,0
	22	16,7	13,2	2,7
	23	17,4	13,8	3,3
	24	18,1	14,7	4,1

* Como NaOH.

exibido na Figura 3.22 diz respeito à pasta *antes* do processo de crivagem e, portanto, é necessário ter esse aspecto em conta ao comparar a previsão com o valor fabril que normalmente já inclui a crivagem. As previsões do modelo em termos de rendimento são perfeitamente plausíveis, embora se deva ter em mente que não é possível comparar de forma cabal previsões com valores industriais a que se associam os condicionalismos acima referidos.

Quando as mudanças na carga alcalina total se reflectem de forma proporcional em todas as alimentações de licor branco ao sistema (símbolos transparentes na Figura 3.22), as variáveis índice kappa e rendimento manifestam, na gama estudada, um comportamento que pode considerar-se aproximadamente linear relativamente à carga alcalina total. O padrão previsto em termos de índice kappa e rendimento vai de encontro ao esperado, embora a sensibilidade destas variáveis à carga alcalina pareça ligeiramente exagerada. À partida, esperar-se-iam variações um pouco mais débeis que as previstas para as variáveis índice kappa e rendimento por unidade de

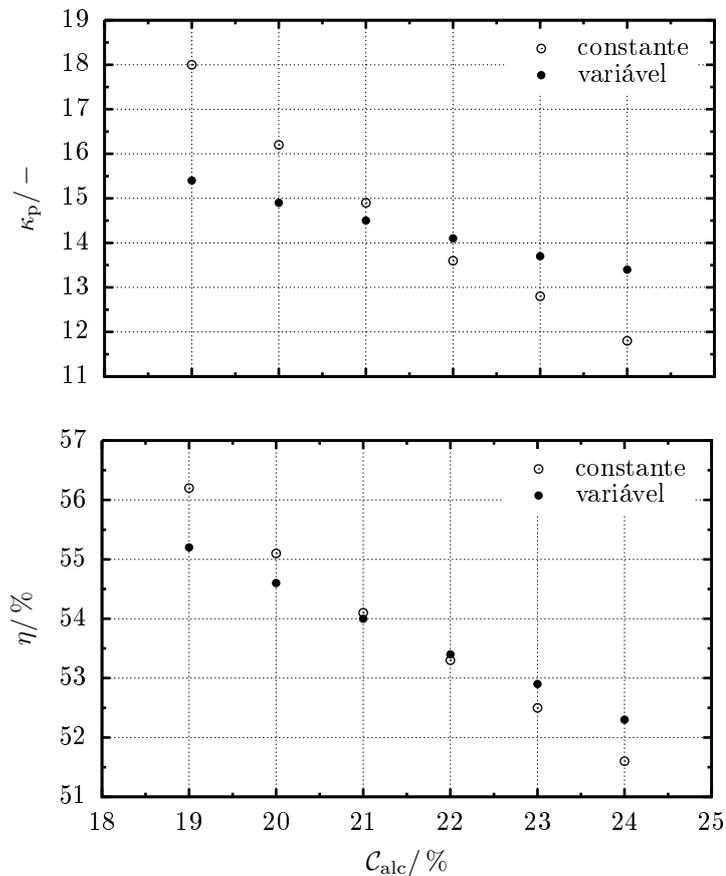


FIGURA 3.22.: Dependência do índice kappa da pasta e do rendimento relativamente à carga alcalina total.

As legendas “constante” e “variável” indicam distribuição relativa de alcali que se mantém (alteração proporcional de $Q_{b,k}, \forall k \in \{c_4\} \cup C$) e que muda (alteração exclusiva em Q_{b,c_4}), respectivamente.

alteração de carga alcalina, na premissa de distribuição relativa de alcali constante. A razão residirá na quantificação de um fenómeno constatado por diversos autores mas ainda sem justificação teórica: o “desaparecimento” instantâneo de uma fracção considerável de alcali efectivo mal o cozimento se inicia. Perante a inexistência de um modelo cinético que quantifique este facto, adoptou-se a forma de cálculo simplista indicada na Secção 3.2.4, página 88. O parâmetro γ , que representa a fracção de alcali efectivo “desaparecido” instantaneamente no início do cozimento, foi ajustado segundo o procedimento apresentado no Subcapítulo 3.4. Esta solução parece funcionar bem na generalidade dos casos, como se teve oportunidade de constatar ao longo do presente Subcapítulo. Contudo, nesta situação específica de distribuição

relativa de alcali constante o seu desempenho deteriora-se um pouco. Ou o valor atribuído ao parâmetro ou a forma de contabilizar o fenómeno (que, do ponto de vista do modelo matemático, se traduzem no cálculo do valor inicial da concentração de alcali efectivo) parecem diminuir ao de leve o rigor da descrição. Quando houver uma teoria explicativa capaz e devidamente quantificada, bastará substituir a equação agora utilizada pela nova(s) equação(ões). Porém, esta sensibilidade algo excessiva do modelo não invalida a análise subsequente.

As variações de índice kappa e de rendimento por unidade de alteração da carga alcalina são mais pronunciadas quando a distribuição relativa de alcali é constante (1,21 unidades e 0,90%, respectivamente) do que quando só a caudal de licor branco ao topo é alterado (0,40 unidades e 0,58%, respectivamente). Dos resultados expostos na Figura 3.22 é possível inferir que o simulador indica, para uma dada carga alcalina, uma deslenhificação mais intensa (revelada por um menor índice kappa) se o caudal de licor branco ao topo é menor (ou seja, favorecendo as restantes entradas de licor branco ao longo do digestor). O senão de aumentar os caudais de licor branco ao longo do digestor a expensas de uma redução do caudal de licor branco introduzido no topo é os hidratos de carbono também sofrerem um maior ataque (indicado pela redução do rendimento). De um ponto de vista de optimização do processo, a distribuição de alcali a adoptar deve representar um compromisso entre estes dois efeitos antagónicos.

§

O Capítulo 3 versa sobre a modelização mecanística de um digestor industrial contínuo. Após uma descrição detalhada do sistema, desenvolve-se um modelo matemático que é implementado computacionalmente para proceder à resolução numérica do problema. Analisa-se a resposta do modelo em situações típicas de operação. A análise do desempenho do simulador comporta um estudo da sua sensibilidade a variáveis operatórias industrialmente relevantes.

4. Modelo heterogéneo intraparticular do digestor descontínuo

Este Capítulo debruça-se sobre a modelização, em estado transiente, de um digestor descontínuo. O modelo concebido contempla variações espaciais intraparticulares, procurando prever não-uniformidades no processo de cozimento da apara que levam à pernicioso heterogeneidade na pasta e/ou à existência dos chamados “incozidos”.

Descreve-se sumariamente o sistema, enfatizando as diferenças relativamente ao digestor contínuo — descrito em pormenor no Capítulo 3. Desenvolve-se o modelo que inclui um conjunto de EDP, provindas dos respectivos balanços, e um conjunto de EA, traduzindo a dependência implícita de certos parâmetros relativamente a algumas das próprias variáveis de estado. Indica-se o modelo cinético — a que se recorreu a título exemplificativo — e equacionam-se as condições fronteira. Segue-se uma exposição da estratégia numérica adoptada para resolver o problema. Por fim, discutem-se criticamente os resultados, comparando-os com os de trabalhos publicados por outros autores e retiram-se ilações sobre as potencialidades do modelo desenvolvido.

É obrigatório mencionar ainda que o sistema em estudo neste Capítulo *não* é — ao contrário do que acontece com o sistema do Capítulo 3 — um sistema industrial real. É um digestor descontínuo abstracto genérico, que tanto pode concretizar-se num digestor descontínuo industrial como num digestor piloto a que tão frequentemente se recorre na investigação do processo de cozimento.

4.1. Descrição do sistema

O sistema consiste num vaso cilíndrico posicionado verticalmente. Numa primeira etapa, o reactor é carregado com aparas de dimensões eventualmente diferentes entre si. O leito de aparas é então exposto à acção cáustica de uma solução de substâncias

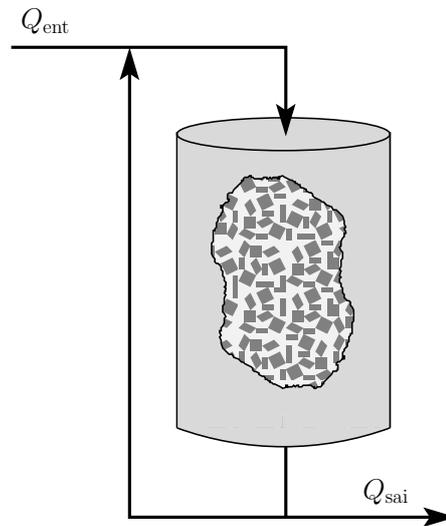


FIGURA 4.1.: Representação esquemática simplificada do digestor descontínuo.

inorgânicas, nomeadamente hidróxido de sódio e sulfureto de sódio (ver Capítulos 1 e 3). Esta solução recircula no reactor, controlando-se a sua causticidade através da junção de uma corrente fresca. A Figura 4.1 representa esquematicamente o sistema.

A temperatura do digestor é então elevada gradualmente até à temperatura de cozimento.

Devido à acção conjunta da temperatura e dos reagentes inorgânicos, o material orgânico sofre desgaste químico. A reacção ocorre — como já se viu — no interior das aparas. É, pois, necessário que os solutos inorgânicos migrem da solução envolvente, onde inicialmente se encontram, para os poros da madeira.

A reacção avança ao longo do tempo de cozimento. Após ter-se atingido o grau de cozimento pretendido pára-se a operação e descarrega-se o reactor.

4.2. Modelização

Como um reactor descontínuo opera em estado transiente, é inevitável que o modelo seja também transiente. Paralelamente, procurar-se-á dar um contributo no que concerne à modelização dos fenómenos de transporte intraparticular durante o cozimento *kraft* da madeira. A investigação devotada ao transporte de materiais na aparas mereceu uma atenção crescente. Um tal investimento explica-se (Kocurek *et al.* em 1989) pela importante vantagem proporcionada por modelos que tenham em conta os fenómenos intraparticulares: ao prever gradientes de diversas propriedades

na apara, aqueles modelos facultam o entendimento de factores que afectam a heterogeneidade da pasta — conhecimento imprescindível ao efectivo controlo desse sério revés na qualidade do produto. De acordo com as fontes referidas por [Boyer e Rudie \(1999\)](#), uma melhor uniformidade está geralmente associada a diminuição tanto de “incozidos” como de “sobrecozidos”, proporciona pastas mais resistentes com rendimentos mais elevados além de diminuir as necessidades químicas do branqueamento. Também a possibilidade de incluir informação sobre uma eventual degradação inicial das aparas favorece o uso de modelos desta natureza. Complementarmente, o acesso a um cada vez mais elaborado *hardware* de controlo reclama *software* igualmente sofisticado, que o estado actual da tecnologia computacional incentiva permitindo considerar, em termos práticos, modelos extremamente exigentes do ponto de vista da capacidade de cálculo requerida.

4.2.1. Pressupostos, simplificações e convenções

Há uma série de pressupostos comuns a este e ao modelo do digestor contínuo desenvolvido no Capítulo 3 — o que é natural, dado que em ambos os sistemas ocorre o cozimento *kraft* de madeira. Correspondem aos itens 1, 3, 5, 6, 7, 11 e 14 (páginas 69–70). Além destes pressupostos, de carácter geral, o modelo assenta ainda noutros mais específicos que passam a enumerar-se:

1. no momento inicial do processo as aparas estão cheias de líquido;
2. devido à recirculação de líquido livre, não existem quaisquer heterogeneidades desta fase no interior do reactor;
3. como o aquecimento do digestor é feito de uma forma gradual (lenta), o interior das aparas está todo à temperatura a que se encontra o líquido livre que as envolve;
4. a resistência intraparticular ao transporte de matéria é significativa — ideia longamente amadurecida e que tem servido de tema a inúmeras publicações, como por exemplo as de [Stone \(1957\)](#), [McKibbins \(1960\)](#), [Neretnieks \(1972\)](#), [Akhtaruzzaman e Virkola \(1979a\)](#), [Tyler e Edwards \(1982\)](#), [Talton Jr e Cornell \(1987\)](#), [Gustafson \(1988\)](#), [Gullichsen *et al.* \(1992\)](#), [Agarwal *et al.* \(1994\)](#), [Li *et al.* \(2000\)](#); em [Kocurek *et al.* \(1989\)](#) podem encontrar-se mais referências a este assunto.

O último destes pressupostos coloca automaticamente a questão de como descrever espacialmente a apara. A sua forma geométrica é aproximadamente paralelepédica,

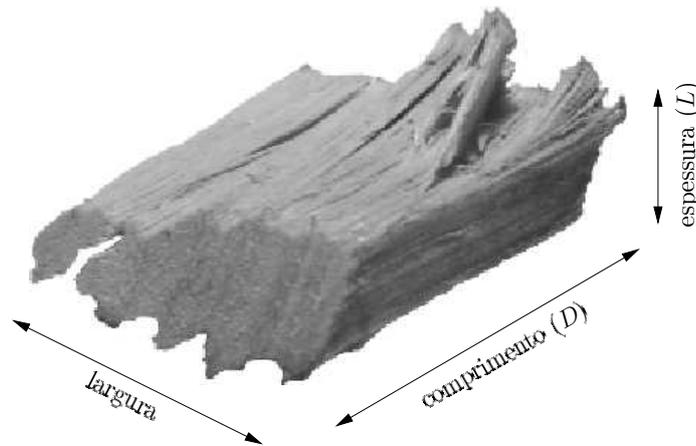


FIGURA 4.2.: Dimensões geométricas de uma apara. A apara foi cortesia de P. Barata.

o que aponta para a escolha de um sistema de coordenadas cartesianas. Mas será necessário utilizar as três coordenadas espaciais ou, pelo contrário, poder-se-á(ão) ignorar alguma(s)? Este ponto é pertinente, na medida em que afecta o grau de complexidade do modelo e, por conseguinte, o custo que lhe está associado.

O mecanismo de transporte mais importante no interior da apara é, sem dúvida, a difusão. Devido às características morfológicas da madeira (ver Secção 1.5.1) e à forma de corte das aparas (ver Figura 4.2 e também a página 19), facilmente se exclui a largura do grupo de dimensões críticas no processo de transporte intraparticular: os vasos estão orientados perpendicularmente a esta direcção e a largura — embora não sendo a maior dimensão da apara — é considerável. A simultaneidade destes dois factos torna a difusão ao longo da largura da apara bastante morosa quando comparada com a verificada ao longo das duas dimensões restantes.

O comprimento é a maior dimensão da apara, mas a anisotropia da madeira contraria, ao longo desta direcção, o efeito negativo que uma distância maior tem no processo de difusão: os vasos da madeira estão orientados ao longo do comprimento da estilha.

Finalmente, ao longo da espessura, a morfologia da madeira também retarda a difusão, mas a reduzida distância que está associada a esta dimensão de todo inverte essa tendência. A dimensão onde o transporte ocorre de uma forma mais significativa é, efectivamente, a espessura.

Viu-se já que a coordenada direccionada ao longo da largura é negligenciável. Podendo desprezar-se também a coordenada paralela ao comprimento da apara, o modelo será espacialmente unidimensional. Caso contrário, será bidimensional — o

que, inexoravelmente, acarretará maiores custos.

Resultados experimentais de Stone (1957) têm servido de justificação para considerar a difusão somente ao longo da espessura da apara. Mostra-se nesse trabalho que a difusividade de espécies inorgânicas em faia (*Populus tremuloides*) ao longo das direcções radial e tangencial é consideravelmente menor que ao longo da direcção longitudinal, para pH inferior a 12,5. A parte interessante, contudo, está na verificação de que a difusividade ao longo daquelas duas primeiras direcções aumenta de forma abrupta para pH compreendido entre 12,5 e 13, provavelmente devido à forma desigual de intumescimento das fibras ao longo das três direcções a elevado pH. O aumento é de tal ordem que, nas condições muito alcalinas típicas do cozimento *kraft*, a difusividade é sensivelmente a mesma nas três direcções. Em face destes dados e como a largura e o comprimento da apara são significativamente maiores que a sua espessura, conclui-se que esta é a dimensão crítica.

Porém, há a registar algumas vozes dissonantes quanto a este assunto (Kocurek *et al.* em 1989), alegando que as aparas industriais apresentam avultadas razões entre a espessura e o comprimento e que, mesmo sob condições fortemente alcalinas, a difusividade segundo a direcção longitudinal é algo maior que ao longo das outras duas direcções. Estaria a desprezar-se a contribuição significativa da difusão ao longo do comprimento da apara.

Perante estas duas opiniões antagónicas, tenta-se, de seguida, averiguar da validade de um modelo unidimensional para a difusão nas aparas. Para tanto, admite-se que, mesmo no meio extremamente alcalino em que se desenrola o cozimento, a difusividade segundo a direcção longitudinal continua a ser substancialmente maior que segundo qualquer das duas outras direcções e comparam-se os tempos característicos para a difusão ao longo do comprimento e da espessura de uma apara.

O tempo característico para a difusão entre dois pontos, θ , define-se pela razão entre o quadrado da distância que os separa, ξ , e o coeficiente de difusividade ao longo da direcção por eles definida, \mathcal{D} , isto é,

$$\theta = \frac{\xi^2}{\mathcal{D}}. \quad (4.1)$$

Como já referido, alguns autores defendem que os coeficientes de difusão são diferentes segundo as diferentes direcções, com base na anisotropia da madeira. Segundo McKibbins (1960), e ao qual Neretnieks (1972) recorreu, o coeficiente de difusão segundo a direcção longitudinal varia entre o dobro e o triplo do coeficiente de difusão na direcção tangencial, sendo este último sensivelmente igual ao verificado na direc-

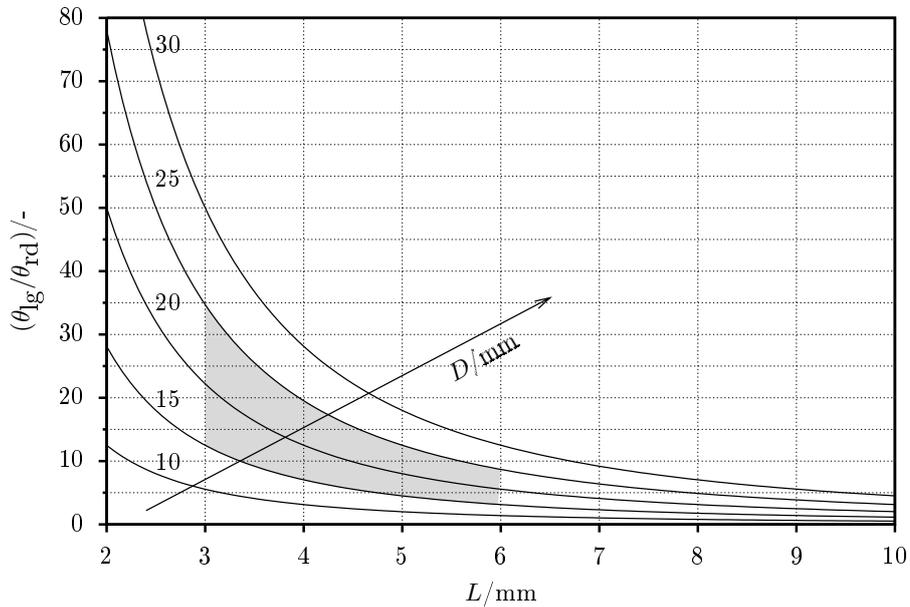


FIGURA 4.3.: Razão entre os tempos característicos para difusão ao longo das direcções longitudinal e radial da madeira parametrizada em função da espessura da apara parametrizada para diversos comprimentos de apara, D .

A área sombreada indica a gama em que oscilam as dimensões de aparas industriais (ver página 19).

ção radial, isto é, $\mathcal{D}_{lg} = 2-3\mathcal{D}_{tg} = 2-3\mathcal{D}_{rd}$. Admita-se a mais extrema das hipóteses, isto é, o triplo.

Estas considerações em conjunto com a Equação (4.1) permitem obter a razão entre os tempos característicos para difusão segundo as direcções longitudinal e radial:

$$\frac{\theta_{lg}}{\theta_{rd}} = \frac{1}{2} \left(\frac{D}{L} \right)^2, \quad (4.2)$$

onde D é o comprimento da apara e L a sua espessura. Esta razão depende obviamente das dimensões da apara. A Figura 4.3 concretiza esta relação para gamas alargadas de espessuras e de comprimentos de aparas. Para espessuras reduzidas, a razão θ_{lg}/θ_{rd} é elevada indicando que a difusão ao longo do comprimento é muito mais lenta que ao longo da espessura da apara, sendo este efeito tão mais evidente quanto mais compridas forem as aparas. Porém, para aparas muito espessas, a difusão na direcção longitudinal *não* é muito mais lenta do que ao longo da espessura, aproximando-se tanto mais quanto mais curtas e espessas forem as aparas. Nesta última situação, é imperioso ter em conta a difusão ao longo do comprimento da

apara, como nos trabalhos de Agarwal (1993), Agarwal *et al.* (1994) onde foram estudadas aparas de 10 mm de espessura. Mas a espessura das aparas industriais fica aquém deste valor (ver Figura 4.3 e página 19). Para as aparas industriais, pode, na verdade, desprezar-se a direcção longitudinal em relação à radial mesmo que hipoteticamente as difusividades segundo estas duas direcções mantivessem uma franca diferença no meio altamente básico do cozimento *kraft*.

Do exposto, opta-se por um modelo unidimensional no espaço.

A direcção do eixo da coordenada espacial, x , é a correspondente à espessura da apara e escolhe-se para referência dessa coordenada o ponto médio da dita espessura, com base em considerações geométricas e físicas de simetria. Adopta-se para referência temporal o instante em que a reacção tem início.

À semelhança do que se fez no Capítulo 3, definem-se agora alguns conjuntos matemáticos que permitem suavizar a aparência do modelo:

- O conjunto das espécies orgânicas: \mathcal{O} .
A enumeração dos $n_{\mathcal{O}}$ elementos deste conjunto far-se-á oportunamente, quando se optar por um modelo cinético (Secção 4.2.4), dado que este determina quais e quantos são os elementos daquele. Basta agora reter que é o conjunto de todas as espécies orgânicas consideradas pelo modelo cinético a seleccionar;
- O conjunto das espécies inorgânicas: \mathcal{I} .
A enumeração dos $n_{\mathcal{I}}$ elementos deste conjunto far-se-á também na Secção 4.2.4;
- O conjunto dos licores no interior do digestor: $\mathcal{L} = \{l, r\}$.
- O conjunto dos tamanhos de aparas presentes no digestor, obtido atribuindo números inteiros consecutivos às diferentes espessuras, o que gera n_{tam} elementos: $\mathcal{T} = \{k \in \mathbb{N} : 1 \leq k \leq n_{\text{tam}}\}$.

4.2.2. Variáveis do modelo

Sendo o cozimento da madeira comum a digestores contínuos e descontínuos é natural que algumas das variáveis de estado dos respectivos modelos sejam as mesmas. De facto, as variáveis de estado para o modelo descontínuo — bem assim as razões que levaram à sua eleição — são na sua maioria as já devidamente indicadas e fundamentadas na Secção 3.2.2, aquando do estudo do digestor contínuo. A fim de evitar repetições desnecessárias, deve o leitor consultar esse assunto na página 77 e seguintes. Não obstante, há algumas diferenças que passam a enumerar-se:

TABELA 4.1.: Variáveis de estado do modelo do digestor descontínuo.

Símbolo	Denominação	Unidades
$y_{i,k}$	fracção mássica [†] de i no sólido das aparas de tamanho k ($\forall i \in \mathcal{O} \wedge \forall k \in \mathcal{T}$)	–
$C_{i,r,k}$	concentração mássica (ou molar) de i no licor retido nas aparas de tamanho k ($\forall i \in \mathcal{O} \cup \mathcal{I}^\ddagger \wedge \forall k \in \mathcal{T}$)	$\begin{cases} \text{kg m}^{-3} & i \in \mathcal{O} \\ \text{mol m}^{-3} & i \in \mathcal{I} \end{cases}$
$C_{i,l}$	concentração mássica(ou molar) de i no licor livre ($\forall i \in \mathcal{O} \cup \mathcal{I}^\ddagger$)	$\begin{cases} \text{kg m}^{-3} & i \in \mathcal{O} \\ \text{mol m}^{-3} & i \in \mathcal{I} \end{cases}$

[†] Relativamente à massa inicial de madeira em base AS.

[‡] Composto de referência adoptado para as espécies inorgânicas: NaOH.

- todas as composições que dizem respeito à apara (líquido retido ou sólido) são variáveis não apenas no tempo mas também ao longo da coordenada espacial da apara;
- a temperatura não é agora uma variável de estado: a temperatura do líquido livre é imposta directamente a partir do exterior, aumentando linearmente numa primeira fase (aquecimento) e mantendo-se depois invariável; o aquecimento é gradual, o que permite às aparas acompanhar perfeitamente a temperatura do líquido que as envolve.

De notar que não se indicam, desde já, os materiais orgânicos de que se considera constituída a madeira. Deixa-se esse assunto em aberto até à selecção do modelo cinético, que os determinará. Sob esta perspectiva generalista, a Tabela 4.1 resume a informação relativa às variáveis de estado contempladas por este modelo.

Sendo $n_{\mathcal{O}}$, $n_{\mathcal{I}}$ e n_{tam} respectivamente o número de elementos dos conjuntos \mathcal{O} , \mathcal{I} e \mathcal{T} , ter-se-á um número de variáveis de estado dado por

$$n_{\text{vr}} = \underbrace{n_{\mathcal{O}} + n_{\mathcal{I}}}_{\text{licor livre}} + n_{\text{tam}} \left(\underbrace{n_{\mathcal{O}}}_{\text{sólido}} + \underbrace{n_{\mathcal{O}} + n_{\mathcal{I}}}_{\text{licor retido}} \right), \quad (4.3)$$

aparas

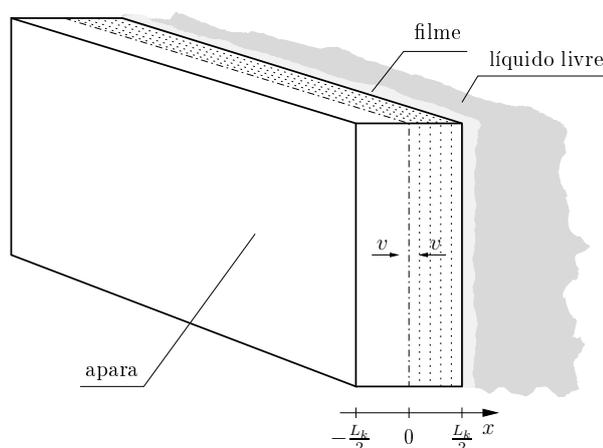


FIGURA 4.4.: Representação de uma apara no digestor.

das quais as respeitantes ao licor livre são variáveis no tempo e as respeitantes às aparas são variáveis no tempo e no espaço.

4.2.3. Fenómenos envolvidos e formulação do problema

Recorde-se a Equação (3.9), que representa um balanço de extensidade a um elemento infinitesimal de volume de um sistema químico, onde não ocorram reacções nucleares. Extensidade refere-se, neste caso, a massa, de acordo com as grandezas definidas como necessárias à correcta descrição do sistema (ver Secção 4.2.2).

Distinguem-se três “fases” no digestor: a matriz sólida, o líquido retido — sendo o conjunto destas duas o que se designa por apara — e o líquido livre. A matriz sólida é constituída exclusivamente pelos compostos orgânicos antes de sofrerem reacção (dissolução). Os líquidos livre e retido são soluções onde as várias espécies químicas consideradas (orgânicas e inorgânicas) estão dissolvidas.

■ Domínio espacial

Enquanto se considera o líquido livre perfeitamente homogéneo — não necessitando, por isso, de ter associada nenhuma coordenada espacial — o mesmo não se passa com as duas fases constitutivas das aparas.

A Figura 4.4 representa esquematicamente uma apara de tamanho genérico k com indicação da coordenada espacial que se lhe associou.

Os reagentes deslocam-se para o interior poroso das aparas principalmente por difusão — mecanismo simétrico relativamente à origem escolhida — mas, também, por convecção. Ora o fenómeno convectivo verificado no interior das aparas é originado unicamente pelo aumento permanente da sua porosidade e *não* por um movimento

forçado do líquido livre — pormenorizar-se-á este mecanismo ao indicar o modo de cálculo da velocidade intraparticular, na página 183. À medida que a porosidade aumenta, geram-se, então, perfis simétricos de velocidade em cada apara relativamente à origem espacial adoptada. Sendo os fenómenos de transporte (difusão e convecção) ambos simétricos, então os perfis associados às variáveis de estado nas aparas também o são. Pode, então, restringir-se o objecto de estudo a cada “meia-apara” e, por simetria, reconstruir *a posteriori* as metades restantes.

O facto de o sistema poder conter aparas de diversas dimensões em simultâneo acarreta alguma complexidade adicional, nomeadamente aumentando o número de equações do modelo (cada tamanho diferente exige ser estudado à parte) e alterando o termo vulgarmente usado para descrever a interacção entre as duas fases líquidas (pois o líquido livre interage com o líquido retido à superfície de *todas* as partículas, que é diferente de tamanho para tamanho). A migração de reagentes inorgânicos — bem assim de produtos orgânicos — não ocorre da mesma forma em aparas de dimensões distintas (demora mais em aparas mais espessas). Como resultado, a reacção química ocorre de forma necessariamente dissemelhante em aparas de diferentes espessuras, o que induz perfis também desiguais dos produtos de reacção.

■ Balanços

De acordo com as considerações já feitas, desenvolvem-se, agora, as equações de um modelo mecanístico para descrição do sistema em estudo.

Matriz sólida: Na matriz sólida não existem quaisquer fluxos de matéria, isto é, $J = 0$ na Equação (3.9). As fracções mássicas, em base de madeira absolutamente seca, dos componentes orgânicos sólidos dependem unicamente das velocidades de reacção. O balanço microscópico parcial à espécie orgânica i num elemento de volume de uma apara de tamanho genérico k pode expressar-se então como

$$\frac{\partial y_{i,k}}{\partial t} = -|r_{i,k}| \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall k \in \mathbf{T}), \quad (4.4)$$

com $r_{i,k}$ a representar a velocidade de degradação da espécie orgânica i sob as condições pontuais ao longo de x verificadas nas aparas de tamanho k .

Líquido retido: Nesta fase, as várias espécies são transferidas entre elementos de volume vizinhos quer por difusão (devido a um gradiente de concentração da espécie em causa) quer por convecção (devido ao movimento de líquido, de fora para dentro da apara, originado pela progressiva destruição da matriz sólida). O vector fluxo total da espécie (orgânica ou inorgânica) i na apara de

tamanho k , $J_{i,k}$, é dado por

$$J_{i,k} = J_{\text{dif},i,k} + J_{\text{conv},i,k} \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.5)$$

O fluxo difusional pode descrever-se pela lei de Fick, isto é,

$$J_{\text{dif},i,k} = -\mathcal{D}_{i,k} \nabla C_{i,r,k} \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}, \forall k \in \mathbf{T}), \quad (4.6)$$

o que, tratando-se de um problema unidimensional, se reduz a

$$J_{\text{dif},i,k} = -\mathcal{D}_{i,k} \frac{\partial C_{i,r,k}}{\partial x} \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}, \forall k \in \mathbf{T}), \quad (4.7)$$

sendo $\mathcal{D}_{i,k}$ o coeficiente de difusividade efectivo da espécie i , sob as condições vigentes nas aparas de tamanho k , na direcção da coordenada espacial x .

O fluxo convectivo, por sua vez, é

$$J_{\text{conv},i,k} = \varepsilon_{a,k} v_k C_{i,r,k} \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}, \forall k \in \mathbf{T}), \quad (4.8)$$

com v_k a designar a velocidade intraparticular e $\varepsilon_{a,k}$ a porosidade da apara, ambos referentes ao tamanho de apara em questão.

A reacção química faz o licor retido “perder” espécies inorgânicas e “ganhar” material orgânico. A taxa de produção da espécie química i num elemento infinitesimal de volume de uma apara de tamanho k é

$$g_{i,k} = \alpha_{i,k} |r_{i,k}| \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}, \forall k \in \mathbf{T}), \quad (4.9)$$

com

$$\alpha_{i,k} = \begin{cases} \rho_{a,AS} & i \in \mathbf{O} \\ -\varepsilon_{a,k} & i \in \mathbf{I} \end{cases}. \quad (4.10)$$

Tendo presente que se está perante um problema unidimensional e substituindo na Equação (3.9) vem

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{a,k} C_{i,r,k}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathcal{D}_{i,k} \frac{\partial C_{i,r,k}}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon_{a,k} v_k C_{i,r,k}) + \alpha_{i,k} |r_{i,k}| \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.11)$$

Note-se que os parâmetros $\varepsilon_{a,k}$, v_k e $\mathcal{D}_{i,k}$ variam ao longo de x e de t .

Aplicando a regra da derivação de um produto a dois dos termos da Equação (4.11), esta pode reescrever-se na forma

$$\frac{\partial C_{i,r,k}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_{a,k}} \left[-\frac{\partial \varepsilon_{a,k}}{\partial t} C_{i,r,k} + \frac{\partial \mathcal{D}_{i,k}}{\partial x} \frac{\partial C_{i,r,k}}{\partial x} + \mathcal{D}_{i,k} \frac{\partial^2 C_{i,r,k}}{\partial x^2} + \right. \\ \left. - \frac{\partial}{\partial x} (\varepsilon_{a,k} v_k C_{i,r,k}) + \alpha_{i,k} |r_{i,k}| \right] \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.12)$$

Líquido livre: Como não existe reacção química no líquido livre, a dependência da composição dessa fase relativamente à reacção é indirecta, manifestando-se apenas através do termo correspondente à transferência de massa que ocorre através do filme que delimita líquido livre e aparas. Por outro lado, e sendo o líquido livre homogéneo no todo do reactor, a Equação (3.9) pode integrar-se à totalidade do seu volume, V_1 . De tudo isto resulta, para a espécie genérica (orgânica ou inorgânica) i , que

$$\iiint_{V_1} \frac{\partial \check{f}_{i,1}}{\partial t} dV = \iiint_{V_1} -\nabla J_i dV \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}). \quad (4.13)$$

A massa de um componente genérico i no líquido livre depende das correntes de entrada e de saída de líquido no reactor, bem assim das interacções verificadas entre o líquido livre e o líquido das aparas. Então, a Equação (4.13) pode reescrever-se como

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\iiint_{V_1} \check{f}_{i,1} dV \right] = - \iint_{\Omega_{\text{ent}}} J_i n_{\text{ent}} d\Omega - \iint_{\Omega_{\text{sai}}} J_i n_{\text{sai}} d\Omega - \iint_{\Omega_{\text{lr}}} J_i n_{\text{lr}} d\Omega \\ (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}), \quad (4.14)$$

onde Ω representa a variável superfície que delimita o todo do volume V_1 e \vec{n}_l o vector unitário perpendicular à superfície $l \in \{\text{ent}, \text{sai}, \text{lr}\}$ e que aponta para fora do sistema.

Os fluxos através de qualquer das superfícies Ω_{ent} e Ω_{sai} são unicamente convectivos. Contudo, através da superfície que delimita os líquidos livre e retido (Ω_{lr}), o fluxo é mais complexo. Por um lado, deve-se à convecção — fenómeno cuja existência tem origem na continuada destruição da matriz sólida por reacção química. Por outro, depende da difusão que ocorre pelo facto de o líquido livre e o líquido retido à superfície de cada uma das aparas terem composições diferentes ($C_{i,1}$ e $C_{i,r,k}|_{x=\frac{L_k}{2}}$, $\forall k \in \mathbf{T}$, respectivamente). Este último fenómeno não se pode traduzir num termo aditivo simples nas equações

do modelo que descrevem o líquido livre, já que este licor não interage apenas com aparas de um determinado tamanho mas com aparas de *todos* os tamanhos presentes. Por outras palavras, existissem apenas aparas de tamanho único (pelo que estariam todas nas mesmas condições, em todos os momentos) e seria possível reunir as diversas contribuições particulares num termo comum multiplicando-o pelo respectivo número de aparas (ou, o que é equivalente, utilizando como área de transferência a área de transferência total, respeitante a todas as aparas). Porém, dada a possibilidade de existência simultânea de aparas de tamanhos diversos, em vez de se juntarem as aparas num grupo único, reúnem-se mediante os seus tamanhos num número de conjuntos igual ao número de diferentes tamanhos existentes no reactor, n_{tam} . A entrada/saída de massa do componente genérico i no líquido livre é então dada pela soma das contribuições parciais de cada um desses conjuntos. Com base nestas considerações, obtém-se, a partir da Equação (4.14),

$$\frac{d}{dt}(\check{f}_{i,1} V_1) = \check{f}_{i,\text{ent}} Q_{\text{ent}} - \check{f}_{i,1} Q_{\text{sai}} - \check{f}_{i,1} Q_{\text{lr}} - \sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} K_i a_{\text{lr},k} \left(\check{f}_{i,1} - \check{f}_{i,r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2}} \right) \quad (\forall i \in \text{O} \cup \text{I}), \quad (4.15)$$

onde K_i é o coeficiente de transferência de massa da espécie i através do filme que rodeia as aparas.

Particularizando a extensidade \check{f} na concentração mássica C e rearranjando, tem-se

$$\frac{d}{dt}(C_{i,1} V_1) = C_{i,\text{ent}} Q_{\text{ent}} - C_{i,1} (Q_{\text{sai}} + Q_{\text{lr}}) - \sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} K_i a_{\text{lr},k} \left(C_{i,1} - C_{i,r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2}} \right) \quad (\forall i \in \text{O} \cup \text{I}). \quad (4.16)$$

Um balanço mássico global ao líquido livre no interior do reactor pode escrever-se

$$\frac{d(V_1 \rho_1)}{dt} = F_{\text{ent}} - F_{\text{sai}} - F_{\text{lr}}, \quad (4.17)$$

isto é, supondo que o líquido livre tem uma massa volúmica constante,

$$\frac{dV_1}{dt} = Q_{\text{ent}} - Q_{\text{sai}} - Q_{\text{lr}}, \quad (4.18)$$

representando Q_{lr} o caudal volumétrico total que flui do líquido livre para o retido devido à crescente porosidade das aparas, sempre positivo ou (no mínimo) nulo.

Juntando as Equações (4.16) e (4.18) obtém-se, após as devidas simplificações,

$$\frac{dC_{i,1}}{dt} = \frac{1}{V_1} \left[Q_{\text{ent}} (C_{i,\text{ent}} - C_{i,1}) - \sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} K_i a_{\text{lr},k} \left(C_{i,1} - C_{i,r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2}} \right) \right] \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}). \quad (4.19)$$

O volume de licor livre depende não apenas dos caudais de entrada e de saída. A reacção química tem o efeito de diminuir o volume de líquido livre. Já a área efectiva interfacial entre os líquidos livre e retido nas aparas de tamanho k , $a_{\text{lr},k}$ aumenta monotonamente devido ao permanente aumento de porosidade intraparticular.

■ Parâmetros do modelo

Nas equações que constituem o modelo aparecem certos parâmetros que, na verdade, são funções de algumas das próprias variáveis de estado. Explicitam-se de seguida essas relações.

Seja k um elemento do conjunto \mathbf{T} , isto é, um tamanho genérico de apara de entre os presentes no reactor.

Porosidade da apara: Depende da extensão da reacção e, portanto, é variável quer no tempo, t , quer ao longo da coordenada espacial, x . A dita dependência foi já traduzida matematicamente pela Equação (1.1), adaptando-se na Equação (4.20) à nomenclatura necessariamente mais elaborada deste modelo.

$$\varepsilon_{a,k} = 1 - (1 - \varepsilon_{a,k}|_{t=0}) \eta_k \quad (\forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.20)$$

O rendimento verificado num certo ponto de uma apara de tamanho k , η_k , varia temporal e espacialmente já que mais não é do que a soma das fracções mássicas dos componentes sólidos — variáveis de estado. A Equação (3.78) pode actualizar-se originando

$$\eta_k = \sum_{i=1}^{n_{\mathbf{O}}} y_{i,k} \quad (\forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.21)$$

Das Equações (4.20) e (4.21) facilmente se obtém também a taxa de variação da porosidade num determinado ponto da apara de tamanho k , ou seja,

$$\frac{\partial \varepsilon_{a,k}}{\partial t} = (1 - \varepsilon_{a,k}|_{t=0}) \sum_{i=1}^{n_{\mathbf{O}}} |r_{i,k}| \quad (\forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.22)$$

Área de interface: A área de interface entre os líquidos retido numa apara de tamanho k e livre ao longo do cozimento é um caso particular da sua dupla área de secção recta porosa (preenchida, pois, com líquido retido). Quando se fala de madeira (sem ter sido ainda sujeita a cozimento) faz-se correntemente uso da terminologia anglo-saxónica *effective capillary cross-sectional area* para designar a área porosa. Deliberadamente, adopta-se aqui o termo “dupla área de secção recta ocupada pelo líquido retido”, $a_{r,k}$, para enfatizar os factos de esta *não* ser a da madeira inicial mas, antes, a que se verifica no decorrer do processo (variável temporal e espacialmente) e de incluir *ambas* as metades de todas as aparas de tamanho k . Então, a área de interface entre as duas fases líquidas na totalidade de aparas de tamanho k é a área $a_{r,k}$ à superfície dessas aparas — estando perante um processo que ocorre simetricamente em cada apara, ambas as faces estão, sempre, em estado idêntico entre si. Ou seja,

$$a_{lr,k} = a_{r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2}} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.23)$$

onde tanto $a_{lr,k}$ como $a_{r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2}}$ se referem à totalidade da apara (isto é, incluem ambas as metades). Definindo agora φ_k como a razão entre as áreas porosa e total na secção recta situada à distância genérica x do centro de *uma* apara de tamanho k , é possível escrever

$$a_{r,k} = \varphi_k a_{a,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.24)$$

onde $a_{r,k}$ representa a dupla área porosa de *todas* as aparas de tamanho k na secção recta situada à distância genérica x e $a_{a,k}$ a dupla área de secção recta total de *todas* as aparas de tamanho k . Tratando-se de partículas paralelepípedicas que mantêm a sua forma no decorrer do processo, a área $a_{a,k}$ é constante no tempo e no espaço. Ao invés, a área $a_{r,k}$ é variável, o que implica ser a razão φ_k também variável.

De acordo com a lei de Dupuit, é possível provar que, para uma distribuição aleatória de poros, a razão entre as áreas de secção recta porosa e total é a mesma que a razão entre os volumes poroso e total, isto é, a porosidade (Froment e Bishoff em 1990). Então é possível afirmar que

$$\frac{a_{r,k}}{a_{a,k}} = \frac{V_{p,k}}{V_{a,k}} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.25)$$

sendo $V_{p,k}$ e $V_{a,k}$ os volumes poroso e total, respectivamente, de todas as aparas de tamanho k (e que incluem as duas metades de cada apara). Atendendo à

Equação (4.24) e à definição de porosidade (Equação (1.1)), conclui-se que a razão φ_k mais não é do que a porosidade de qualquer apara de tamanho k na coordenada espacial considerada, ou seja,

$$\varphi_k = \varepsilon_{a,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.26)$$

Então, substituindo na Equação (4.24),

$$a_{r,k} = \varepsilon_{a,k} a_{a,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}) \quad (4.27)$$

e, por (4.23), vem finalmente

$$a_{lr,k} = \varepsilon_{a,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2}} a_{a,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.28)$$

com a área superficial das aparas de tamanho k , $a_{a,k}$, dada por

$$a_{a,k} = 2D_k G_k n_{a,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.29)$$

sendo D_k e G_k respectivamente o comprimento e a largura de uma apara de tamanho k e $n_{a,k}$ o número de aparas desse tamanho que estão presentes no digestor. Esta última grandeza pode calcular-se comparando o volume de todas as aparas do referido tamanho existentes no reactor com o volume de uma única dessas aparas:

$$n_{a,k} = \frac{V_{a,k}}{L_k D_k G_k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.30)$$

onde L_k , D_k e G_k são respectivamente a espessura, o comprimento e a largura de uma apara de tamanho k . Das Equações (4.29) e (4.30) pode retirar-se uma forma final para cálculo da área superficial das aparas de tamanho k . Repare-se que não depende nem do comprimento nem da largura das aparas mas tão só da sua espessura — em completa concordância com os pressupostos do modelo.

$$a_{a,k} = \frac{2V_{a,k}}{L_k}. \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.31)$$

Como o volume de aparas não sofre alteração durante o processo de cozimento, pode calcular-se com base na massa absolutamente seca (isto é, de sólido) de aparas de tamanho k com que o digestor é carregado no início da operação. A Equação (4.32) indica como.

$$V_{a,k} = \frac{m_{s,k}|_{t=0}}{\rho_{a,AS}|_{t=0}} \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.32)$$

Velocidade intraparticular: A velocidade intraparticular depende da reacção química de duas formas antagónicas:

- por um lado, quanto maior for a velocidade instantânea da reacção química maior é a variação temporal da porosidade e, portanto, maior é também o módulo¹ da velocidade intraparticular;
- por outro, quanto maior for a extensão da reacção (isto é, o integral da velocidade de reacção desde o início até ao momento actual) maior é a porosidade intraparticular e, pela Equação (4.27), maior é a área de secção recta efectivamente disponível à passagem do fluido, $a_{r,k}$, cujo efeito é uma diminuição do módulo da velocidade.

Como a convecção intraparticular é provocada pela alteração da porosidade e não pelo movimento forçado de líquido livre através da apara, os perfis de velocidade são simétricos relativamente ao plano central da partícula.

A velocidade com que o líquido vai animado num certo instante e num certo ponto de uma apara genérica de tamanho k pode calcular-se por

$$v_k = \frac{Q_{r,k}}{a_{r,k}} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.33)$$

sendo $Q_{r,k}$ o dobro do caudal de fluido que passa através da área de secção recta, situada na coordenada espacial considerada, de todas as aparas de tamanho k , no instante em análise. O caudal, na Equação (4.33), tem de ser “duplo” (isto é, tem de contabilizar as duas metades de cada apara) visto a área porosa disponível usada nessa Equação, $a_{r,k}$, ser, por definição, também a “dupla”, tornando numerador e denominador da fracção consistentes.

O módulo do caudal de líquido através da apara decresce desde a superfície até ao centro da partícula (onde é virtualmente zero, por razões de simetria). A Figura 4.5 representa esquematicamente o permanente decréscimo, a partir da superfície para o centro da apara, do módulo do caudal de líquido que a atravessa. A causa deste comportamento está no facto de, através da área de secção recta localizada à distância x do centro de uma apara de tamanho k , não passar apenas o líquido necessário para colmatar as novas necessidades locais (impostas pela destruição química da matriz sólida): flui aí o líquido requerido para preencher, nessa apara, todo o novo volume poroso criado *entre o centro e o ponto considerado*, isto é, entre $x = 0$ e $x = x$. O caudal é, neste

¹O vector velocidade tem sentido oposto ao do eixo dos xx' .

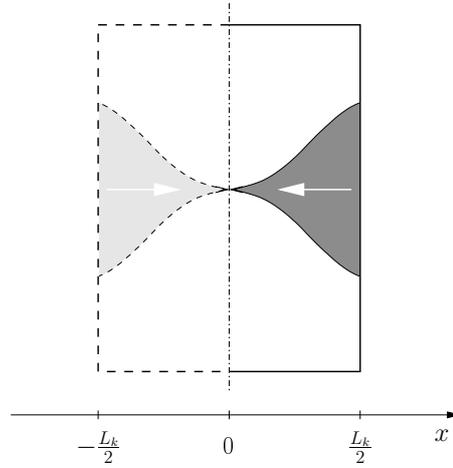


FIGURA 4.5.: Representação esquemática do caudal de líquido através da semi-apara originado por reacção química.

O perfil apresentado é um dos muitos possíveis. O objectivo da Figura é, apenas, mostrar o carácter monótono da função entre $x = 0$ e $x = \frac{L_k}{2}$, podendo esta ser diferente da desenhada.

caso, a variação cumulativa de volume poroso desde o centro até à coordenada do ponto considerado por unidade de tempo. Para coordenadas espacial e temporal genéricas (x e t , respectivamente),

$$Q_{r,k} = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^x \partial \varepsilon_{a,k} a_{a,k} d\chi \right) \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.34)$$

sendo χ a variável de integração a varrer o espaço entre 0 e x . O sinal negativo é indicação que o caudal tem sentido contrário à coordenada espacial usada.

Substituindo, agora, as Equações (4.27) e (4.34) na Equação (4.33), vem

$$v_k = \frac{-\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^x \partial \varepsilon_{a,k} a_{a,k} d\chi \right)}{\varepsilon_{a,k} a_{a,k}} \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.35)$$

Simplificando, atendendo a que $a_{a,k}$ é constante para cada tamanho de apara, obtém-se

$$v_k = -\frac{1}{\varepsilon_{a,k}} \int_0^x \frac{\partial \varepsilon_{a,k}}{\partial t} d\chi \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.36)$$

Como já se havia notado, a velocidade é nula no centro da apara (fazer $x = 0$ na Equação (4.36)).

Volume de líquido livre: O líquido livre vai sendo sugado pelas aparas existentes no reactor, de acordo com a velocidade de destruição da matriz sólida. Em

cada instante, o caudal de líquido livre que a totalidade das aparas existentes no reactor absorve e que se convencionou positivo, Q_{lr} , é a soma das n_{tam} contribuições parciais referentes a cada um dos diferentes tamanhos de partículas presentes. Matematicamente,

$$Q_{lr} = \sum_{k=1}^{n_{tam}} Q_{lr,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.37)$$

sendo o caudal parcial que flui para o conjunto de aparas de um tamanho genérico k , $Q_{lr,k}$, dado por

$$Q_{lr,k} = |v_{fil,k}| a_{a,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.38)$$

onde $v_{fil,k}$ representa a velocidade com que o fluido atravessa o filme das aparas de tamanho k tendo como referencial a coordenada espacial da apara em estudo. Por sua vez, o caudal que atravessa a superfície das aparas de tamanho k , $Q_{r,k}|_{x=\frac{L_k}{2}}$, é dado pelo produto entre a velocidade avaliada à superfície das aparas de tamanho k e a correspondente área porosa, $a_{lr,k}$, definida pela Equação (4.28). Assim,

$$Q_{r,k}|_{x=\frac{L_k}{2}} = v_k|_{x=\frac{L_k}{2}} a_{lr,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.39)$$

Admitindo que o fluido é incompressível, o módulo do caudal que atravessa o filme da totalidade de aparas de tamanho k é igual ao módulo do caudal que atravessa a superfície dessas mesmas aparas, isto é,

$$Q_{lr,k} = Q_{r,k}|_{x=\frac{L_k}{2}} \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.40)$$

A Equação (4.18) vem então

$$\frac{dV_1}{dt} = Q_{ent} - Q_{sai} - \sum_{k=1}^{n_{tam}} \left| v_k|_{x=\frac{L_k}{2}} \right| a_{lr,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.41)$$

Coefficientes de difusão efectivos: A difusividade efectiva de uma espécie química i , \mathcal{D}_i , num meio poroso depende da difusividade molecular dessa espécie, $\mathcal{D}_{mol,i}$, e das porosidade, ε , e tortuosidade, τ , (Froment e Bishoff em 1990). Assim,

$$\mathcal{D}_{i,k} = \frac{\mathcal{D}_{mol,i,k} \varepsilon_{a,k}}{\tau_k} \quad (\forall i \in \mathbb{O} \cup \mathbb{I} \wedge \forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.42)$$

Considera-se a tortuosidade independente da reacção química (cujo principal efeito será provavelmente alargar os poros já existentes, em detrimento de uma alteração da arquitectura da rede porosa). O coeficiente de difusão efectivo nas aparas de tamanho k pode reescrever-se como

$$\mathcal{D}_{i,k} = \mathcal{D}'_{\text{mol},i,k} \varepsilon_{a,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.43)$$

com

$$\mathcal{D}'_{\text{mol},i,k} = \frac{\mathcal{D}_{\text{mol},i,k}}{\tau_k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.44)$$

Repare-se que o coeficiente de difusão para um determinado tamanho de apara k é variável no espaço e no tempo mesmo que se negligencie, por exemplo, o efeito da temperatura no coeficiente de difusão molecular.

■ Condições fronteira e condições iniciais

Para completar a formulação do problema é preciso adicionar, às equações do modelo apresentadas acima, convenientes condições iniciais e fronteira.

As condições fronteira obtêm-se analisando o que acontece na apara sob cozimento.

Condições fronteira: Por razões de simetria dos mecanismos de transporte envolvidos (ver página 176) relativamente ao plano central da apara, a concentração de líquido retido na espécie química i atingirá nesse local um valor extremo (máximo ou mínimo). Assim,

$$\left. \frac{\partial C_{i,r,k}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (\forall i \in \mathbb{O} \cup \mathbb{I}, \forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.45)$$

As condições fronteira na superfície exterior da apara são o resultado de considerar que não existe acumulação à superfície da apara. Equivalentemente, a quantidade de determinada espécie que atravessa a superfície de uma apara pelo seu lado interno (isto é, em $x = \frac{L_k}{2} \ominus$) é a quantidade dessa espécie que atravessa a superfície da mesma apara pelo seu lado externo (isto é, em $x = \frac{L_k}{2} \oplus$).

Para cada espécie química i (orgânica ou inorgânica) e para cada tamanho de apara k

$$\begin{aligned} \underbrace{a_{a,k} \mathcal{D}_{i,k} \left. \frac{\partial C_{i,r,k}}{\partial x} \right|_{x=\frac{L_k}{2} \ominus}}_{>0, \text{ difusão}} & \underbrace{- Q_{r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \ominus} C_{i,r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \ominus}}_{>0, \text{ convecção}} = \\ & = \underbrace{K_i a_{lr,k} (C_{i,1} - C_{i,r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \oplus})}_{>0, \text{ transferência no filme devida a } \nabla C} + \underbrace{Q_{lr,k} C_{i,1}}_{>0, \text{ convecção}} \end{aligned} \quad (4.46)$$

o que é equivalente, pelas Equações (4.38) e (4.39), a

$$\begin{aligned} a_{a,k} \mathcal{D}_{i,k} \frac{\partial C_{i,r,k}}{\partial x} \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \ominus} - a_{r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \ominus} v_k \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \ominus} C_{i,r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \ominus} = \\ = K_i a_{l,r,k} (C_{i,1} - C_{i,r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \oplus}) - a_{a,k} v_{\text{fil},k} C_{i,1} \end{aligned} \quad (\forall i \in \text{O} \cup \text{I}, \forall k \in \text{T}). \quad (4.47)$$

Das Equações (4.40), (4.38), (4.39) e (4.28) conclui-se que

$$v_k \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \oplus} = \varepsilon_{a,k} v_k \Big|_{x=\frac{L_k}{2} \ominus} \quad (\forall k \in \text{T}). \quad (4.48)$$

Substituindo a Equação (4.48) na Equação (4.47) e recorrendo novamente à Equação (4.28) obtém-se, após rearranjo, a condição fronteira para uma qualquer espécie i (orgânica ou inorgânica) e um tamanho genérico de apara k :

$$\frac{\mathcal{D}_{i,k}}{\varepsilon_{a,k}} \frac{\partial C_{i,r,k}}{\partial x} \Big|_{x=\frac{L_k}{2}} = (K_i - v_k \Big|_{x=\frac{L_k}{2}}) (C_{i,1} - C_{i,r,k} \Big|_{x=\frac{L_k}{2}}) \quad (\forall i \in \text{O} \cup \text{I}, \forall k \in \text{T}). \quad (4.49)$$

Para a fase sólida não se definem condições fronteira por balanços, uma vez que, estando o sólido “parado”, o balanço originaria apenas a indeterminação $0 = 0$. Este assunto será retomado à frente (ver Secção 4.2.5, páginas 193–195).

Condições iniciais: As condições iniciais são ditadas pela situação operatória específica que se analisa. Aquando da discussão de resultados (Subcapítulo 4.3) indicar-se-á o cenário operatório (e, portanto, as condições iniciais) da situação em análise.

Adicionalmente, indicar já as condições iniciais requereria a prévia especificação das espécies orgânicas e inorgânicas (isto é, dos elementos dos conjuntos O e I) — o que, recorde-se, será imposto pelo modelo cinético à frente, na Secção 4.2.4.

4.2.4. Cinética das reacções

O modelo heterogéneo intraparticular aqui sugerido requer um modelo cinético também heterogéneo, baseado em concentrações no interior da apara (onde as reacções químicas realmente ocorrem). Apesar dos esforços recentes e dos trabalhos em curso nesse sentido, tal modelo cinético não existe ainda. Quando dessa pesquisa emergirem leis cinéticas mais apropriadas, poderão facilmente acoplar-se ao presente modelo do reactor pois o código computacional que o implementa foi desenhado para

lidar com qualquer número de espécies orgânicas e com qualquer número de espécies inorgânicas. Além disso, o utilizador pode definir, ainda sem necessidade de alterar o código, outras opções (por exemplo, se o modelo cinético prevê ou não variações de viscosidade — o que aumentaria o número de variáveis de estado do modelo global). Mais pormenores serão dados na Secção 4.2.5, onde se apresentam algumas considerações relacionadas com a implementação computacional (página 196). Entretanto, e a fim de demonstrar qualitativamente as capacidades do modelo do processo desenvolvido, recorre-se a um modelo cinético proposto por Mirams e Nguyen (1996). Este modelo foi desenvolvido com base em medições de concentrações médias da matriz sólida e nas concentrações de espécies inorgânicas do licor livre. A aproximação de usar um modelo cinético homogéneo para calcular as velocidades de reacção tem sido adoptada por outros autores em trabalhos onde se toma em linha de conta a difusão intraparticular, nomeadamente Gustafson *et al.* (1983), Jiménez *et al.* (1989), Agarwal (1993).

As leis cinéticas de Mirams e Nguyen (1996) consideram a matriz sólida da madeira constituída principalmente por lenhina, hemicelulose e celulose, cada uma delas vista como o conjunto de duas fracções que reagem em paralelo a velocidade distinta — e que aqui se associam às designações de “alta” e de “baixa” reactividades. Os reagentes inorgânicos são o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio. Ou seja:

- $O = \{La, Lb, Ha, Hb, Ca, Cb\}$;
- $I = \{OH^-, HS^-\}$.

O número de espécies químicas consideradas pelo modelo cinético origina 22 variáveis de estado (8 para o líquido livre, 8 para o líquido retido e 6 para a matriz sólida). Pese embora o número relativamente grande de variáveis de estado que requer, este modelo cinético foi escolhido por a taxa de deslenhificação que sugere ser, sempre, dependente da concentração de ião hidróxido. Outros modelos cinéticos, nomeadamente o proposto por Nóbrega e Castro (1997) e usado no Capítulo 3, apresentam taxas de deslenhificação independentes, num certo período de tempo, da concentração de ião hidróxido. Consequentemente, permitem reacção (e, portanto, consumo de ião hidróxido) mesmo antes desta espécie inorgânica ter chegado ao interior da aparas. Atendendo a que o modelo global considera resistências intraparticulares à difusão e que as aparas estão, no início, impregnadas apenas com água, surgiriam (ao resolver as equações) concentrações negativas de ião hidróxido no licor retido, o que de todo carece de significado físico.

O modelo cinético para o cozimento *kraft* de *Eucalyptus globulus* indicado por Mirams e Nguyen (1996) considera

$$y_{La}^* = 0,197y_L^*, \quad (4.50)$$

$$y_L^* = y_{La}^* + y_{Lb}^*, \quad (4.51)$$

$$y_{Ca}^* = 0,111y_C^*, \quad (4.52)$$

$$y_C^* = y_{Ca}^* + y_{Cb}^*, \quad (4.53)$$

$$y_{Ha}^* = 0,179y_H^*, \quad (4.54)$$

$$y_H^* = y_{Ha}^* + y_{Hb}^* \quad (4.55)$$

e estipula para leis cinéticas as seguintes equações:

$$r_{La}^* = - \left(7,56 \times 10^{14} C_{OH^-}^* e^{-\frac{12\,629,3}{T}} + 5,25 \times 10^{14} C_{OH^-}^{*0,5} C_{HS^-}^{*0,5} e^{-\frac{12\,388,7}{T}} \right) y_{La} \quad (4.56)$$

$$r_{Lb}^* = - \left(1,11 \times 10^{22} C_{OH^-}^* e^{-\frac{20\,808,3}{T}} + 1,05 \times 10^{16} C_{OH^-}^{*0,5} C_{HS^-}^{*0,5} e^{-\frac{21\,770,5}{T}} \right) y_{Lb} \quad (4.57)$$

$$r_{Ca}^* = -1,17 \times 10^{18} C_{OH^-}^* e^{-\frac{15\,034,9}{T}} y_{Ca} \quad (4.58)$$

$$r_{Cb}^* = -2,40 \times 10^{19} C_{OH^-}^* e^{-\frac{19\,244,6}{T}} y_{Cb} \quad (4.59)$$

$$r_{Ha}^* = -6,94 \times 10^7 C_{OH^-}^* e^{-\frac{6\,062,1}{T}} y_{Ha} \quad (4.60)$$

$$r_{Hb}^* = -4,88 \times 10^{14} C_{OH^-}^* e^{-\frac{14\,192,9}{T}} y_{Hb}, \quad (4.61)$$

com $[T] = K$, $[C_i^*] = \text{mol dm}^{-3}$ e $[r_i^*] = [y_i]/h = h^{-1}$. Convertem-se estas equações para as unidades adoptadas no presente trabalho usando

$$y_i = \frac{y_i^*}{100}, \quad (4.62)$$

$$C_{i,r} = \frac{C_i^*}{10^3} \quad (4.63)$$

e

$$r_i = \frac{r_i^*}{3,6 \times 10^3}. \quad (4.64)$$

Como Mirams e Nguyen (1996) não indicam expressões para a taxa de “consumo” de materiais inorgânicos na reacção, usam-se as já adoptadas no Capítulo 3, isto é, as propostas por Nóbrega e Castro (1997) após apropriado reajuste com dados industriais e adaptadas à nomenclatura e unidades deste modelo:

$$r_{OH^-} = \frac{10^3}{\mathcal{R}_{lm}} (2,0r_L + 16,0r_C + 16,0r_H) \quad (4.65)$$

e

$$r_{\text{HS}^-} = 0. \quad (4.66)$$

As velocidades de reacção de lenhina, celulose e hemiceluloses totais (a que a expressão de Nóbrega e Castro (1997) alude) são a soma das correspondentes contribuições de alta e de baixa reactividades dadas pelo modelo de Mirams e Nguyen (1996). Quanto à razão líquido-madeira que surge na Equação (4.65) — e à semelhança do que se fez no Capítulo 3, ao adaptar a cinética homogénea de Nóbrega e Castro (1997) ao modelo heterogéneo do digestor — tem que ser corrigida para o líquido retido apenas (rever Secção 3.2.5). No presente modelo a razão líquido-madeira corrigida há-de variar ao longo da coordenada espacial, pois a porosidade (que determina a quantidade de líquido disponível para dissolução) também varia. De facto, e entendendo a razão-líquido madeira corrigida como a razão entre o volume (local) de líquido disponível para a dissolução de materiais e a massa (local) de madeira absolutamente seca existente antes do cozimento ter início, é possível chegar a

$$r_{\text{OH}^-,k} = \frac{\rho_{a,AS}}{\varepsilon_{a,k}} (2,0r_L + 16,0r_C + 16,0r_H) \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.67)$$

4.2.5. Resolução numérica

A estratégia numérica adoptada para resolver o conjunto de EDP foi o chamado “método das linhas”, transformando o problema num sistema de EDO. Implementou-se computacionalmente o modelo discretizado e recorreu-se a um integrador disponível para resolver o PVI resultante. Tecem-se, de seguida, algumas considerações a este respeito.

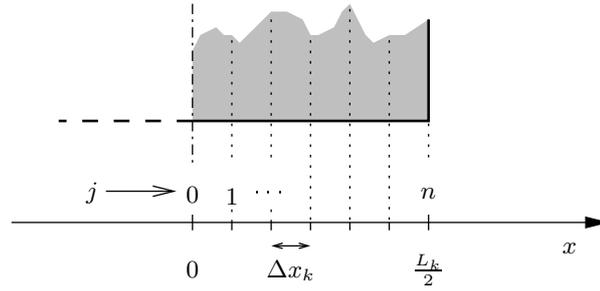
■ Aspectos numéricos

As equações às derivadas parciais foram discretizadas em n intervalos, usando um espaçamento constante, ao longo da coordenada espacial da partícula, x , como mostra a Figura 4.6. O espaçamento para as aparas de tamanho k é definido como

$$\Delta x_k = \frac{L_k}{2n} \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.68)$$

De acordo com Gerald e Wheatley (1984), podem aproximar-se as primeira e segunda derivadas espaciais de determinada função $g(t, x)$, em determinado instante t , de acordo com

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{\substack{x=x_j \\ t=t}} \approx \frac{g|_{j+1} - g|_{j-1}}{2\Delta x} \quad (4.69)$$

FIGURA 4.6.: Discretização da coordenada espacial de uma apara de tamanho k .

e

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \Big|_{\substack{x=x_j \\ t=t}} \approx \frac{g|_{j+1} - 2g|_j + g|_{j-1}}{\Delta x^2}. \quad (4.70)$$

O procedimento a seguir consiste em:

- Aplicar as aproximações (Equações (4.69) e (4.70)) às equações do modelo e rearranjá-las de maneira que se obtenham equações da forma $G(t, y, y') = 0$, para $0 \leq j \leq n$. Por conveniência de escrita, representa-se aqui por y o vector das variáveis de estado (incluindo não só as fracções mássicas do material sólido mas, também, as concentrações de ambos os licores e outras que venham a adicionar-se futuramente). y' é o vector de derivadas temporais das variáveis de estado.

Como o espaçamento é constante

$$x_j = j \Delta x \quad (\forall j \in \mathbb{N} : 1 \leq j \leq n). \quad (4.71)$$

As equações onde existem $\frac{\partial y}{\partial x}$ e/ou $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$ necessitarão dos valores de y (variáveis de estado) avaliadas em pontos fictícios: em $j = -1$ (nas equações obtidas para $j = 0$) e em $j = n + 1$ (nas equações correspondentes a $j = n$).

- Discretizar as condições fronteira, o que permite obter expressões para calcular os requeridos valores de y nos pontos fictícios referidos no item anterior. A título exemplificativo, para a condição fronteira do centro da apara e fazendo c_{te} uma constante qualquer

$$\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=0} = c_{te}, \quad (4.72)$$

obtém-se, após discretização e rearranjo, que

$$y|_{j=-1} = y|_{j=1} - 2c_{te} \Delta x. \quad (4.73)$$

Aplicando esta estratégia ao problema em estudo obtém-se o modelo discretizado, constituído por

$$n_{\text{eq}} = \underbrace{n_l + n_o}_{\text{licor livre}} + n_{\text{tam}} \underbrace{\left(\underbrace{(n+1)}_{\text{n}^\circ \text{ pontos}} \underbrace{(n_l + 2n_o)}_{\text{retido+sólido}} \right)}_{\substack{\text{aparas de um tamanho} \\ \text{aparas de todos os tamanhos}}} \quad (4.74)$$

EDO e por

$$n_{\text{cf}} = 2n_{\text{tam}} (n_l + 2n_o) \quad (4.75)$$

EA (providas das equações fronteira) acrescidas das EA para calcular certos parâmetros a partir das variáveis de estado, cujo número, para cada tamanho de apara, é igual ao número dessas relações (sete) multiplicado pelo número de pontos de discretização, incluindo os fictícios (isto é, por $n+3$):

$$n_{\text{par}} = 7n_{\text{tam}} (n+3). \quad (4.76)$$

O modelo discretizado, fruto da estratégia descrita, é o seguinte, com $0 \leq j \leq n$. $n_l + n_o$ EDO:

$$0 = -\frac{dC_{i,1}}{dt} + \frac{1}{V_1} \left[Q_{\text{ent}} (C_{i,\text{ent}} - C_{i,1}) + \sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} K_i a_{\text{lr},k} (C_{i,r,k}|_n - C_{i,1}) \right] \quad (\forall i \in \text{I} \cup \text{O}), \quad (4.77)$$

$n_o n_{\text{tam}} (n+1)$ EDO:

$$0 = -\frac{dy_{i,k}}{dt} \Big|_j - |r_{i,k}|_j \quad (\forall i \in \text{O}, \forall k \in \text{T}), \quad (4.78)$$

$(n_l + n_o) n_{\text{tam}} (n+1)$ EDO:

$$0 = -\frac{dC_{i,r,k}}{dt} \Big|_j + \frac{1}{\varepsilon_{a,k}|_j} \left[-\frac{d\varepsilon_{a,k}}{dt} \Big|_j C_{i,r,k}|_j + \alpha_{i,k}|_j |r_{i,k}|_j + \frac{(\mathcal{D}_{i,k}|_{j+1} - \mathcal{D}_{i,k}|_{j-1}) (C_{i,r,k}|_{j+1} - C_{i,r,k}|_{j-1})}{4(\Delta x_k)^2} + \frac{\mathcal{D}_{i,k}|_j (C_{i,r,k}|_{j+1} - 2C_{i,r,k}|_j + C_{i,r,k}|_{j-1})}{(\Delta x_k)^2} + \frac{\varepsilon_{a,k}|_{j+1} v_k|_{j+1} C_{i,r,k}|_{j+1} - \varepsilon_{a,k}|_{j-1} v_k|_{j-1} C_{i,r,k}|_{j-1}}{2\Delta x_k} \right] \quad (\forall i \in \text{I} \cup \text{O}, \forall k \in \text{T}), \quad (4.79)$$

com $\alpha_{i,k}$ definido pela Equação (4.10) e

$$\varepsilon_{a,k}|_j = 1 - \eta_k|_j (1 - \varepsilon_{a,k}|_{t=0}) \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.80)$$

$$\eta_k|_j = \sum_{i=1}^{n_O} y_{i,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.81)$$

$$\left. \frac{d\varepsilon_{a,k}}{dt} \right|_j = (1 - \varepsilon_{a,k}|_{t=0}) \sum_{i=1}^{n_O} \left| r_{i,k}|_j \right| \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.82)$$

$$a_{lr,k} = \varepsilon_{a,k}|_n a_{a,k} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.83)$$

$$v_k|_j = \begin{cases} 0 & j = 0 \\ -\frac{\Delta x_k}{\varepsilon_{a,k}|_j} \sum_{m=1}^j \left. \frac{d\varepsilon_{a,k}}{dt} \right|_m & j \geq 1 \end{cases} \quad (\forall k \in \mathbb{T}), \quad (4.84)$$

$$V_1|_{t=t_M} = V_1|_{t=t_{M-1}} + \Delta t (Q_{\text{ent}} - Q_{\text{sai}} - \sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} |v_k|_n| a_{lr,k} \quad (4.85)$$

e

$$\mathcal{D}_{i,k}|_j = \mathcal{D}'_{\text{mol},i,k}|_j \varepsilon_{a,k}|_j \quad (\forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.86)$$

A Equação (4.84) foi obtida usando a regra dos trapézios e a Equação (4.85) admite que Δt é suficientemente pequeno para permitir uma aproximação linear.

Como já mencionado, as EA que provêm da discretização das condições fronteira permitem o cálculo das variáveis de estado nos pontos fictícios:

Centro da apara: A discretização das condições fronteira no centro da apara (Equação (4.45)) gera um conjunto de EA muito simples através das quais se estimam os valores das variáveis de estado, afectas ao líquido retido, no ponto $j = -1$:

$$C_{i,r,k}|_{-1} = C_{i,r,k}|_1 \quad (\forall i \in \mathbb{O} \cup \mathbb{I}, \forall k \in \mathbb{T}). \quad (4.87)$$

Se se observarem as equações que constituem o modelo, constata-se não existirem quaisquer termos onde figurem directamente derivadas espaciais, de primeira ou de ordens superiores, das variáveis de estado associadas à matriz sólida. Dito de outra maneira, a Equação (4.4) é uma EDO e não uma EDP. À primeira vista, tal poderia levar a supor que não é necessário avaliar as variáveis de estado do sólido nos pontos fictícios $j = -1$ e $j = n + 1$. Contudo, não é assim. A obrigatoriedade de estimar as variáveis de estado correspondentes à fase sólida, $y_{i,k}$, nos pontos fictícios não advém da Equação (4.4) mas da Equação (4.12). Além da dependência em $y_{i,k}$ através do termo de reacção —

que *não* requer avaliação nos referidos pontos — repare-se que a Equação (4.12) contém $\frac{\partial \varepsilon_{a,k}}{\partial x}$ e, ainda, $\frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon_{a,k} v_k C_{i,r,k})$. Ora v_k é função de $\varepsilon_{a,k}$ (ver Equação (4.36)) e esta, por sua vez, é função de $y_{i,k}$ (ver Equação (4.20)). Na discretização de qualquer daquelas derivadas espaciais surgem as funções $\varepsilon_{a,k}$ e v_k (dependentes directamente de $y_{i,k}$) avaliadas nos pontos fictícios. Daí a exigência de avaliação de $y_{i,k}$ nesses pontos.

Recorde-se que a composição da fase sólida depende exclusivamente da reacção química e que os perfis de reagentes inorgânicos na apara são simétricos. Assim sendo, os perfis indicativos da composição da fase sólida na apara também são simétricos, atingindo extremos onde a concentração de reagentes também atinge (centro da apara):

$$\left. \frac{\partial y_{i,k}}{\partial x} \right|_{x=\frac{L_k}{2}} = 0. \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.88)$$

Discretizando, surge

$$y_{i,k}|_{-1} = y_{i,k}|_1 \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall k \in \mathbf{T}); \quad (4.89)$$

Superfície da apara: Por discretização das condições fronteira na superfície exterior da apara (Equação (4.49)), obtém-se um conjunto de EA que permite calcular a composição do líquido retido no ponto fictício $j = n + 1$:

$$C_{i,r,k}|_{n+1} = C_{i,r,k}|_{n-1} + 2\Delta x_k \varepsilon_{a,k}|_n \frac{(K_i - v_k|_n)(C_{i,1} - C_{i,r,k}|_n)}{\mathcal{D}_{i,k}|_n} \quad (\forall i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.90)$$

Como devidamente argumentado no item anterior, é estritamente necessário conhecer as variáveis de estado que descrevem a composição da matriz sólida no ponto fictício $j = n + 1$. Ao invés do que acontece no caso do líquido retido, essa informação *não* pode provir de um balanço ao filme. Como não há trocas de material entre as fases sólida e líquida livre (o sólido está “parado”), tal balanço traduzir-se-ia na indeterminação $0 = 0$. Este obstáculo foi ultrapassado recorrendo ao estratagema de usar uma aproximação linear para as variáveis que caracterizam a matriz sólida na vizinhança da superfície da apara:

$$\left. \frac{\partial^2 y_{i,k}}{\partial x^2} \right|_{x=\frac{L_k}{2}} = 0 \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.91)$$

Ainda estiveram sob consideração outras opções, nomeadamente a aproximação de primeira ordem, isto é,

$$\left. \frac{\partial y_{i,k}}{\partial x} \right|_{x=\frac{L_k}{2}} = 0 \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.92)$$

O motivo de se preterir esta hipótese (Equação (4.92)) em favor da aproximação de segunda ordem (Equação (4.91)) é de índole física: como as concentrações de líquido retido no ponto fictício $j = n + 1$ são diferentes das vigentes em $j = n$, afigura-se mais realista considerar que também a composição da fase sólida é diferente nesses dois pontos. Ora, adoptando a aproximação de primeira ordem (Equação (4.92)), o valor das variáveis de estado que caracterizam a matriz sólida manter-se-iam iguais nos dois referidos pontos.

Discretizando a Equação (4.91) obtém-se, após rearranjo,

$$y_{i,k}|_{n+1} = 2y_{i,k}|_n - y_{i,k}|_{n-1} \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.93)$$

Como, por razões físicas,

$$y_{i,k} \geq 0 \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall k \in \mathbf{T}), \quad (4.94)$$

considera-se, finalmente, que

$$y_{i,k}|_{n+1} = \max(2y_{i,k}|_n - y_{i,k}|_{n-1}, 0) \quad (\forall i \in \mathbf{O}, \forall k \in \mathbf{T}). \quad (4.95)$$

■ Método numérico

A resolução do PVI faz-se recorrendo ao algoritmo DASPK, inicialmente desenvolvido por [Brown *et al.* \(1994, 1998\)](#) e posteriormente enriquecido por [Li e Petzold \(1999\)](#). O algoritmo DASPK foi concebido para a resolução de largos sistemas de equações diferenciais e algébricas, sendo especialmente eficaz na resolução de EDP em duas e três dimensões, dependentes do tempo, através do método das linhas. O método implementado em DASPK contém o método de DASSL e, embora seja possível usar este último através do código DASPK, o algoritmo de [Brown *et al.* \(1994, 1998\)](#) ultrapassa certas limitações apresentadas por DASSL e é menos exigente em termos de memória requerida e, aparentemente, com desempenho superior (em casos de elevada não-linearidade).

O integrador numérico requer uma estimativa inicial das derivadas temporais das n_{eq} variáveis do modelo discretizado. A estimativa dada foi simplesmente ± 1 , sendo

negativa para as variáveis cuja tendência inicial é decrescente e positiva nos restantes. Em particular, é negativa para

- as concentrações em materiais inorgânicos no licor livre;
- as fracções mássicas em materiais orgânicos em todos os pontos de discretização das aparas de todos os tamanhos

e positiva para

- as concentrações em materiais orgânicos no licor livre;
- as concentrações em materiais orgânicos e inorgânicos do licor retido em todos os pontos de discretização das aparas de todos os tamanhos.

■ Implementação computacional

De forma sucinta, o algoritmo a implementar computacionalmente é:

- $t = 0$: Inicializar variáveis usando condições e estimativas iniciais;
- $t = t_M$:
 1. Tomar para primeira estimativa das variáveis no instante actual, $t = t_M$, os correspondentes valores da iteração anterior, $t = t_{M-1}$, respeitando estritamente a localização espacial associada às concentrações dentro da apara.
 2. Integrar as equações, tendo o cuidado de actualizar os parâmetros com a estimativa actual disponível à medida que o processo converge.

O modelo apresentado neste Capítulo foi codificado em FORTRAN77. O código está distribuído por seis rotinas sob gestão de um programa principal. O código-fonte foi perscrutado pelo programa `ftnchek` e, posteriormente, compilado por `f77` ou, alternativamente, por `g77`. Aglutinaram-se os seis objectos gerados a partir das rotinas na biblioteca `intra.a`. Criou-se, ainda, a biblioteca `daspk.a`, a partir do código-fonte em FORTRAN77 fornecido pelos autores do algoritmo e recorrendo aos compiladores já indicados. O objecto do programa principal `intra.o`, a biblioteca `intra.a` e a biblioteca `daspk.a` foram, finalmente, reunidos numa versão executável — `intra`.

Toda a implementação foi feita no sistema operativo Linux.

O código foi delineado para lidar com qualquer cinética sem necessidade de outras alterações que não sejam a actualização da rotina contendo as novas leis cinéticas (`kine.f`) e a correcção, no ficheiro `parameters.i`, do número de espécies químicas associadas a esse novo modelo cinético. Um número diferente de espécies implica um número diferente de equações que constituem o modelo. Mas o programa encarregar-se-á dessa tarefa sozinho criando, de forma completamente autónoma, tantas equações (e tantas variáveis de estado) quantas as adequadas. Desenvolveu-se um sistema de indexação de variáveis dinâmico que permite relacioná-las entre si correcta e automaticamente.

De igual forma, um número de tamanhos diferente implica mais variáveis de estado. Mas também nesta situação basta indicar qual esse número (e, obviamente, quais as dimensões, quantidades e características iniciais de cada um desses grupos).

Há, ainda, outras opções que requerem alterações mínimas do código: é possível acrescentar às variáveis de estado outras, eventualmente de interesse, que não composições. Em particular, contemplou-se a viscosidade e temperaturas (com possibilidade de serem diferentes entre si) para o licor livre, o licor retido e para a matriz sólida. No caso de se querer ter algumas ou todas estas grandezas como variáveis de estado, basta indicá-lo no ficheiro `parameters.i` escolhendo o número adequado (ver lista abaixo) e acrescentar a equação pretendida no ficheiro `model.f`, não esquecendo as devidas condições iniciais dessa(s) nova(s) variável(is).

Enumeram-se agora as diferentes variáveis (computacionais) inteiras que permitem uma indexação correcta e devem ser indicadas pelo utilizador:

- `n` – número de “fatias” pretendidas, em cada “meia-apara”, no processo de discretização, n .
- `ni` – número de espécies inorgânicas, n_I .
- `no` – número de espécies orgânicas, n_O .
- `nsiz` – número de diferentes tamanhos presentes em simultâneo, n_{tam} .
- `ntf` – 1 ou 0, consoante se queira ou não introduzir uma equação para a temperatura do licor livre.
- `ntr` – 1 ou 0, consoante se queira ou não introduzir uma equação para a temperatura do licor retido.
- `nts` – 1 ou 0, consoante se queira ou não introduzir uma equação para a temperatura da matriz sólida.
- `nv` – 1 ou 0, consoante se queira ou não introduzir uma equação para a viscosidade.

Os resultados são enviados para n_{tam} ficheiros ASCII e cujo nome obedece ao padrão `intra.rk` ($k \in \mathbb{N} : 1 \leq k \leq n_{\text{tam}}$). Aí são armazenados por blocos e, posteriormente, são tratados para visualização, recorrendo ao programa `octave` (que faz uso implícito de `gnuplot`).

4.3. Discussão de resultados

Usa-se agora a ferramenta desenvolvida para tentar entender melhor o cozimento *kraft* da madeira — processo de grande importância económica mas de elevada complexidade físico-química e operacional.

Por razões já expostas (inexistência de um modelo cinético heterogéneo que satisfaça o modelo heterogéneo do digestor, Secção 3.2.5), os resultados apresentados neste Subcapítulo têm um carácter sobretudo qualitativo. Embora se deva ter em mente este facto na avaliação dos resultados, o modelo mecanístico foi desenvolvido sob uma nova perspectiva permitindo um retrato visceral do processo e contribuindo, assim, para aumentar o saber estritamente necessário para o melhorar. Um modelo desta natureza permite prever, por exemplo, não-uniformidade no processo de cozimento, originada por diversos factores. Tal conhecimento é indispensável para eliminar ou, pelo menos, minimizar essa característica a que estão acopladas graves desvantagens económicas e/ou de qualidade do produto. Quando todo o esforço que tem vindo a fazer-se no sentido de criar leis cinéticas heterogéneas der frutos, bastará introduzi-las no modelo global ideado e será, então, possível uma análise quantitativa.

Para proceder ao estudo pretendido, admite-se um conjunto de condições iniciais que traduzem as condições de operação.

■ Condições iniciais

Naturalmente, o modelo não está vinculado a estas (ou outras) condições iniciais, devendo as equações seguintes ser alteradas de acordo com a situação específica de operação. Vem a propósito referir que o programa consegue simular o cozimento simultâneo de espécies diferentes de madeira, sendo apenas necessária a conveniente inicialização das características dessas madeiras (composição, porosidade, massa volumica e difusividades). O programa consagra variáveis distintas para as características locais de cada grupo para garantir a integridade da informação ao longo do processo. Se essas variáveis forem inicializadas de forma semelhante, trata-se do cozimento de uma única espécie de madeira (ainda que eventualmente de diferentes

tamanhos). Caso contrário, coexistem mais do que uma espécie de madeira (nas quantidades indicadas pelo utilizador). Nesta discussão analisam-se resultados de cozimento de *Eucalyptus globulus* a ser processado em exclusivo.

As condições iniciais usadas neste estudo particular são:

- estando as aparas inicialmente impregnadas de água,

$$C_{i,r,k}|_{t=0} = 0 \quad (\forall i \in \text{O} \cup \text{I}, \forall k \in \text{T}); \quad (4.96)$$

- admitindo que a madeira é *Eucalyptus globulus*, que a composição desta é inicialmente homogénea e que é a que consta na Tabela 1.1 em termos de lenhina, celulose e hemiceluloses, podem calcular-se os valores parciais (correspondentes às espécies de alta e baixa reactividades, variáveis de estado do actual modelo) de acordo com as sugestões do autor do modelo cinético (Mirams e Nguyen em 1996) — Equações (4.50)–(4.53) e Equação (4.62). Assim:

$$y_{\text{La},k}|_{t=0} = 0,197 y_{\text{L}}|_{t=0} = 0,043 \ 34 \quad (\forall k \in \text{T}), \quad (4.97)$$

$$y_{\text{Lb},k}|_{t=0} = 0,803 y_{\text{L}}|_{t=0} = 0,176 \ 66 \quad (\forall k \in \text{T}), \quad (4.98)$$

$$y_{\text{Ca},k}|_{t=0} = 0,111 y_{\text{C}}|_{t=0} = 0,054 \ 39 \quad (\forall k \in \text{T}), \quad (4.99)$$

$$y_{\text{Cb},k}|_{t=0} = 0,889 y_{\text{C}}|_{t=0} = 0,435 \ 61 \quad (\forall k \in \text{T}), \quad (4.100)$$

$$y_{\text{Ha},k}|_{t=0} = 0,179 y_{\text{H}}|_{t=0} = 0,048 \ 33 \quad (\forall k \in \text{T}) \quad (4.101)$$

e

$$y_{\text{Hb},k}|_{t=0} = 0,821 y_{\text{H}}|_{t=0} = 0,221 \ 67 \quad (\forall k \in \text{T}); \quad (4.102)$$

- admitindo que no início não existem produtos orgânicos no licor livre,

$$C_{i,1}|_{t=0} = 0, \quad (\forall i \in \text{O}); \quad (4.103)$$

- para as espécies inorgânicas dissolvidas no licor livre:

$$C_{\text{OH}^-,1}|_{t=0} = 1,20 \text{ mol dm}^{-3} = 1,20 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \quad (4.104)$$

e

$$C_{\text{HS}^-,1}|_{t=0} = 0,18 \text{ mol dm}^{-3} = 0,18 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}; \quad (4.105)$$

- toda a madeira com que se carrega o reactor tem as seguintes características:

$$\rho_{a,as}|_{t=0} = 530 \text{ kg m}^{-3}, \quad (4.106)$$

$$\varepsilon_{a,1}|_{t=0} = 0,5994. \quad (4.107)$$

O valor da porosidade foi determinado experimentalmente no grupo de investigação, enquanto a massa volúmica das aparas foi determinada experimentalmente no RAIZ (Tabela 1.1);

- no início, carregou-se o reactor com uma massa de aparas absolutamente secas de 1 kg, isto é,

$$m_s|_{t=0} = 1 \text{ kg} \quad (4.108)$$

e com 5 dm³ de líquido livre, ou seja,

$$V_l|_{t=0} = 5 \text{ dm}^3 = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3. \quad (4.109)$$

Estes valores, juntamente com os apresentados no item anterior, originam uma razão líquido-madeira (que contabiliza a totalidade dos líquidos livre e retido) inicial de aproximadamente 6,13 dm³ kg⁻¹.

■ Outras condições

O conjunto das condições operatórias não é exaustivamente descrito pelas condições iniciais. Indicam-se, de seguida, as restantes:

- apesar de haver recirculação, que assegura uma distribuição homogénea do líquido livre, a entrada e a saída globais do sistema estão desactivadas, ou seja,

$$Q_{\text{ent}} = 0 \quad (4.110)$$

e

$$Q_{\text{sai}} = 0; \quad (4.111)$$

- a temperatura inicial é de 373 K (isto é, 100 °C). Durante a primeira hora aumenta linearmente, atingindo, no fim deste período, a “temperatura de cozimento” de 160 °C que se mantém até final da operação (ver Figura 4.7).
- descarregam-se as aparas 15 000 s (ou seja, 4 h 10 min) após o início do processo.

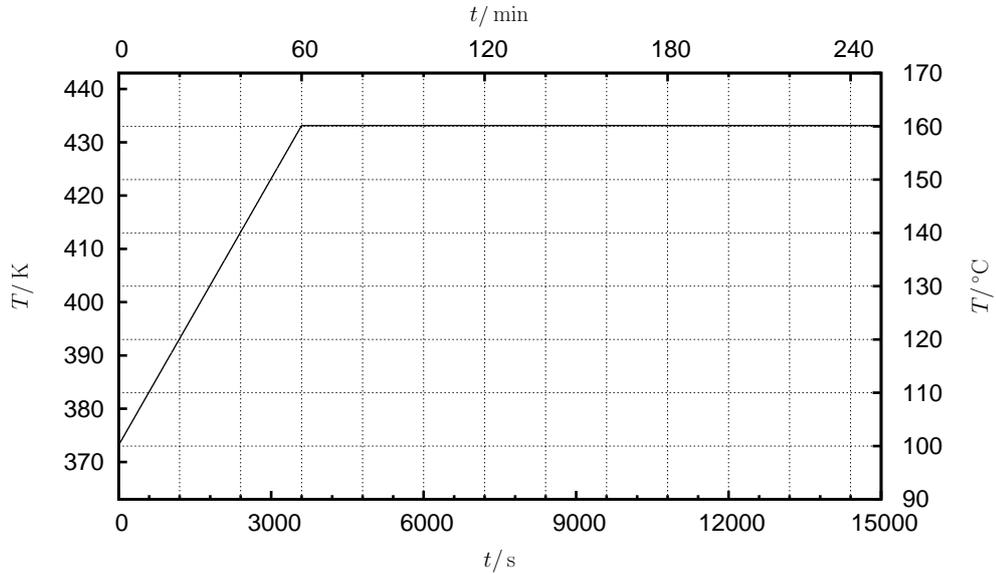


FIGURA 4.7.: Temperatura ao longo do processo de cozimento.

A escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo do gráfico.

A escala de temperatura está expressa em K na esquerda e em °C na direita do gráfico.

■ Coeficientes de difusividade e de transferência de massa

A difusividade molecular modificada, $\mathcal{D}'_{\text{mol},i,k}$ ($\forall i \in \text{O} \cup \text{I}$), e os coeficientes de transferência de massa, K_i ($\forall i \in \text{O} \cup \text{I}$), foram escolhidos, de grosso modo, com base na sensibilidade adquirida no decorrer do projecto onde se enquadra a presente tese, nomeadamente no que respeita à sua ordem de grandeza e ao comportamento característico de certas variáveis no processo *kraft*. Consideraram-se os coeficientes de transferência de massa $5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, as difusividades moleculares modificadas para as espécies orgânicas $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e para as espécies inorgânicas $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

■ Número de pontos de discretização e período de amostragem

Após alguns ensaios preliminares, optou-se por discretizar a meia-espessura da apara em dez intervalos, isto é,

$$n = 10, \quad (4.112)$$

de modo que se obtenham perfis não “quebrados” que traduzam realisticamente o andamento das variáveis.

O intervalo temporal foi fixado em dez segundos ($\Delta t = 10 \text{ s}$).

4.3.1. O carácter heterogéneo do cozimento

Além dos valores indicados na abertura deste Subcapítulo, considere-se ainda que todas as aparas têm uma espessura de seis milímetros, pelo que

$$n_{\text{tam}} = 1 \quad (4.113)$$

e

$$L_1 = 6 \text{ mm.} \quad (4.114)$$

Este valor foi escolhido com o propósito de expor o modelo à espessura industrial (ver página 10) que menos o favorece. Como se mostrou com ajuda da Figura 4.3, quanto maior a espessura da apara mais fortes se tornam as razões para a adopção de um modelo bidimensional (em detrimento de um unidimensional). Ao seleccionar o valor máximo da gama industrial, está a sujeitar-se o modelo a uma situação em que as suas eventuais debilidades surgiriam mais pronunciadas.

Na situação específica indicada nas Equações (4.113) e (4.114), e para a cinética adoptada ($n_O = 6$ e $n_I = 2$), o número de pontos de discretização escolhido ($n = 10$) induz a criação de 162 EDO (Equação (4.74)) e de $28+91 = 119$ EA (Equações (4.75) e (4.76)).

Uma vez que nesta Secção se consideram aparas de um único tamanho e a fim de aligeirar a aparência dos gráficos ilustrativos de resultados, opta-se por suprimir o subscrito indicativo do correspondente tamanho de apara (seria sempre 1).

Os compostos inorgânicos — inicialmente existentes apenas no líquido livre — transferem-se gradualmente para o interior das aparas, à medida que o processo prossegue.

Esta transferência, devida aos mecanismos simultâneos de difusão e convecção, induz perfis de concentração dos reagentes inorgânicos ao longo da espessura da apara.

A concentração em ião hidróxido tem um efeito determinante na dissolução e degradação dos componentes da madeira. Consequentemente, acentuados gradientes de concentração desta espécie têm um forte e negativo efeito na desejável uniformidade da pasta.

Na Figura 4.8 mostra-se o andamento da concentração em ião OH^- nos licores durante o processo.

Um facto que salta à vista na Figura 4.8 é as partes centrais da apara nunca estarem expostas a condições químicas tão agressivas como as verificadas nas partes

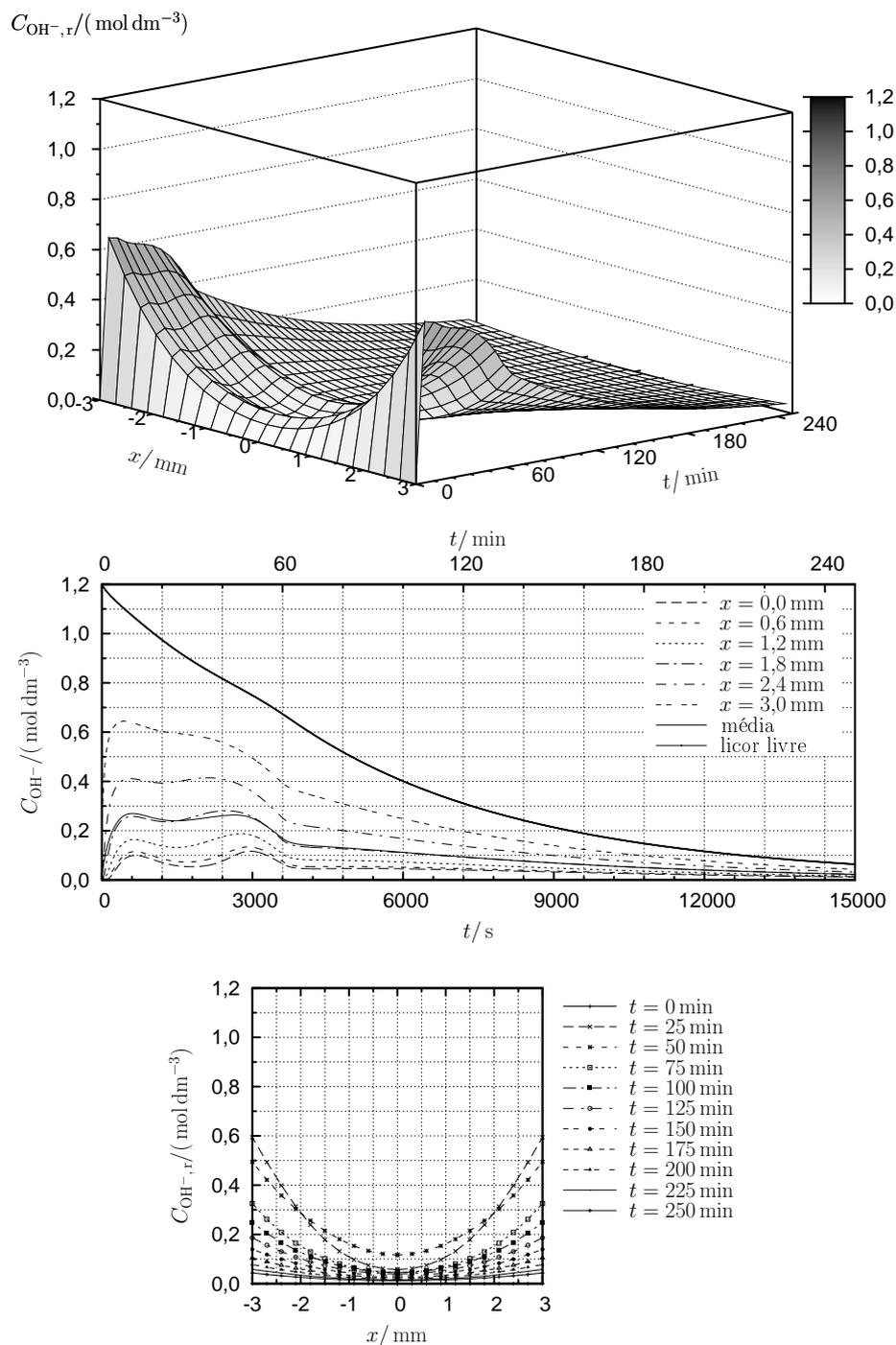


FIGURA 4.8.: Evolução da concentração de ião hidróxido nos licores.

No gráfico intermédio, a linha mais espessa representa a concentração no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

mais externas. De facto, enquanto que a concentração em ião OH^- no centro da apara é sempre inferior $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, atinge mais de $0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ à superfície.

Como expectável, os maiores gradientes de concentração de ião hidróxido no licor retido verificam-se para tempos relativamente curtos de processamento, quando o licor livre é ainda muito rico nesta espécie. À medida que se caminha para o fim do processo o referido gradiente atenua-se — em consequência dos fenómenos de transporte —, dando origem a perfis cada vez mais planos e tendentes para zero devido ao “consumo” de OH^- na reacção química.

As maiores concentrações intraparticulares verificam-se durante a primeira hora de processamento. São perfeitamente perceptíveis duas quedas da concentração de ião hidróxido no licor retido. Estas quedas são originadas pela elevação da taxa de reacção. A primeira corresponde à degradação acentuada dos compostos orgânicos (lenhina e hidratos de carbono) de alta reactividade e a segunda à dos compostos orgânicos (lenhina e hidratos de carbono) de baixa reactividade — confronte-se com os gráficos da evolução da composição detalhada da madeira (isto é, em termos das suas componentes de alta e de baixa reactividades) que figuram no Apêndice D, Figuras D.1, D.2, D.3, D.4, D.5 e D.6. Naturalmente, os perfis da concentração de ião hidróxido ao longo da coordenada espacial x têm a concavidade voltada para cima (isto é, a segunda derivada relativamente a x é positiva), uma vez que do licor livre — onde está inicialmente contido — o ião hidróxido passa para a superfície da apara e daí difunde-se para o interior desta, ao mesmo tempo que parte se vai consumindo na reacção química com a madeira.

Como a entrada de licor fresco se encontra fechada ($Q_{\text{ent}} = 0$) e o ião hidróxido migra para o licor retido (onde é “consumido” por reacção química), a concentração desta espécie inorgânica no licor livre diminui monotonamente, tendendo para zero (ou melhor: para um valor residual insignificante).

Apesar das concentrações das várias espécies verificadas no licor livre não dependerem directamente da taxa de reacção química (por esta não ocorrer no líquido livre), essas concentrações estão, de alguma forma, interligadas aos fenómenos químicos intraparticulares. As concentrações do licor livre são definidas pelas quantidades das respectivas espécies transferidas entre esta fase e as aparas — conceptualmente, também o volume de líquido livre tem influência; porém, é um factor marginal relativamente ao primeiro. Ora a força motriz para a transferência de massa entre os licores livre e retido (que consiste na diferença das concentrações entre a solução livre e a retida à superfície das aparas) depende directamente da reacção química local (isto é, à superfície) e indirectamente da reacção química que acontece nas partes

internas das aparas. Assim se explica que a *derivada* da concentração de OH^- no licor livre (negativa) não seja *monotonamente* crescente — embora a concentração seja monotonamente decrescente. Sensivelmente 50 min após o início do processo, devido à elevada temperatura que já se verifica (Figura 4.7), o “consumo” de ião OH^- aumenta significativamente estimulando o transporte do ião do licor livre para a apara, que se traduz, com aproximadamente dez minutos de atraso (isto é, para $t \approx 60$ min), numa queda mais abrupta da concentração desta espécie no licor livre.

A concentração do licor livre no ião HS^- também decresce monotonamente, como se pode verificar na Figura 4.9. Ao invés do que acontece com a concentração do licor livre em hidróxido, a concentração do licor livre em hidrogenossulfureto e sua derivada são ambas funções monótonas (respectivamente, decrescente e crescente). Tal facto deve-se a que o ião hidrogenossulfureto não se “consome” na reacção química ($r_{\text{HS}^-,1} = 0$). A concentração do licor livre nesta espécie vai decrescendo, atingindo-se uma concentração constante e igual ao valor (uniforme) da concentração no licor retido — estado estacionário relativamente ao HS^- — na primeira hora de processamento.

Em resultado do ataque químico perpetrado pelos materiais inorgânicos na matriz sólida, a composição desta vai sofrendo alterações no decorrer do processo. A Figura 4.10 mostra a progressiva deslenhificação da madeira — objectivo principal do processo. O “coração” da apara ainda apresenta, no fim do processo, alguma lenhina (cerca de 3,2% em base absolutamente seca). Este valor é algo significativo comparativamente ao inicial de 22,0%. Contudo, está aquém do chamado “ponto de libertação” — definido pela percentagem de lenhina abaixo da qual as fibras ficam liberas — que Agarwal *et al.* (1994) quantificam, para resinosas, em 8%². Ou seja, embora não se tenham produzido “incozidos” a pasta proveniente das partes mais internas da apara apresenta níveis de lenhina maiores que a pasta oriunda das zonas mais externas, onde a deslenhificação é aproximadamente completa.

O processo tem como acção paralela (e indesejável) a destruição de hidratos de carbono, como se pode contemplar na Figura 4.11.

Os hidratos de carbono (celulose de alta e de baixa reactividade e hemicelulose de alta e de baixa reactividade) sofrem um desgaste considerável, tanto mais acentuado quanto mais próximos da superfície. Efectivamente, uma hora após o início do processo, assiste-se a um ataque particularmente pronunciado aos componentes das fibras nas zonas superficiais. Apesar de não se considerarem gradientes de temperatura no interior da apara (a temperatura é igualmente elevada ao longo de toda a

²Porém, sem justificação experimental e indicando uma referência bibliográfica que sugere 9%.

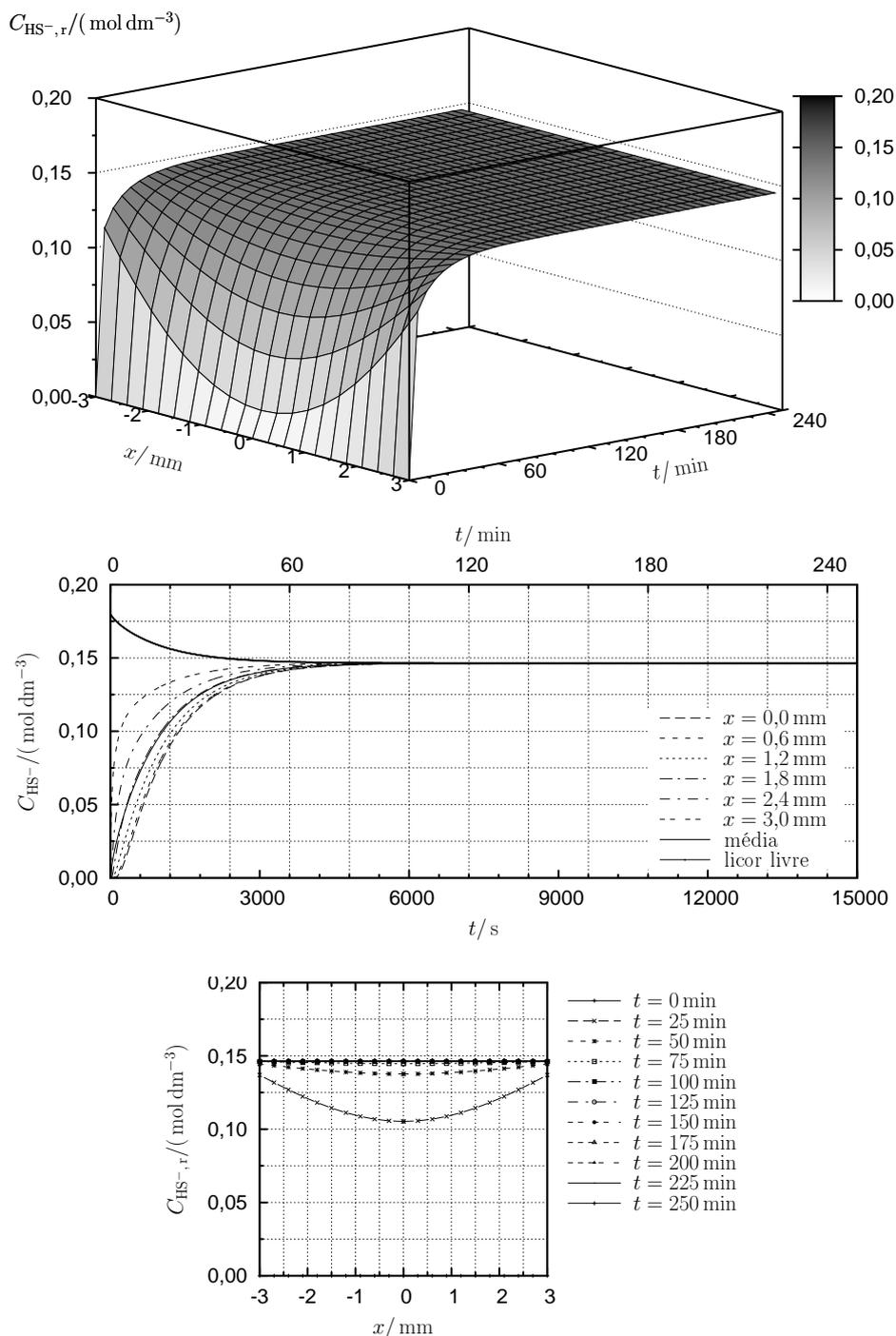


FIGURA 4.9.: Evolução da concentração de ião hidrogenossulfureto nos licores. No gráfico intermédio, a linha mais espessa representa a concentração no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

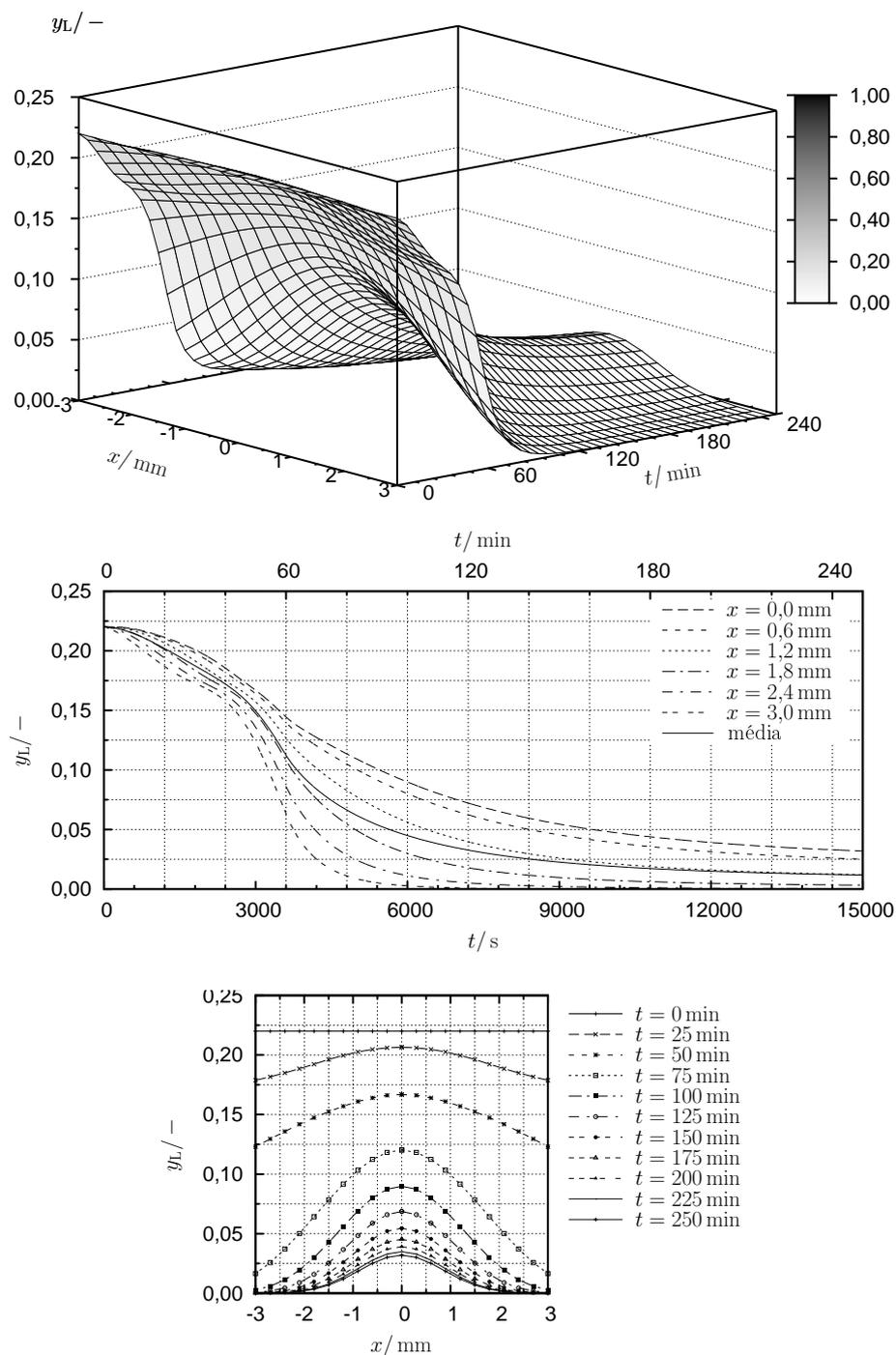


FIGURA 4.10.: Evolução da fracção mássica de lenhina total (de alta e de baixa reactividades) na matriz sólida. No primeiro gráfico, a maior densidade de cor corresponde à madeira absolutamente seca (inicial) e não ao máximo da escala das ordenadas, para maior proveito na interpretação dos gráficos relativos à fase sólida.

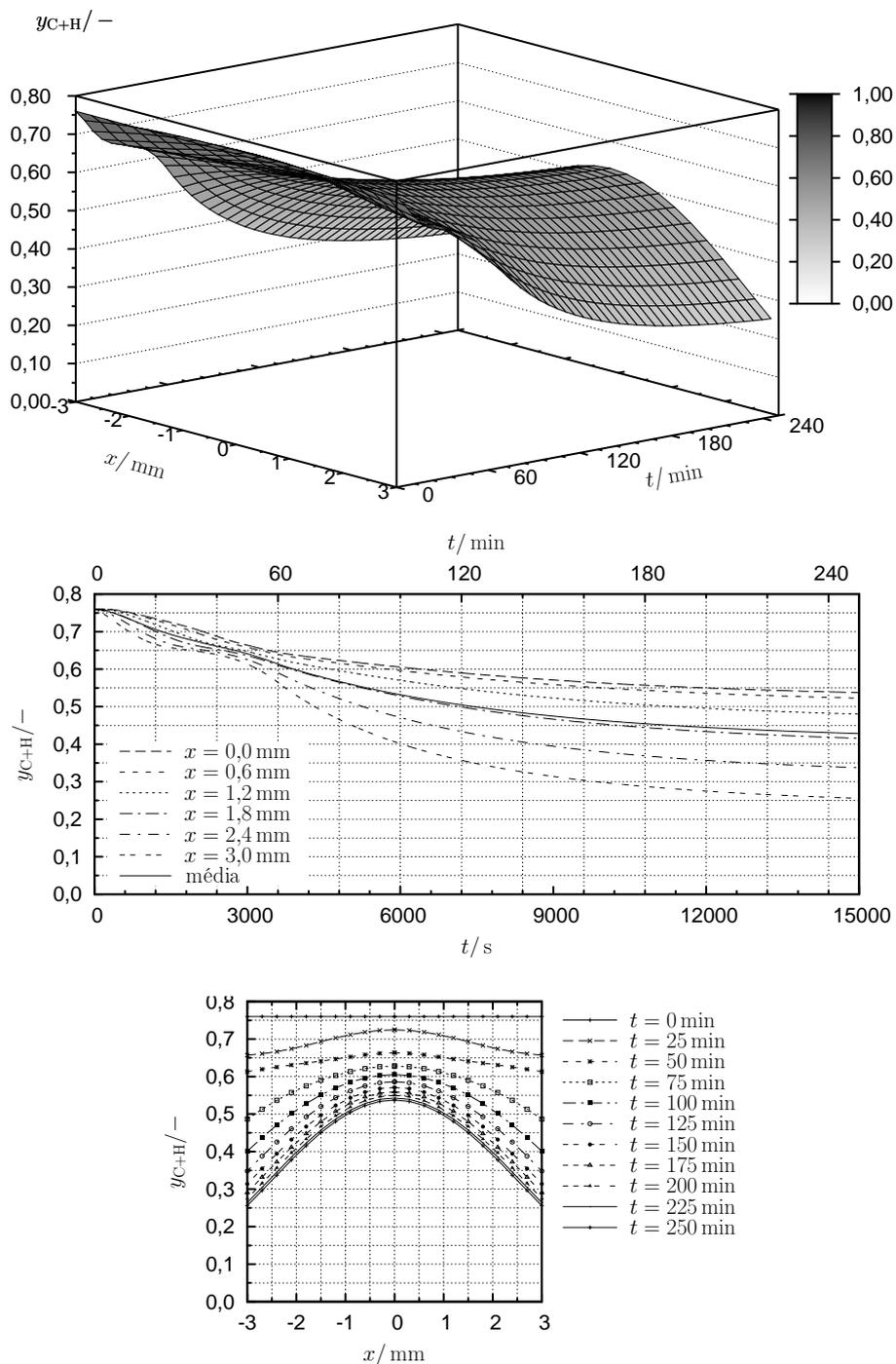


FIGURA 4.11.: Evolução da fração mássica de hidratos de carbono na matriz sólida. No primeiro gráfico, a maior densidade de cor corresponde à madeira absolutamente seca (inicial) e não ao máximo da escala das ordenadas, para maior proveito na interpretação dos gráficos relativos à fase sólida.

espessura), verificam-se, nessa altura, gradientes elevados de ião hidróxido (ver Figura 4.8), o que, aliado à alta temperatura, promove a reacção dos componentes de alta reactividade nas partes mais exteriores das aparas. Conquanto a temperatura seja alta, o cerne das aparas fica protegido pelas mais baixas concentrações locais em ião hidróxido.

No Apêndice D encontra-se a informação correspondente às contribuições parciais das fracções de alta e de baixa reactividades (ver Figuras D.1 e D.2 para a lenhina e Figuras D.3, D.4, D.5, D.6, D.7 e D.8 para os hidratos de carbono).

O objectivo industrial do cozimento é deslenhificar controladamente a madeira, de modo que se libertem as fibras sem se degradarem as suas características físico-químicas. Os resultados exibidos na Figura 4.11 sugerem que seria proveitoso, em termos de preservação das fibras, diminuir drasticamente a concentração de espécies inorgânicas antes das espécies orgânicas de baixa reactividade começarem a sofrer ataque. Contudo, tal medida levaria a uma deslenhificação precária (Figura 4.10). É necessário ter simultaneamente em conta estes dois aspectos antagónicos.

Uma forma simples de medir a importância relativa entre a deslenhificação e a preservação das fibras é através da selectividade, aqui definida como a razão entre as fracções de lenhina e de hidratos de carbono remanescentes na fase sólida. A Figura 4.12 mostra a selectividade do processo em cada ponto da apara, à medida que o tempo avança. Aos aproximadamente 40 min de operação, inicia-se, nas partes mais externas das aparas, uma descida abrupta da selectividade do processo que se estrangula até zero em mais 50–60 min. A partir de então e nessas zonas, a reacção química traduz-se exclusivamente na deterioração das fibras: como pode ver-se na Figura 4.10, toda a lenhina desses pontos tinha já sido dissolvida restando apenas hidratos de carbono (Figura 4.11).

Também nas zonas mais internas principia, na mesma altura, um decréscimo acentuado da selectividade, mas francamente mais suave que o verificado à superfície das partículas e que se alonga até à interrupção da operação.

Estes resultados parecem sugerir que condições mais brandas de operação em termos de concentrações de inorgânicos tornam o processo mais selectivo, embora mais lento (levará mais tempo a atingir o grau de deslenhificação pretendido).

Nos resultados apresentados (ver Figuras 4.10 e 4.11) está patente a heterogeneidade própria do cozimento da madeira. Esta característica é inconveniente por duas razões distintas: por um lado, uma deslenhificação heterogénea pode levar à formação de “incozidos” — o que não se verificou no cenário escolhido — e, por outro, uma degradação heterogénea das fibras é responsável por um produto de qualidade

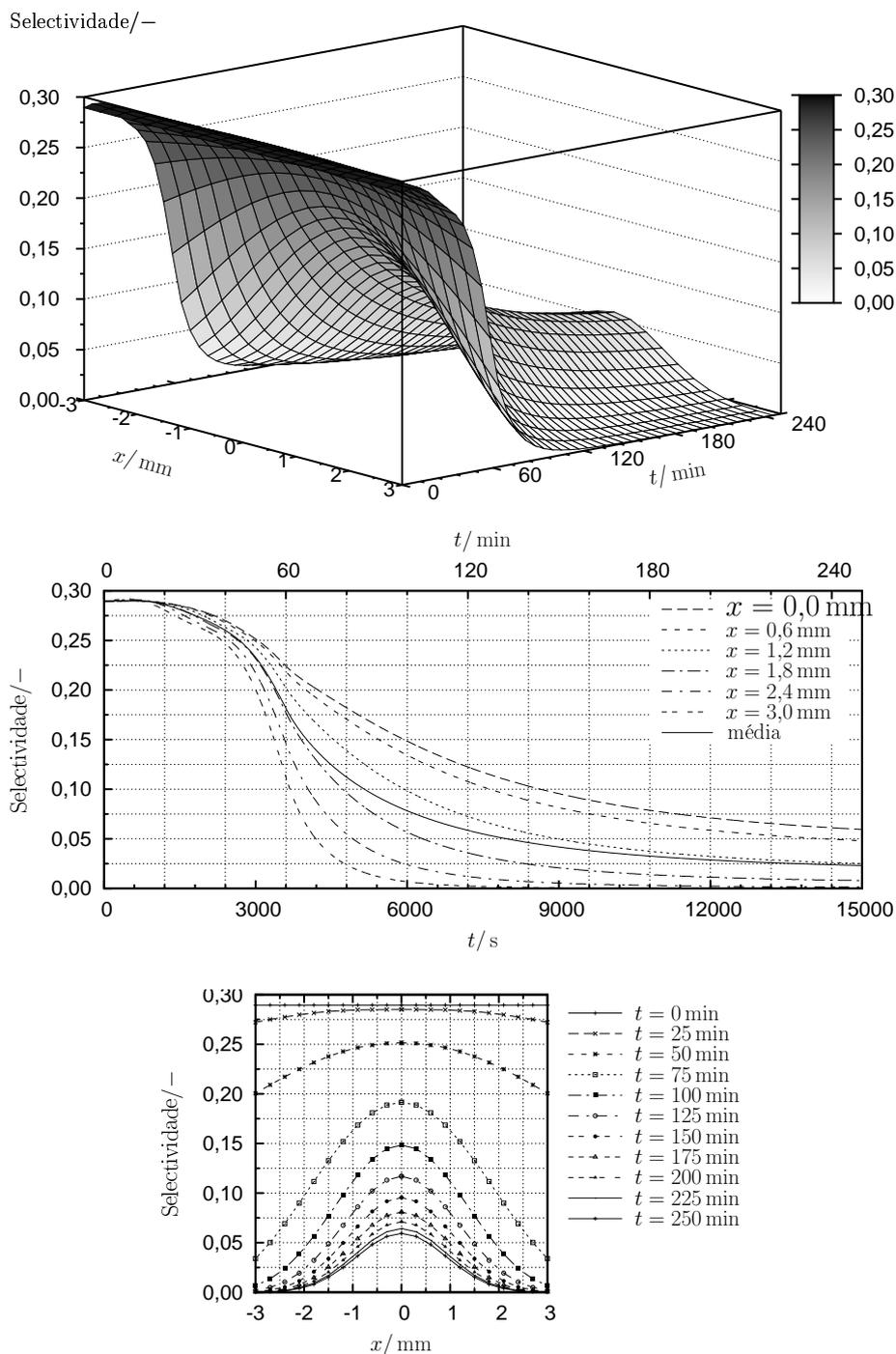
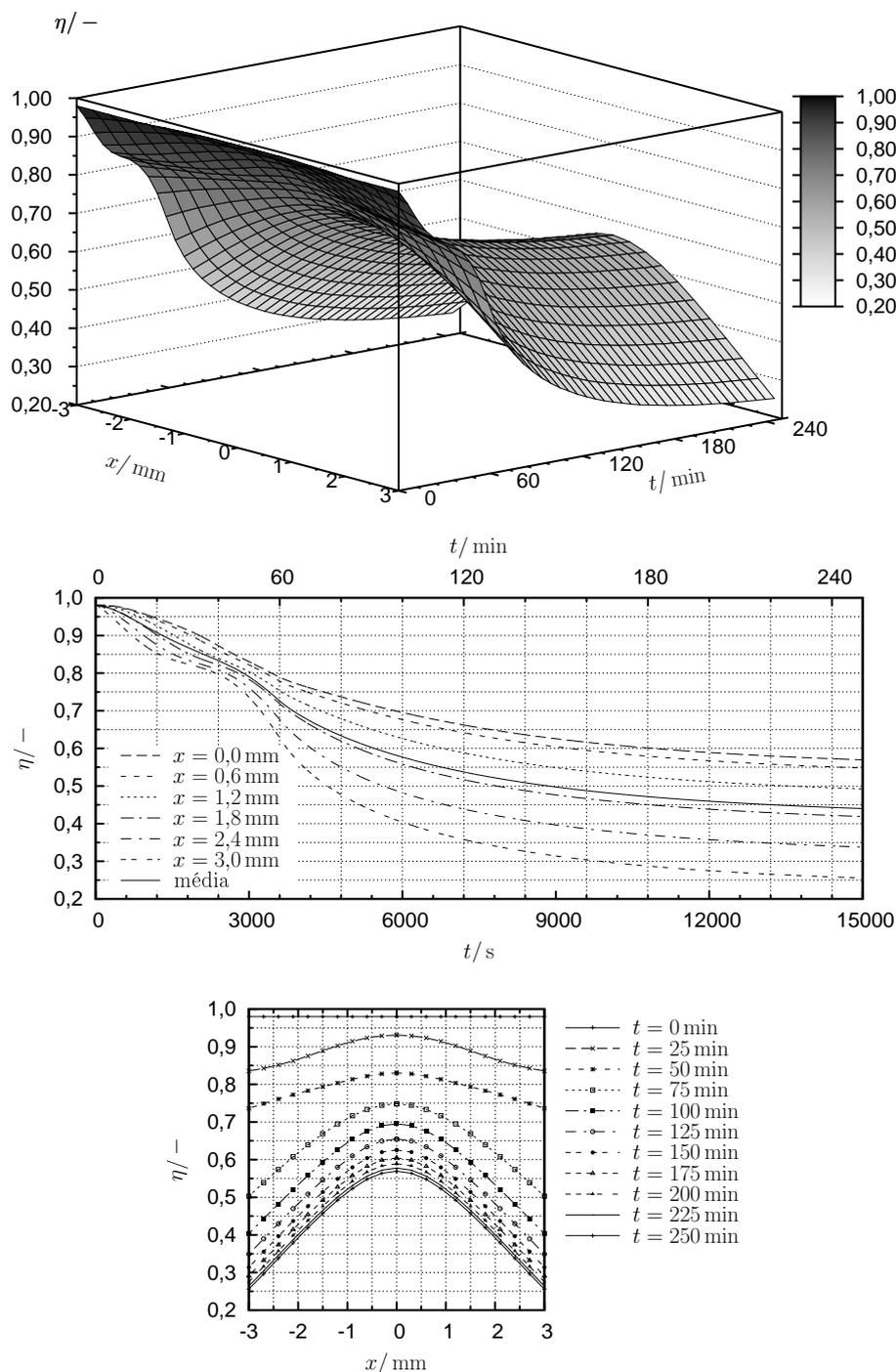


FIGURA 4.12.: *Selectividade do ataque químico na aparta ao longo do processo.*

inferior. Mantendo-se o rendimento médio, quanto maior for a homogeneidade da pasta melhor.

A Figura 4.13 mostra o rendimento do processo, na situação em estudo. Mais

FIGURA 4.13.: *Rendimento do processo.*

uma vez se pode verificar o carácter heterogéneo do cozimento, atingindo valores reduzidos junto à superfície e elevados no centro.

O valor inicial ($\eta|_{t=0}$) diferente da unidade deve-se à consideração implícita da

existência de 2% de extractáveis e/ou cinzas — a soma das fracções mássicas iniciais de lenhina, celulose e hemicelulose perfaz 98% — que são instantaneamente eliminados.

Como resultado da dissolução da matriz sólida, o licor retido e, portanto, também o livre conterão materiais orgânicos em solução. A evolução da concentração dos licores em lenhina e em hidratos de carbono apresenta-se nas Figuras 4.14 e 4.15. A lenhina a que se refere a Figura 4.14 é a lenhina total (soma das duas fracções consideradas pelo modelo cinético). De forma análoga, os hidratos de carbono cuja concentração se mostra na Figura 4.15 são a soma da celulose de alta reactividade, da celulose de baixa reactividade, da hemicelulose de alta reactividade e da hemicelulose de baixa reactividade. A informação parcial que permitiu construir estas duas Figuras “globais” encontra-se no Apêndice D.

Conforme as reacções ocorrem, na apara, o material orgânico dissolve-se no líquido de que estão impregnadas. Simultaneamente, desenrola-se todo um processo de transporte desses materiais do líquido intraparticular para o líquido exterior às aparas. Quanto maiores as taxas de reacção, maiores as quantidades que se dissolvem no líquido retido e, devido a uma maior diferença entre as concentrações dos dois líquidos, maiores serão também as quantidades que passam para o líquido que envolve as aparas.

Para cada um dos três principais compostos orgânicos, as fracções cuja concentração aumenta em primeiro lugar são as que atrás se designaram “de alta reactividade” — precisamente porque reagem antes que as correspondentes fracções de baixa reactividade. A este respeito é conveniente consultar a informação pormenorizada contida nas Figuras D.9, D.10, D.11, D.12, D.13 e D.14. Após aquele aumento, a concentração dos componentes de alta reactividade sensivelmente mantém-se, o que indica que findaram e, portanto, terminou a reacção que os dissolve, tendo-se atingido igualdade de concentrações entre as duas fases líquidas (retida e livre). São estes componentes os principais (quase exclusivos) responsáveis pela reacção química ocorrida no período chamado por alguns autores de “inicial”.

Por seu lado, os componentes de baixa reactividade reagem apenas sob condições mais agressivas de operação (nomeadamente a temperaturas mais elevadas), pelo que a sua presença no líquido livre começa a sentir-se com um certo “atraso” relativamente às espécies de alta reactividade.

Todas as espécies químicas em solução (tanto inorgânicas como orgânicas) ficam subjugadas a mecanismos de transporte (difusão e convecção) através da apara e, igualmente, entre esta e o licor livre. É interessante referir que estes dois fenómenos

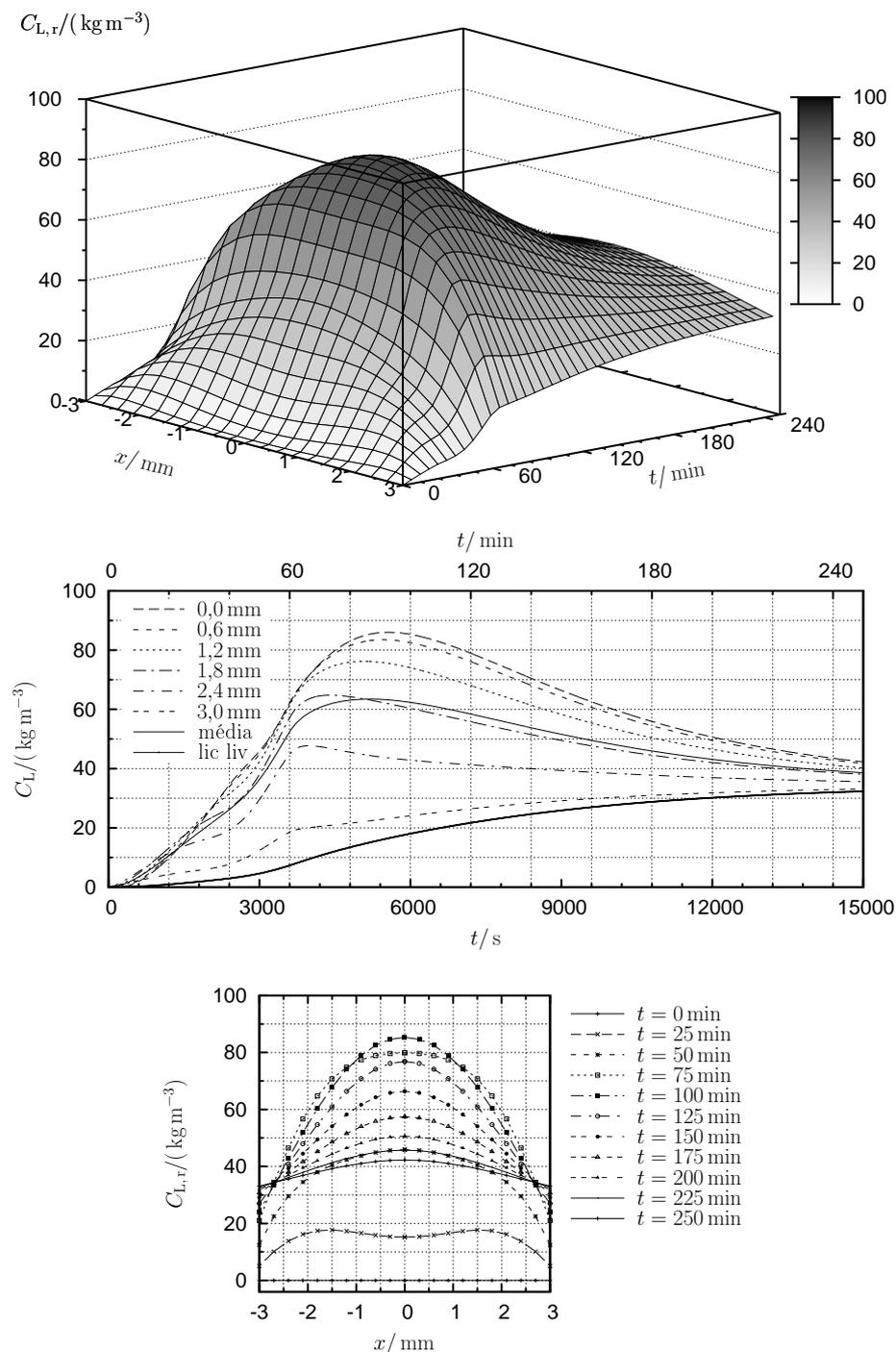


FIGURA 4.14.: Evolução das concentrações dos materiais orgânicos lenhina (de alta e baixa reactividades) no licor livre. No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de lenhina no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

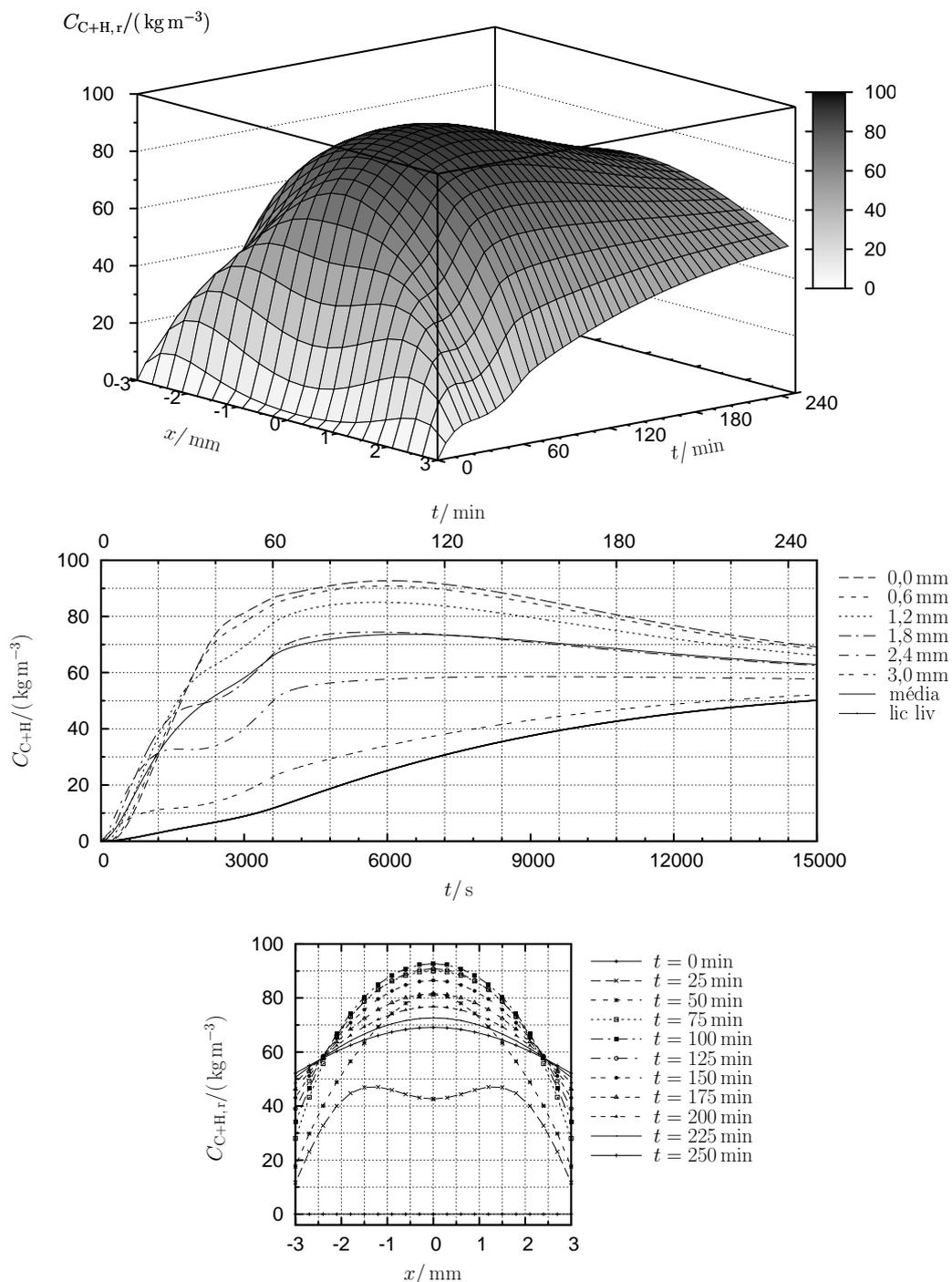


FIGURA 4.15.: Evolução das concentrações dos materiais orgânicos celulose e hemicelulose (de alta e baixa reactividades) no licor livre. No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de hidratos de carbono dissolvidos no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

nem sempre têm uma acção concordante. O transporte de uma determinada espécie por difusão pode ocorrer em qualquer dos dois sentidos. Dependendo do gradiente de concentração dessa espécie através da apara, até pode ocorrer em determinado sentido numa parte e em sentido inverso na parte restante da apara. Esta situação acontece quando o perfil de concentração através da apara apresenta um extremo (máximo ou mínimo) algures entre o centro e a superfície da apara. Entre outros exemplos, é o que acontece com a lenhina de alta reactividade aos 25 min (ver Figura D.9) ou com a lenhina de baixa reactividade aos 50 min (ver Figura D.10). Convém, agora, salientar — que pode ocorrer num e/ou noutro sentido — aumenta *sempre* a concentração local dos pontos receptores da massa transferida.

Já o transporte de massa por convecção ocorre sempre no sentido do licor livre para a apara e, no interior desta, da periferia para o centro. Mas repare-se que afirmar que a convecção é responsável pelo transporte de massa da periferia para o centro da apara *não* equivale a dizer que a convecção tem sempre o efeito de aumentar a concentração ao avançar-se da periferia para o centro da apara. De facto, depende do perfil de concentração da espécie. No que respeita a um dos exemplos usados acima (lenhina dissolvida de alta reactividade, $t \approx 50$ min) pode afirmar-se que

- a convecção ocorre, ao longo de toda a espessura, no sentido da periferia para o centro da apara;
- entre $x = 3$ mm e $x = 2$ mm, o fenómeno convectivo é responsável pela chegada de uma solução mais diluída que a local, o que contribui para a diminuição desta;
- entre $x = 2$ mm e $x = 0$, a convecção é responsável pela chegada de uma solução mais concentrada que a local, o que induz um aumento da concentração desta.

Resumindo, o mecanismo da difusão leva ao transporte de massa num ou em ambos os sentidos, tendo sempre o efeito de diminuir as concentrações locais mais altas e aumentar as mais baixas. Por seu lado, o mecanismo da convecção movimenta a massa num sentido único (da periferia para o centro da apara), mas o seu efeito na concentração pode ser de aumento e/ou diminuição consoante o perfil instantâneo de concentração.

A porosidade das aparas varia significativamente durante o cozimento, como ilustra a Figura 4.16, onde é ainda possível ver que a evolução daquela é diferente de ponto para ponto ao longo da espessura da apara, uma vez que é o resultado das taxas de reacção locais. Como já se discutiu acima, três dos seis compostos orgâ-

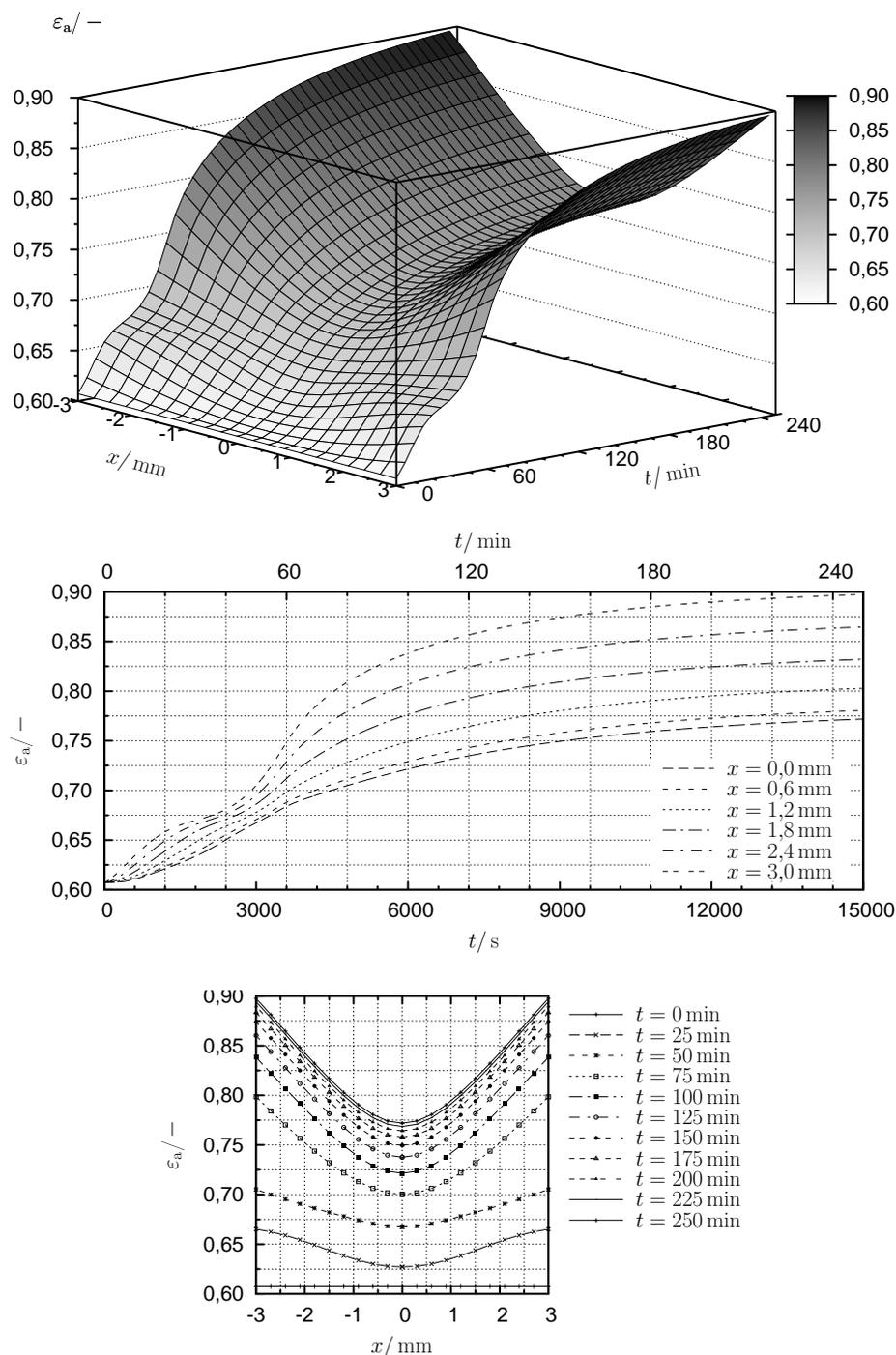


FIGURA 4.16.: Evolução da porosidade intraparticular ao longo do cozimento.

nicos que constituem a matriz sólida são muito reactivos. A sua rápida dissolução explica o rápido aumento de porosidade verificado na zona superficial da apara no início da operação, apesar da temperatura ser ainda relativamente baixa. Após este

período inicial, as alterações de porosidade são atribuíveis quase exclusivamente à dissolução dos três componentes orgânicos menos reactivos, cujo comportamento é fortemente influenciado pelo progressivo aumento de temperatura. Após a primeira hora, a derivada da porosidade relativamente ao tempo começa a diminuir, devido ao progressivo abaixamento das fracções de componentes sólidos e das concentrações de reagentes inorgânicos — embora a temperatura se mantenha no valor máximo.

Em resultado da evolução da porosidade realçada na Figura 4.16, as partículas de madeira sugam líquido livre para preencher o volume de matriz sólida entretanto dissolvida, originando um fluxo de líquido da sua superfície para o seu centro. Os valores absolutos dos perfis de velocidade associados a esse fluxo mostram-se na Figura 4.17.

O máximo absoluto do módulo da velocidade ocorre na altura em que a temperatura atinge o patamar da “temperatura de cozimento” (ver Figura 4.7). A partir de então — e embora a temperatura continue alta (constante) — a taxa de reacção decresce gradualmente motivada pelo forte “consumo” de reagentes e, portanto, também o módulo da velocidade diminui. Os dois “picos” (máximos locais) exibidos pelo módulo da velocidade correspondem às mais rápidas variações de porosidade causadas pela destruição química da madeira: o primeiro está associado aos componentes de alta reactividade e o segundo aos de baixa reactividade em conjunto com as elevadas temperaturas de reacção. O facto da porosidade intraparticular ser uma função monótona crescente no tempo reforça o primeiro pico em detrimento do segundo (ver Equação (4.36)), uma vez que a uma menor porosidade está associada uma área intersticial disponível para a passagem do fluido também menor.

Pode, ainda, ver-se que o módulo da velocidade, para um determinado tempo, decresce sempre da superfície externa para o centro da apara. Este facto revela que o acréscimo da área intersticial (maior nas zonas mais exteriores da partícula) desempenha um papel menos significativo na velocidade do que as alterações instantâneas de porosidade cumulativas entre o centro da apara e o ponto em consideração.

Finalmente, a Figura 4.17 retrata perfis espaciais de velocidade que *não* apresentam uma derivada espacial nula no centro da apara (isto é, em $x = 0$), o que, à primeira vista, poderia parecer surpreendente ou até erróneo em face das características do problema em estudo. De facto, a derivada espacial de cada um dos componentes orgânicos no centro da partícula é zero (ver Equação (4.45)). Então, pela Equação (4.21), também a derivada espacial do rendimento será nula no centro da apara. Portanto, e atendendo à Equação (4.20), a derivada espacial da porosidade intraparticular no centro da apara é sempre zero ao longo do cozimento — como a

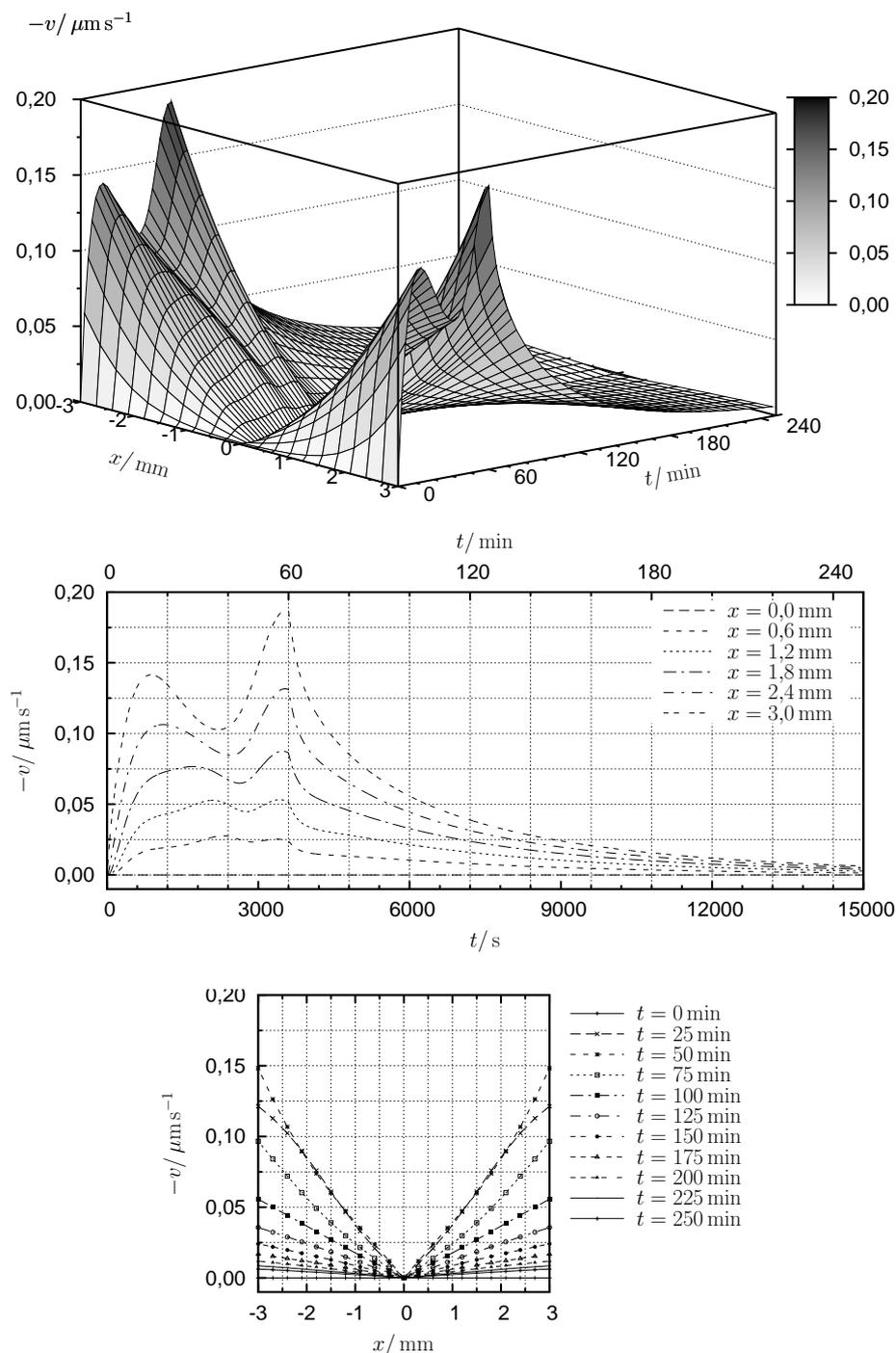


FIGURA 4.17.: Simétrica da velocidade intersticial nas aparas.

No gráfico tridimensional a frequência de amostragem para desenhar a malha é propo-
sitadamente maior durante (aproximadamente) a primeira hora por forma a dar uma
ideia mais correcta da superfície.

Figura 4.16 corrobora. Ora, atendendo à Equação (4.36), pode escrever-se que

$$\frac{\partial v_k}{\partial x} \Big|_{x=0} = - \frac{\frac{\partial \varepsilon_{a,k}}{\partial t} \Big|_{x=0} \varepsilon_{a,k} \Big|_{x=0} - \frac{\partial \varepsilon_{a,k}}{\partial x} \Big|_{x=0} \int_0^x \frac{\partial \varepsilon_{a,k}}{\partial t} d\chi}{\varepsilon_{a,k}^2 \Big|_{x=0}}, \quad (4.115)$$

o que, com base nas considerações acima, se simplifica em

$$\frac{\partial v_k}{\partial x} \Big|_{x=0} = - \frac{1}{\underbrace{\varepsilon_{a,k} \Big|_{x=0}}_{\neq 0}} \underbrace{\frac{\partial \varepsilon_{a,k}}{\partial t} \Big|_{x=0}}_{\neq 0, \text{ se reacção}}. \quad (4.116)$$

O inverso da porosidade no centro de uma qualquer apara de tamanho k , $1/\varepsilon_{a,k} \Big|_{x=0}$, é sempre, por razões óbvias, diferente de zero durante o cozimento. Quanto à derivada temporal da porosidade de uma apara genérica k , avaliada no seu centro, é diferente de zero desde que aí esteja a ocorrer reacção química desgastante da matriz sólida (ver Equação (4.22)). Prova-se assim que a derivada espacial da velocidade no centro da apara, em qualquer instante, *não* é, efectivamente, nula.

É interessante estabelecer uma comparação entre o fluxo convectivo associado a esta velocidade intraparticular e o fluxo total (difusivo e convectivo). Para a espécie OH^- (que é o reagente mais importante a ser transferido para a apara), a razão entre os fluxos convectivo e total médios é, neste exemplo, de aproximadamente 0,0865. Este valor reforça a ideia de que a convecção (representando cerca de 8,65%) do transporte total deve ser tida em consideração. Contudo, e uma vez mais, se salienta que os resultados apresentados aqui são meramente ilustrativos, de todo não pretendendo ser quantitativamente precisos.

4.3.2. Modelo puramente difusional vs. modelo convectivo

A fim de evidenciar o efeito da convecção intraparticular causada por alterações da porosidade da apara, ensaiou-se uma simulação onde esta propriedade morfológica foi deliberadamente mantida constante. Uma tal medida força a velocidade intraparticular a permanecer nula ao longo de todo o processo e, portanto, oblitera o termo convectivo nas equações do modelo ao mesmo tempo que mantém todas as suas outras características. Nesta situação particular, as equações do modelo resultante são exactamente as usadas por Gustafson *et al.* (1983) exceptuando o modelo cinético.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 representam-se, em simultâneo, as respostas de ambos os modelos no que diz respeito às grandezas que permitem inferir da sua capacidade de

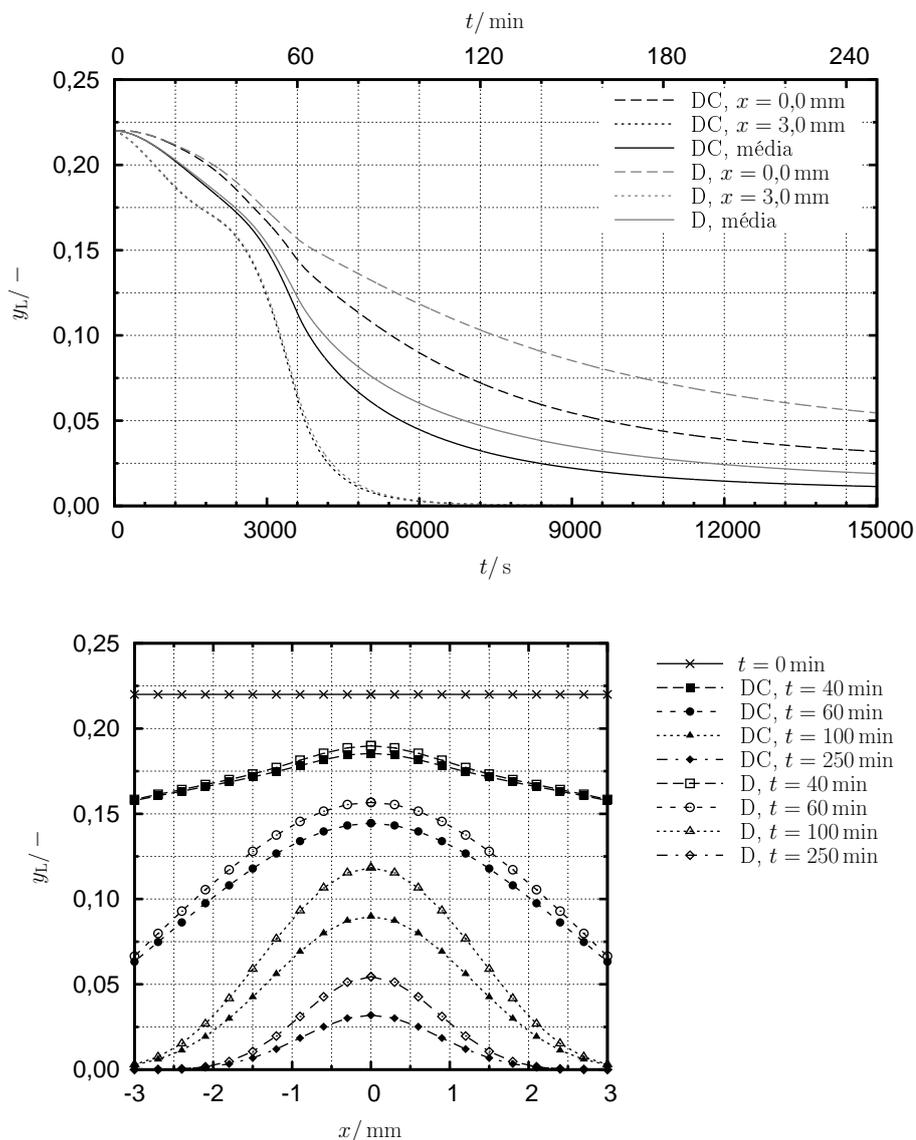


FIGURA 4.18.: Previsão da fracção mássica de lenhina pelos modelos difusional-convectivo (DC) e puramente difusional (D).

previsão da (propícia) deslenhificação e do (prejudicial) desgaste dos hidratos de carbono, ou seja, as fracções mássicas de lenhina e de hidratos de carbono remanescentes na fase sólida.

A Figura 4.18 mostra os perfis de lenhina obtidos nos dois casos. Embora ambos os modelos prevejam perfis similares da fracção mássica de lenhina na superfície da apara, há a assinalar uma diferença substancial entre as correspondentes previsões no centro da apara. Em termos de valores espaciais médios, esta diferença, apesar

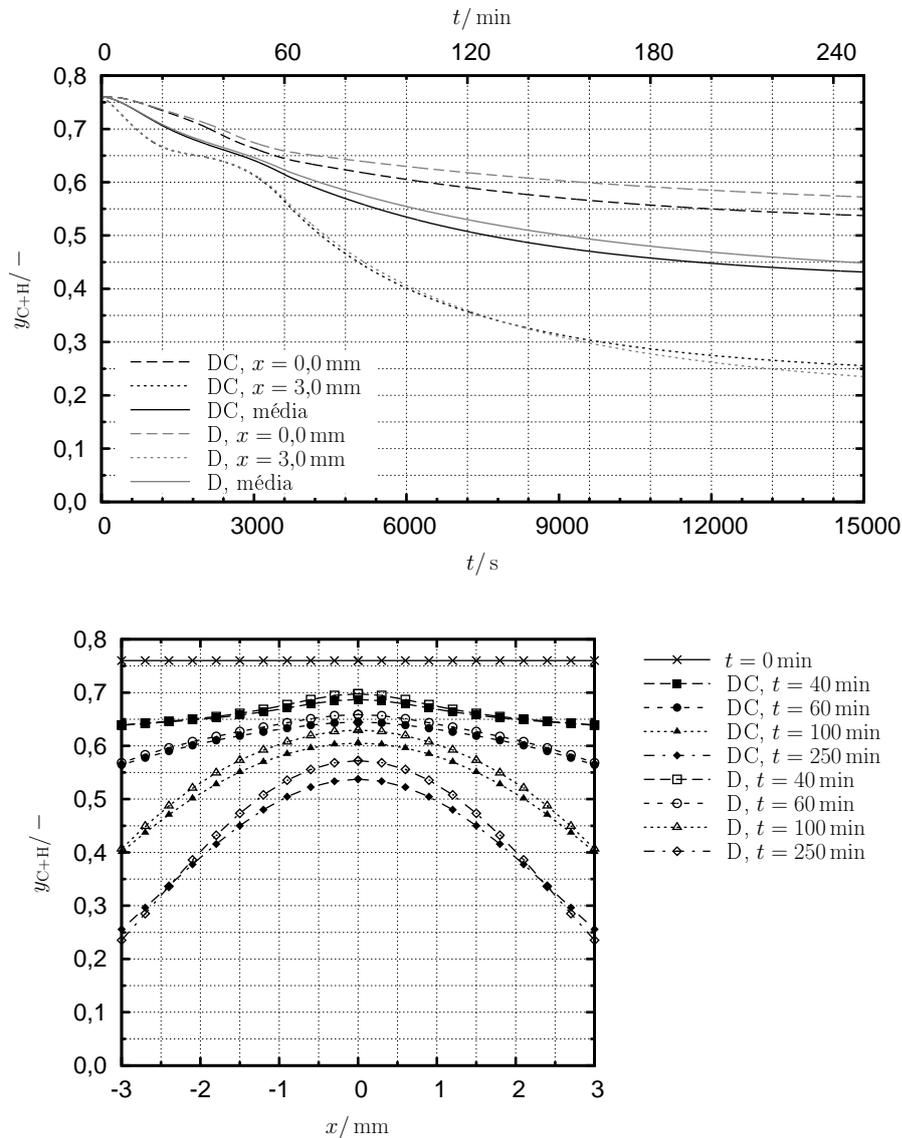


FIGURA 4.19.: Previsão da fracção mássica de hidratos de carbono pelos modelos difusional-convectivo (DC) e puramente difusional (D).

de atenuada, é muito clara. Relativamente ao modelo aqui proposto, o modelo que não considera a convecção intraparticolar sobrestima a fracção espacial média de lenhina na matriz sólida e, acima de tudo, sobrestima a não-uniformidade da pasta (prevendo um menor valor inferior e um maior valor superior, isto é, prevendo que a composição local da pasta em lenhina varia numa banda mais larga).

A discrepância entre os valores médios previstos separadamente pelos dois modelos começa a fazer-se sentir para $t \approx 50$ min, é máxima entre $t \approx 100$ – 150 min e decresce

levemente para o fim da operação. Ora esta diferença é notavelmente coincidente com a verificada entre os resultados do modelo puramente difusional de [Gustafson *et al.* \(1983\)](#) e os dados experimentais usados na sua validação. Este facto augura um forte potencial preditivo para o modelo com convecção intraparticular, a despeito do já mencionado carácter qualitativo dos resultados aqui apresentados e das suas pretensões meramente ilustrativas. Resultados quantitativos requereriam uma escolha conveniente de parâmetros, nomeadamente dos coeficientes de transferência — agora funções exclusivas da porosidade.

Podem observar-se na Figura 4.19 os perfis da fracção mássica de hidratos de carbono na matriz sólida previstos independentemente pelos dois modelos. De novo, o modelo que tem em conta a convecção intraparticular prevê menor heterogeneidade do que aquele que ignora o fenómeno convectivo. A considerável disparidade entre os valores médios apontados pelos dois modelos (Figura 4.19) mais uma vez sugere que a correcção da incapacidade do modelo unidimensional de placas planas ([Gustafson *et al.* em 1983](#)) reproduzir os dados experimentais reside na contabilização das importantes alterações da porosidade da apara e do conseqüente mecanismo de convecção intraparticular.

Finalmente, a Figura 4.20 revela as dissemelhanças entre as previsões dos dois modelos em análise relativamente ao rendimento do processo de cozimento. Os perfis exibidos corroboram o facto do modelo puramente difusional sobrestimar a não-uniformidade da pasta comparativamente ao modelo aqui proposto e que tem em conta tanto a difusão como a convecção intraparticulares. Como é natural, a diferença registada torna-se especialmente evidente na fase final do processo, ou seja, no produto “acabado” (do ponto de vista do digestor) — o que lhe confere ainda mais importância.

A inclusão da convecção induzida pelo aumento da porosidade da apara permite uma descrição do processo mais realista e potencialmente mais exacta. Esta ferramenta reveste-se, sob um ponto de vista industrial, de grande importância pelo facto de poder ser usada com o intuito de aumentar a produção e a qualidade da pasta produzida, contribuindo para o controlo efectivo da adversa não-uniformidade.

Pese embora a natureza preliminar dos valores usados para os coeficientes de difusão (agora simples funções da porosidade intraparticular), o novo modelo exhibe uma promissora capacidade de ultrapassar erros de previsão significativos associados a trabalhos prévios onde a difusão é o único mecanismo contabilizado.

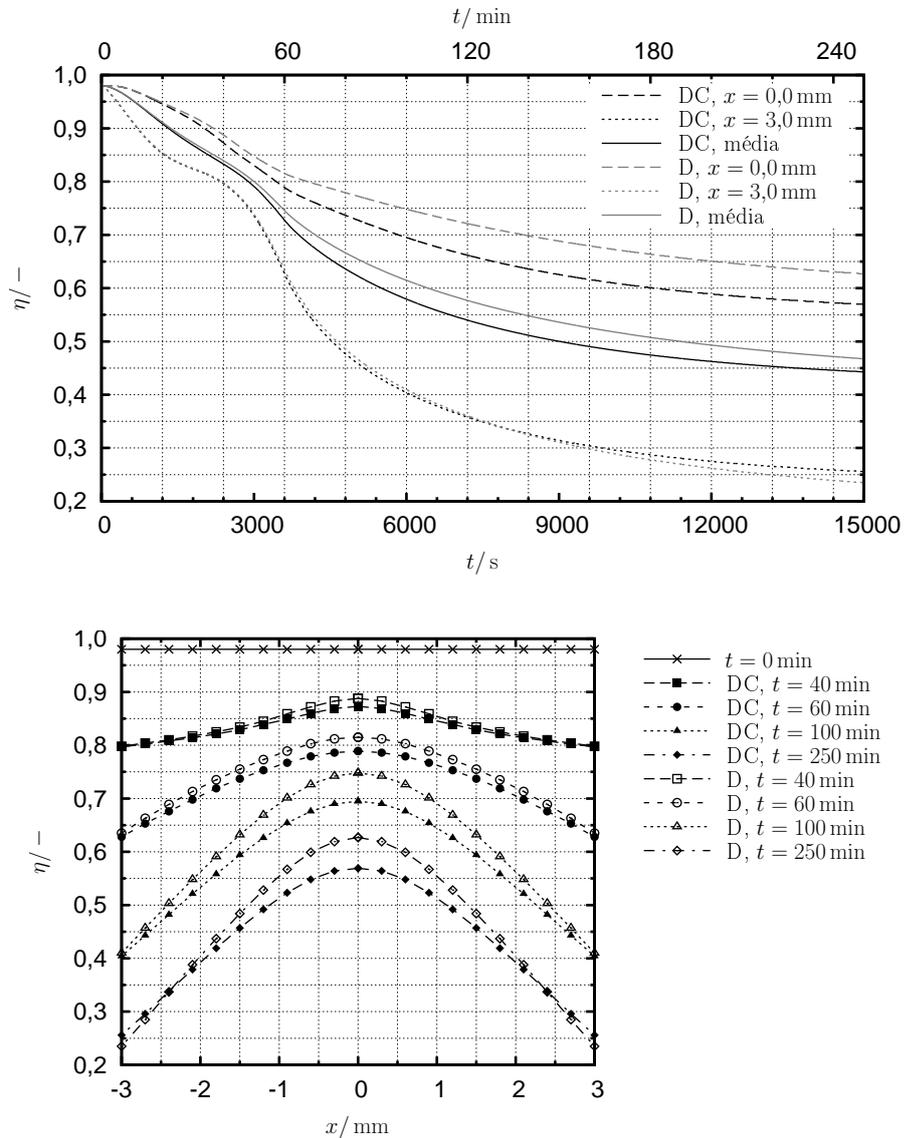


FIGURA 4.20.: Previsão do rendimento pelos modelos difusional-convectivo (DC) e puramente difusional (D).

4.3.3. Distribuição de tamanhos

Na realidade fabril, as aparas que vão sofrer cozimento não têm todas as mesmas dimensões. Por mais sofisticado que seja o processo de corte e mesmo após a crivagem, às aparas industriais está sempre associada uma determinada distribuição de tamanhos.

Recorrendo à capacidade do modelo poder incorporar simultaneamente aparas de diferentes tamanhos, estudam-se, agora, os efeitos que uma distribuição de tamanhos

pode ter na resposta do sistema em termos de homogeneidade da pasta produzida.

Para tal suponha-se que o digestor é carregado com aparas cuja espessura segue uma distribuição normal de média igual ao valor médio da gama industrial (ver página 10), isto é, $\bar{L} = 4,5$ mm. Divida-se o conjunto total de aparas em três subconjuntos, de acordo com:

- as aparas com tamanho inferior a $\bar{L} - \sigma$, isto é, aproximadamente 16% da massa total e atribua-se-lhes a espessura mínima da gama industrial, isto é, $L_1 = 3$ mm;
- as aparas de espessura compreendida entre $\bar{L} - \sigma$ e $\bar{L} + \sigma$, ou seja, cerca de 68% da massa total de aparas e associe-se-lhes a espessura $L_2 = 4,5$ mm;
- as aparas restantes, ou seja, as de tamanho superior a $\bar{L} + \sigma$ (aproximadamente 16% da massa total de aparas) e admita-se que a sua espessura é o valor superior da gama industrial, isto é, $L_3 = 6$ mm.

A espessura média da totalidade de aparas com que se carrega o reactor é 4,5 mm, embora haja entre elas três espessuras diferentes ($n_{\text{tam}} = 3$). As restantes condições operatórias permanecem iguais às descritas na Secção 4.3.1. Nestas condições, surgem 470 EDO (ver Equação (4.74)).

A Figura 4.21 mostra a resposta do simulador em termos de evolução da deslenhificação no caso em que se considera que todas as aparas têm espessura igual à espessura média (isto é, 4,5 mm). Dá, ainda, indicação do quão homogénea, em termos de lenhina, é a pasta produzida através do perfil intraparticular da fracção mássica de lenhina não dissolvida no fim do cozimento (ou seja, para $t = 15\,000$ s).

Como já oportunamente referido (Secção 4.3.1), o modelo prevê alguma heterogeneidade quanto à distribuição da lenhina remanescente na pasta final, em resultado da matriz sólida estar desigualmente acessível aos reagentes inorgânicos (conforme a sua localização na apara). Porém, este motivo de heterogeneidade é francamente superado pela existência de aparas de diferentes dimensões, como elucidam os gráficos que traduzem a resposta do simulador na situação em que se considera a existência simultânea de aparas de três espessuras diferentes embora ainda com o valor médio de 4,5 mm (Figura 4.22). No fim do processo (isto é, para $t = 15\,000$ s), a gama de variação de lenhina na fase sólida é mais de cinco vezes superior na situação com aparas de três dimensões diferentes ($0,0002 < y_L < 0,0645$) do que na situação com aparas de dimensão única ($0,0003 < y_L < 0,0126$) — para uma rápida visualização representam-se estas bandas nas Figuras 4.21 e 4.22.

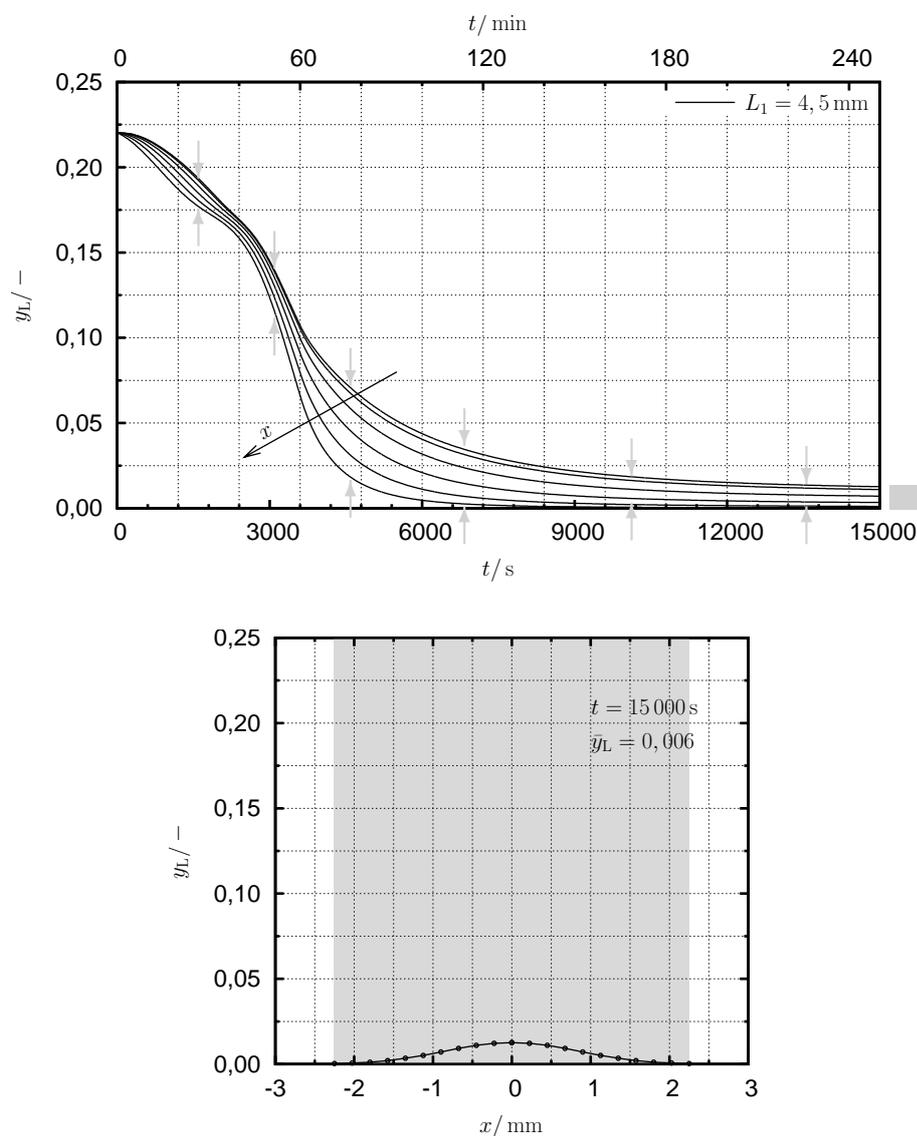


FIGURA 4.21.: Evolução e estado final de deslignificação considerando apenas a espessura média das aparas (4,5 mm). O sombreado no perfil intraparticular representa a espessura média das aparas.

Faça-se aqui um parêntese para dizer que não se pretende que o leitor siga atentamente cada linha contida nos gráficos de evolução temporal apresentados nesta secção (primeiro gráfico das Figuras 4.21, 4.21, 4.23 e 4.24). O seu objectivo é, antes, transmitir ao leitor ideia da evolução da largura da banda entre os respectivos valores mínimo e máximo.

As previsões respeitantes aos hidratos de carbono presentes na fase sólida no fim do processo corroboram a conclusão de que a existência simultânea de tamanhos de

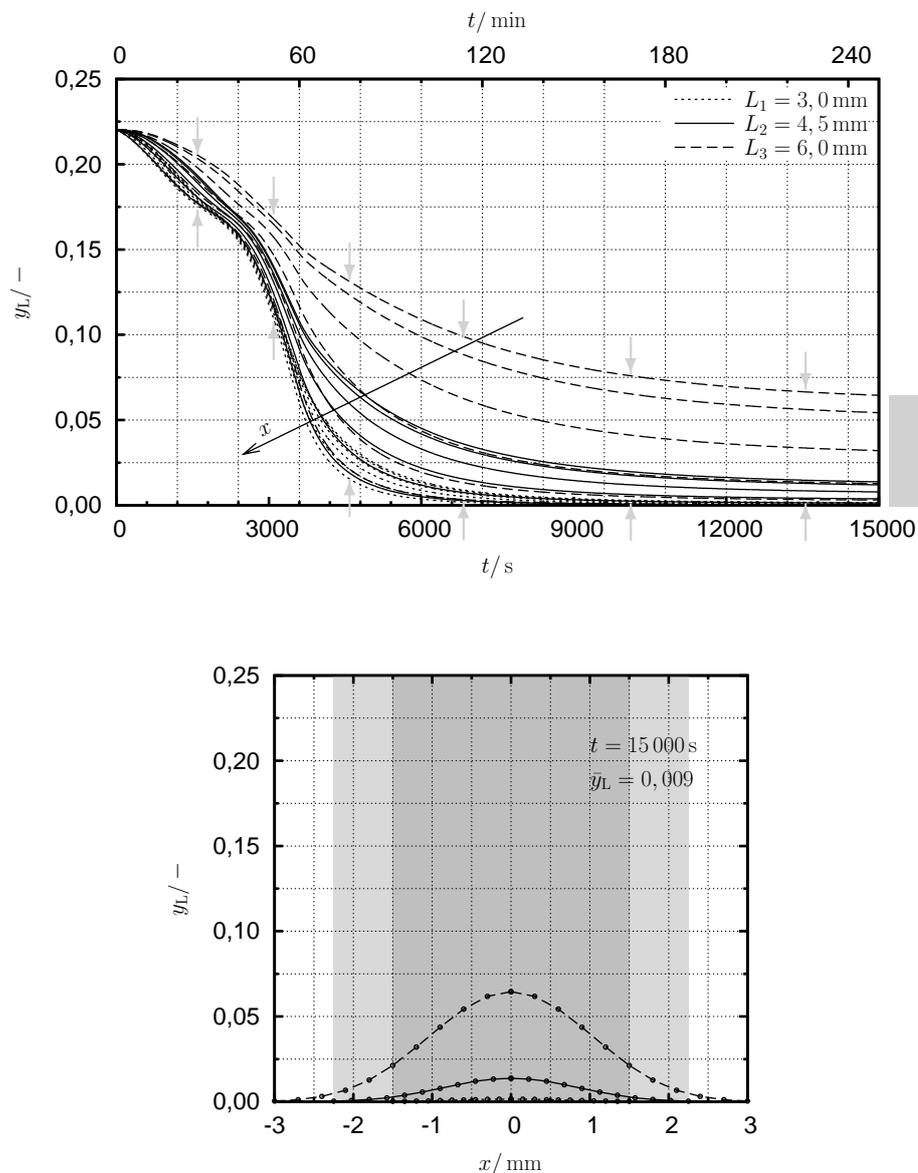


FIGURA 4.22.: Evolução e estado final de deslenhificação considerando, simultaneamente, aparas de três espessuras diferentes e cujo valor médio é também 4,5 mm. Uma das espessuras corresponde à gama varrida pelo segundo gráfico e as outras duas representam-se pelos sombreados.

apara significativamente diferentes representa a causa principal de heterogeneidade na pasta produzida.

A Figura 4.23 mostra os perfis de hidratos de carbono remanescentes na fase sólida, considerando-se apenas o tamanho médio da apara. É evidente a heterogeneidade na forma como o processo decorreu, com uma muito maior preservação das fibras no

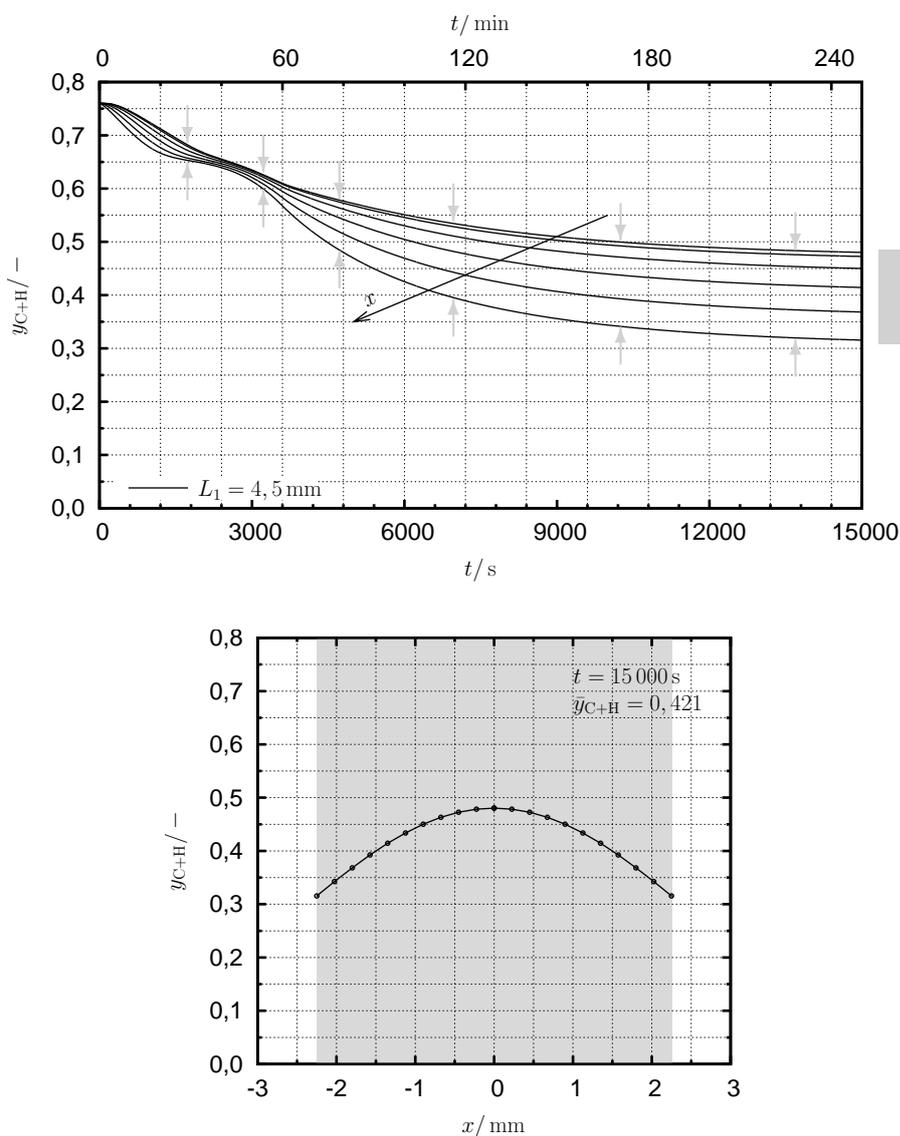


FIGURA 4.23.: Evolução e estado final de degradação dos hidratos de carbono considerando apenas a espessura média das aparas (4,5 mm). O sombreado no perfil intraparticular representa a espessura média das aparas.

“coração” das aparas do que nas suas partes superficiais. De facto, a fracção mássica de hidratos de carbono na fase sólida varia, no fim do processo, entre 0,3155 e 0,4803 (ver representação gráfica desta banda na Figura 4.23).

Estes resultados podem agora confrontar-se com os obtidos na situação em que se consideram aparas de três tamanhos distintos (Figura 4.24). No fim do cozimento, a fracção mássica em base absolutamente seca de hidratos de carbono está compreendida entre 0,300 (à superfície das aparas mais finas) e 0,583 (na parte central das

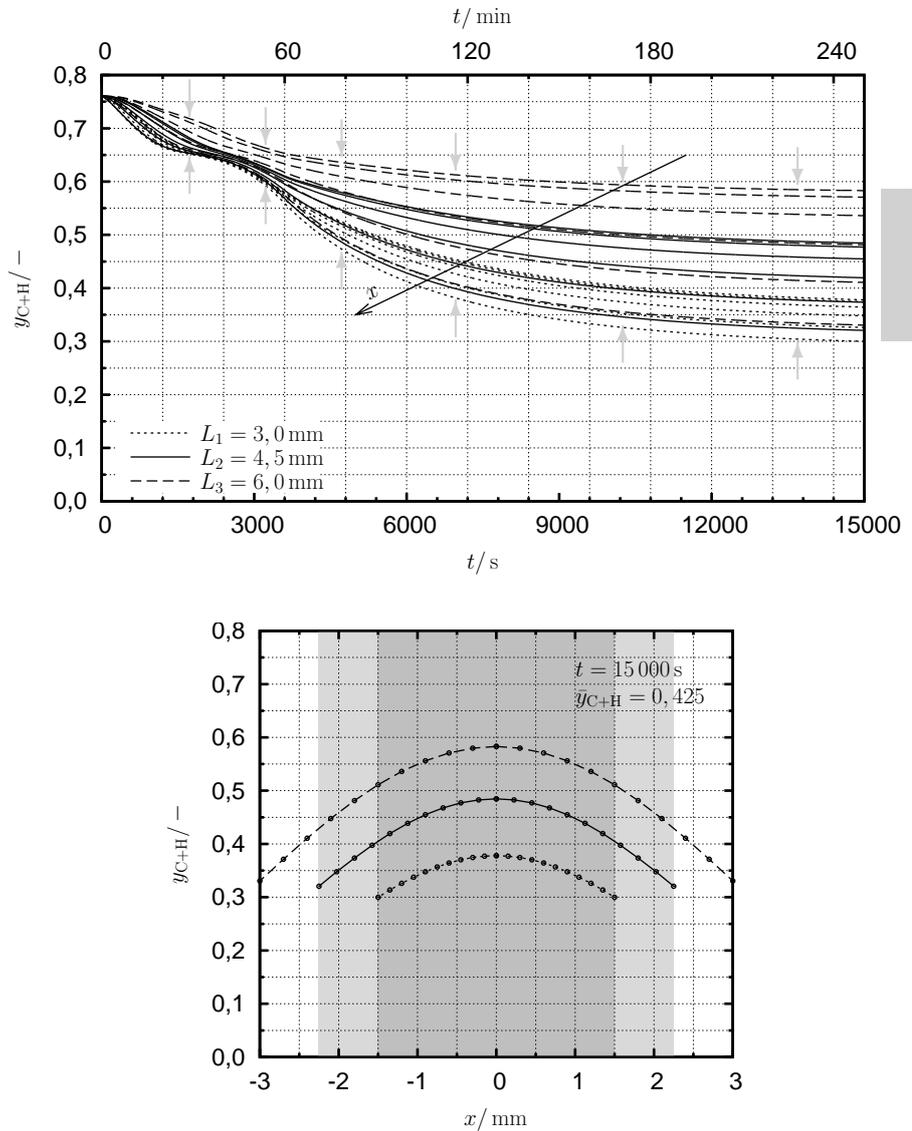


FIGURA 4.24.: Evolução e estado final da degradação dos hidratos de carbono considerando, simultaneamente, aparas de três espessuras diferentes e cujo valor médio é também 4,5 mm. Uma das espessuras corresponde à gama varrida pelo segundo gráfico e as outras duas representam-se pelos sombreados.

aparas mais espessas), como se destaca visualmente na Figura 4.24. Repare-se que quanto mais finas são as aparas, mais atacada é a sua superfície exterior. Apesar de contactarem com o líquido livre através de um filme de características semelhantes para todos os tamanhos, nas aparas mais finas o material inorgânico que aí chega através do filme não é posteriormente tão deslocalizado como nas aparas mais espessas uma vez que o espaço para o fazer é bastante mais reduzido nas primeiras. A

concentração de material inorgânico permanece mais alta, com conseqüente maior ataque químico. Por outro lado, uma maior concentração de materiais inorgânicos à superfície da partícula reduz o transporte daqueles do líquido livre para a apara, diminuindo-lhes a concentração à superfície. Porém, este efeito parece ser superado pelo facto do espaço disponível na apara ser menor nas aparas mais finas, resultando num ataque químico mais efectivo à superfície das aparas finas que à superfície das aparas espessas.

Às aparas de espessura 4,5 mm correspondem, em ambas as situações, perfis semelhantes, com ligeiras diferenças na segunda metade do processo. Apesar da espessura em causa ser a mesma, as concentrações de materiais inorgânicos no licor livre não são coincidentes nas duas situações (pois dependem da rapidez dos fenómenos de transporte — sensível, por sua vez, às concentrações superficiais).

O valor médio do componente genérico i (com i a representar a lenhina ou os hidratos de carbono) ainda presente na fase sólida indicado nos gráficos representativos das aparas no fim do cozimento (Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24) calcula-se admitindo que cada “fatia” de apara tem uma composição igual à média aritmética das composições calculadas nas respectivas faces. Com os valores individuais resultantes calcula-se a sua média ponderada pela massa final de cada uma dessas “fatias” (diferente consoante o grau local de reacção química). Tenha-se presente que podem existir simultaneamente aparas de tamanhos diversos. O valor médio na pasta final depende dos perfis intraparticulares de todas as aparas.

Matematicamente,

$$\bar{y}_i = \frac{1}{2n} \frac{\sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} \left(m_{s,k}|_{t=0} \sum_{j=1}^n (y_{i,k}|_{j-1} + y_{i,k}|_j) \right)}{\sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} m_{s,k}|_{t=0}}. \quad (4.117)$$

Uma análise crítica destes valores médios e do rendimento médio encontra-se à frente (página 231), após a apresentação dos resultados em termos de rendimento.

O rendimento da pasta (isto é, para $t = 15\,000$ s) associado a cada uma das situações expõe-se nas Figuras 4.25 e 4.26.

O rendimento é uma grandeza que assume um papel especialmente importante tanto do ponto de vista industrial como científico: por um lado, relaciona-se directamente com os aspectos económicos do processo; por outro, representa o integral temporal, desde o início do processo, da reacção global (isto é, da soma das reac-

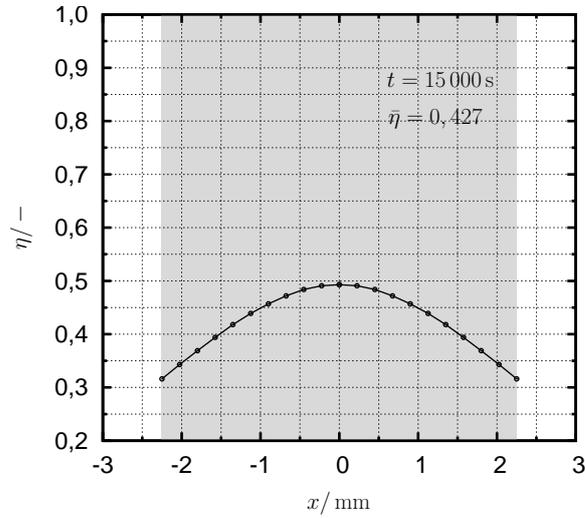


FIGURA 4.25.: Rendimento final do processo considerando apenas a espessura média das aparas (4,5 mm) — representada a sombreado.

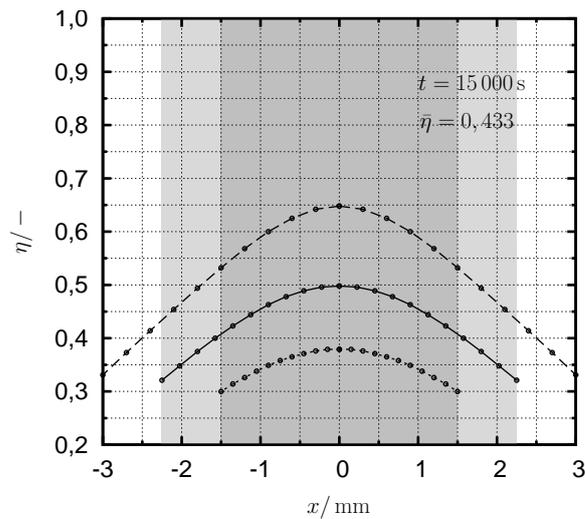


FIGURA 4.26.: Rendimento final do processo considerando, simultaneamente, aparas de três espessuras diferentes e cujo valor médio é também 4,5 mm. Uma das espessuras corresponde à gama varrida pelo segundo gráfico e as outras duas são representadas pelos sombreados.

ções parciais das várias espécies orgânicas) — ver Equações (4.21) e (4.4) —, sendo, portanto, uma indicação da extensão da reacção de dissolução da madeira.

O rendimento médio de um cozimento onde coexistam aparas de diversas espessu-

ras, $\bar{\eta}$, é dado por

$$\bar{\eta} = \frac{\sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} m_{s,k}}{\sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} m_{s,k}|_{t=0}}. \quad (4.118)$$

Admitindo que o rendimento correspondente a cada “fatia” de apara é a média aritmética dos valores na superfície dessa “fatia”, a Equação (4.118) ainda é equivalente a

$$\bar{\eta} = \frac{1}{2n} \frac{\sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} \left(m_{s,k}|_{t=0} \sum_{j=1}^n (\eta|_{j-1} + \eta|_j) \right)}{\sum_{k=1}^{n_{\text{tam}}} m_{s,k}|_{t=0}}. \quad (4.119)$$

A Equação (4.119) permite calcular os valores médios do rendimento final para as duas situações em estudo — indicados nas Figuras 4.25 e 4.26. A diferença entre os dois valores médios (cerca de 0,005, ou seja, 0,5%) é relativamente insignificante — indicando que não se justificaria recorrer a uma distribuição de tamanhos de apara que acarreta custos acrescidos na resolução do modelo. Indicação semelhante parece tirar-se comparando os valores médios de lenhina e de hidratos de carbono em cada uma das situações descritas (isto é, considerando uma espessura média supostamente comum a todas as aparas presentes ou tendo em consideração uma distribuição de espessuras de aparas). Porém, as Figuras 4.22, 4.24 e 4.26 — correspondentes à situação em que as aparas presentes foram entendidas através de uma distribuição de tamanhos — revelam uma heterogeneidade na pasta que o pressuposto de considerar todas as aparas igualmente espessas (ver Figura 4.25) não permite prever. É este o significativo valor acrescentado do modelo proposto.

Naturalmente, a própria espessura das aparas é, *per si*, razão de heterogeneidade nas características da pasta produzida. O motivo mais significativo é, contudo, a coexistência de aparas de várias espessuras num determinado cozimento.

Estas mesmas conclusões são evidenciadas ainda mais claramente traçando histogramas correspondentes às distribuições de lenhina e de hidratos de carbono na pasta final para ambas as situações estudadas (Figuras 4.27 e 4.28).

No caso em que se considera uma espessura única, a pasta é mais homogénea em termos de distribuição de lenhina (primeiro gráfico da Figura 4.27) do que quando se consideram simultaneamente aparas de três espessuras distintas (primeiro gráfico da Figura 4.28). Em ambos os casos, a maior parte da pasta produzida tem fracção mássica inferior a 0,01. A quantidade de pasta nestas condições é prevista de forma

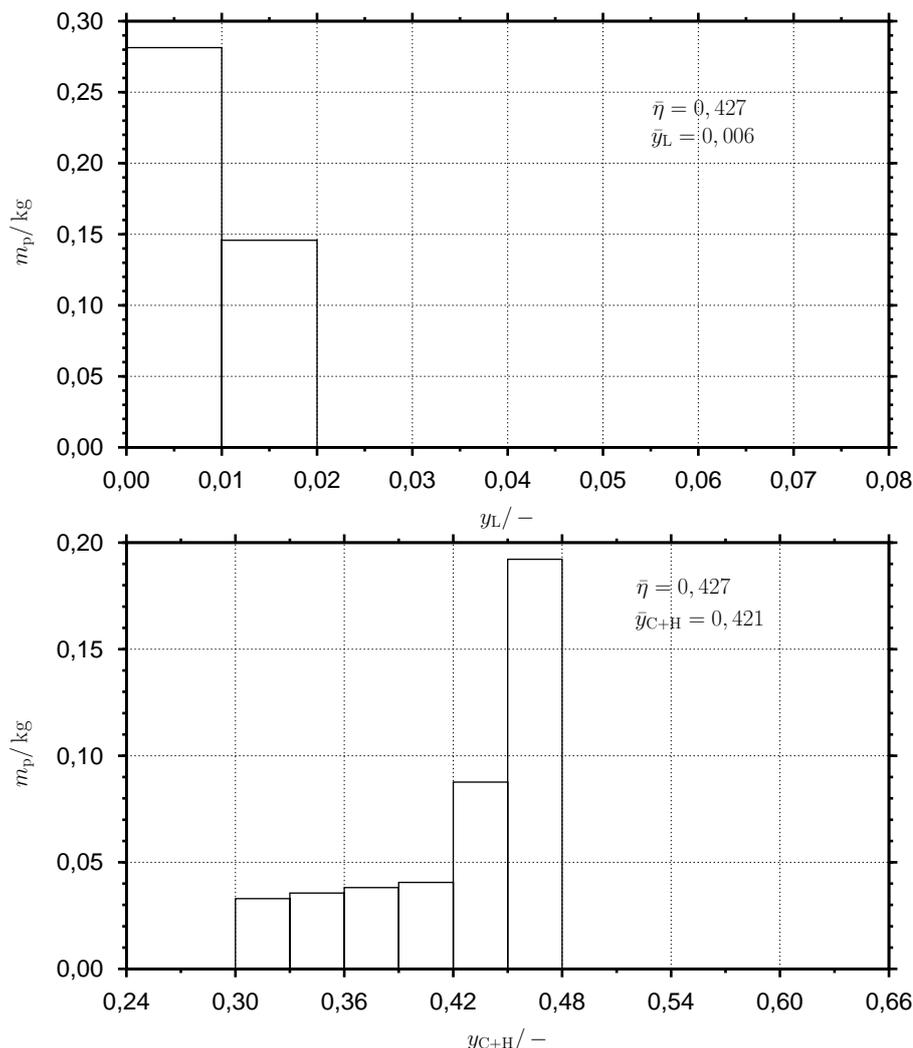


FIGURA 4.27.: Distribuições da fracção mássica de lenhina e da fracção mássica de hidratos de carbono na pasta, considerando que todas as aparas têm espessura igual ao valor médio.

sensivelmente igual pelos dois modelos. Contudo, considerando apenas a espessura média das aparas, prevê-se que a pasta restante tenha uma fracção mássica compreendida entre 0,01 e 0,02 enquanto que, considerando uma distribuição de tamanhos, a previsão é de que haja pasta com fracção mássica de lenhina até valores compreendidos entre 0,06 e 0,07 — e que se traduzirá já no aparecimento de “incozidos”. A distribuição apresentada na Figura 4.28 é mais larga, evidenciando a maior heterogeneidade prevista quando se considera uma distribuição de tamanhos para as aparas processadas.

Analisando os segundos gráficos das Figuras 4.27 e 4.28, respeitantes aos hidratos

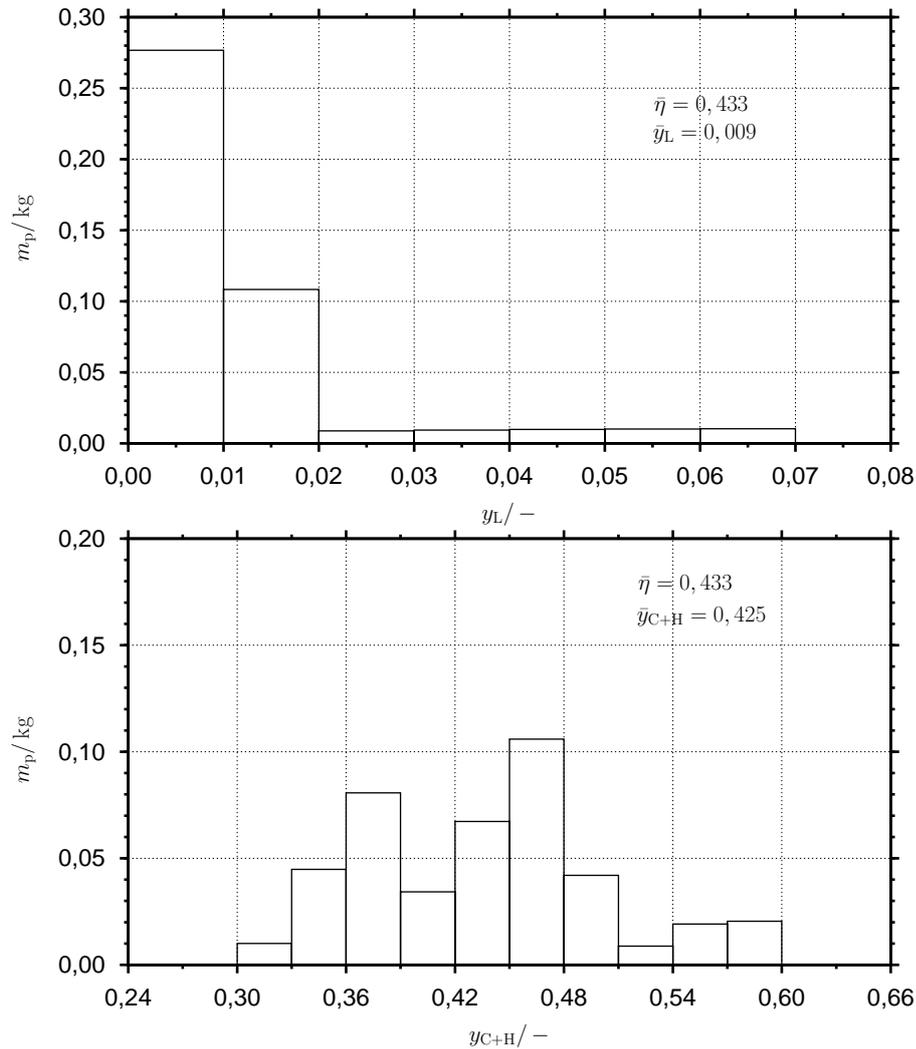


FIGURA 4.28.: Distribuições da fracção mássica de lenhina e da fracção mássica de hidratos de carbono na pasta, considerando uma distribuição de espessuras nas aparas processadas.

de carbono, novamente se constata que o modelo que considera apenas a espessura média das aparas prevê uma distribuição significativamente mais apertada que o outro modelo. As maiores diferenças não residem nos valores médios sugeridos pelos dois modelos: rendimentos médios de 0,427 e de 0,433 e fracções mássicas de hidratos de carbono médias de 0,427 e de 0,425. A discrepância marcante está antes nas previsões do quão homogénea/heterogénea é a pasta produzida — principal tarefa de um modelo intraparticular.

Este estudo sugere que ao simular-se o processo com uma única espessura média

está-se potencialmente a subestimar a heterogeneidade da pasta. Uma vez que a grande contribuição de um modelo intraparticular no cozimento da madeira consiste precisamente na sua suposta capacidade de prever a heterogeneidade da pasta, os resultados deste estudo põem em causa o recurso a um modelo intraparticular que considere apenas a espessura média da população de aparas.

4.4. Possibilidade de aplicação desta metodologia a outros sistemas

A Indústria de Processos Químicos está recheada de operações onde podem encontrar-se reacções gás-sólido, como referem [Abba e Hastaoglu \(1997\)](#): metalurgia extractiva; combustão de combustíveis sólidos; produção de energia; controlo ambiental; refinação de petróleo; produção de compostos químicos; fabrico e regeneração de catalisadores.

Por um lado, as reacções gás-sólido não catalíticas desempenham um papel importante na Indústria Química, com vasta aplicação em operações auxiliares da petroquímica, gasificação do carvão, combustão de pirites e pirólise ([Abba e Hastaoglu em 1997](#)). Por outro, as reacções que ocorrem sob catálise de sólidos porosos (por exemplo, a síntese de amoníaco) podem ser vistas como um caso particular de reacções não-catalíticas gás-sólido: reacções em que a composição da matriz sólida não se altera ao longo do tempo. Tudo isto concorre para a relevância do estudo de sistemas reaccionais não-catalíticos fluido-sólido.

O sistema químico aqui estudado exhibe um conjunto de características que tornam a metodologia desenvolvida aplicável a esta vasta gama de sistemas em Engenharia Química.

Na tarefa de modelização de um reactor de leito fixo, governado por limitações difusionais, é imprescindível considerar a difusão intraparticular. Recorre-se, geralmente, à “lei de Fick” para traduzir matematicamente este fenómeno físico. Em certas circunstâncias, porém, existem outros fenómenos que devem considerar-se, a par da difusão, na análise de sistemas reactivos fluido-sólido. Um dos primeiros esforços nesta área deve-se a [Kehoe e Aris \(1973\)](#) ao estudar o efeito da variação de volume, causada por uma reacção simples, na pressão interna do catalisador — embora tenha concluído que os gradientes de pressão não contribuem significativamente para o fluxo global através da partícula e podem, portanto, ser desprezados nesta situação específica. [Komiya e Inoue \(1974\)](#) constataram, pela primeira vez, a importân-

cia da convecção intraparticular em partículas de poros largos. De facto, quando as partículas possuem poros de largura considerável o mecanismo de transporte por convecção no interior da partícula não pode desprezar-se. Como as partículas ficam expostas a um gradiente longitudinal de pressão (resultante, principalmente, de resistências ao escoamento do fluido) existe um fluxo nos poros intraparticulares — fenómeno tão mais intenso quão mais largos forem os poros. Os autores deste estudo propuseram um modelo matemático mecanístico que contabiliza o referido termo convectivo. Após calcularem a queda de pressão total no reactor pela expressão de Kozeny-Carmen, encontraram a queda de pressão entre o topo e a base de uma única partícula pressupondo que a pressão varia linearmente ao longo do comprimento do leito. Recorrendo à “lei de Darcy” e ao pressuposto de que a pequena queda de pressão que existe entre o topo e a base de uma determinada partícula é invariante no tempo e no espaço, obtiveram, finalmente, um valor constante para a velocidade intraparticular do fluido.

Outro esforço pioneiro deve-se a [Pismen \(1976\)](#) ao analisar o problema de fluxos gás-líquido em contra-corrente induzidos por reacção química no interior de um corpo sólido poroso parcialmente preenchido com líquido. A reacção e o próprio processo de transferência de massa origina perfis de composição através da partícula. O líquido torna-se, então, heterogeneamente volátil o que, por sua vez, faz o vapor mover-se das regiões da alta volatilidade para as de baixa. Após condensação nas zonas de baixa volatilidade, o líquido regressa por capilaridade às zonas iniciais.

[Nir e Pismen \(1977\)](#) estudaram também o efeito da convecção forçada intraparticular em sistemas catalíticos. Porém, a sua estratégia de modelização não foi especialmente inovadora, adoptando uma similar à de [Komiyama e Inoue \(1974\)](#), descrita acima. Mais tarde, surgiu uma extensão desta estratégia, desenvolvida por [Ferreira \(1988\)](#), para acomodar a situação mais realista de partículas de catalisador não-isotérmicas.

Desde então, muito trabalho tem sido levado a cabo, especialmente por Rodrigues e co-investigadores. [Lopes et al. \(1995\)](#) estudaram os efeitos não-isotérmicos na eficiência de partículas cilíndricas e paralelepédicas de poros largos. Simultaneamente, [Sun et al. \(1995\)](#) determinaram experimentalmente as difusividades efectivas e os coeficientes convectivos de gases puros em partículas individuais. Depois, [Nan et al. \(1996\)](#) desenvolveram uma analogia entre as geometrias de placa plana e cilíndrica em situações em que tanto a difusão como a convecção intraparticular — para além da reacção química — devem ser tidas em conta. Apresentaram, também, uma solução estacionária analítica. Outra contribuição merecedora de referência é devida a

Pfeiffer *et al.* (1996), ao medirem os caudais volumétricos de líquido e gás através de partículas gigapórosas muito pequenas. Obtiveram valores 4–17 vezes maiores que os calculados recorrendo a variações da equação de Carmen-Kozeny. Mais recentemente, Ferreira *et al.* (1996) analisaram o efeito do fluxo convectivo no interior de catalisadores de poros largos com a forma de placa plana no comportamento transiente de reactores de leito fixo. Simultaneamente, Leitão e Rodrigues (1996) tomaram em consideração o fluxo convectivo na modelização do processo combinado de biodegradação/adsorção em reactores de biofilme de leito fixo. Convém notar que em todos estes estudos, a razão subjacente à existência de convecção intraparticular é a queda de pressão entre o topo e a base da partícula. A prática corrente é calcular a queda de pressão total no reactor através de equações empíricas e, usando esse valor, estimar a queda de pressão média para cada partícula individualmente. Com este valor, calcula-se, finalmente, uma velocidade intraparticular constante.

Ora, no caso das partículas sólidas serem reagentes — reacções sólido-fluido — e, simultaneamente, exibirem uma estrutura porosa, a convecção intraparticular torna-se um fenómeno especialmente interessante, na medida em que é causado e está dependente da velocidade da própria reacção química. A causa da convecção intraparticular não é agora uma mera diferença de pressão entre os extremos de uma partícula. É o resultado complexo de alterações instantâneas da porosidade, cumulativas desde o centro até um determinado ponto da partícula e devidas à ocorrência de reacção fluido-sólido não-catalítica. Não é uma diferença de pressão que induz um fluxo convectivo no meio poroso. A convecção é causada inteiramente pelo fluxo de líquido que vai preencher os poros gerados, ou seja, o espaço da matriz sólida entretanto destruída por reacção química. A metodologia aqui apresentada permite descrever estas situações.

§

No Capítulo 4 desenvolve-se um modelo heterogéneo intraparticular para um digestor descontínuo. O modelo contempla variações de porosidade originadas por reacção química e a convecção intraparticular originada por esse permanente aumento de porosidade das aparas. Concebe-se uma forma determinística de cálculo da variação da porosidade e da velocidade intraparticular do líquido a partir dos perfis intraparticulares da taxa de reacção química. Comparam-se os resultados obtidos com um modelo puramente difusional e um modelo difusional-convectivo e retiram-se ilações quanto à previsão da heterogeneidade da pasta produzida no cozimento

por cada um destes modelos. Finalmente, indicam-se outras áreas do domínio da Engenharia Química, que não a de pasta e papel, onde a metodologia desenvolvida poderá potencialmente aplicar-se.

5. Conclusões e trabalho futuro

O cozimento da madeira, assumindo grande importância económica e elevada complexidade processual, tem sido alvo de inúmeros estudos, cada um contribuindo à sua maneira para um objectivo comum: aumentar o conhecimento do processo para melhorar a competitividade da indústria deste sector. Só assim será possível interferir nele, no sentido de o tornar economicamente mais atractivo e ecologicamente mais aprazível.

Neste Capítulo assinalam-se as principais contribuições do presente trabalho na modelização do processo de cozimento da madeira, em especial o dito *kraft*. Indicam-se as principais conclusões retiradas ao longo do trabalho e sugerem-se, ainda, possíveis direcções para investigação futura.

5.1. Contribuições do presente trabalho

■ Cozimento industrial contínuo

Desenvolveu-se um modelo em estado transiente de um digestor industrial real, que contempla não apenas o reactor em si mas toda a envolvente em que este se insere. O digestor que serviu de base a este estudo é um digestor hidráulico de vaso simples, localizado na fábrica de Setúbal do grupo Portucel-Soporcel. Este tipo de digestor tem uma grande representatividade a nível mundial (cerca de 67%, segundo [Gullichsen e Fogelholm \(2000\)](#)), o que confere ainda mais importância ao presente trabalho. O digestor em questão apresenta, ainda, a peculiaridade de estar apto a cozer a madeira em condições do chamado “cozimento isotérmico”, ITC™, um dos processos de cozimento estendidos disponíveis.

O modelo é heterogéneo e considera três fases distintas: a matriz sólida, o líquido retido nos poros da madeira e o líquido exterior onde as aparas estão mergulhadas. O modelo contempla quinze variáveis de estado (concentração de reagentes inorgânicos, composição da matriz sólida, concentração de materiais orgânicos dissolvidos e ambas as temperaturas das aparas e do líquido que as envolve) para cada posição axial do digestor (modelo unidimensional).

O estudo apresentado respeita à espécie *Eucalyptus globulus*, que constitui a matéria-prima de eleição da fábrica. Recorreu-se ao modelo cinético proposto por [Nóbrega e Castro \(1997\)](#) como modelo preliminar, tendo-se, entretanto, ajustado alguns dos seus parâmetros com base em informação proveniente do digester industrial. Este ajuste teve por objectivo superar a descrição visivelmente deficiente prestada pelo modelo original, em especial no que concerne ao “consumo” de alcali efectivo por efeito das reacções químicas verificadas ao longo do processo de cozimento.

Ao conceber o modelo do digester industrial, prestou-se especial atenção às circulações de cozimento, na parte superior do reactor, que afectam de forma vigorosa o padrão de escoamento nessas áreas.

O modelo transiente desenvolvido (Capítulo 3) foi posteriormente particularizado para estado estacionário (agora em harmonia com o título desta tese), tendo-se então implementado computacionalmente. Uma característica que o distingue dos demais modelos propostos é o facto da malha para discretização das equações diferenciais ter em conta o arranjo mecânico do sistema. É uma malha não uniforme que se ajusta melhor à realidade do digester do que a malha uniforme usada pela generalidade dos autores, indiferente à localização de crivos e pontos de injeção das circulações. Permite lidar melhor com as fortes descontinuidades que algumas das variáveis sofrem ao longo do digester.

A par dos perfis das quinze variáveis de estado ao longo da coordenada axial do digester, o simulador procede ao cálculo de um extenso conjunto de variáveis que, não sendo variáveis de estado, são especialmente importantes para o processo (índice kappa, rendimento, teor de sólidos) ou constituem variáveis auxiliares necessárias ou não ao cálculo das variáveis de estado (velocidade intersticial do líquido e velocidade do leito móvel de aparas, caudais, porosidade do leito e das aparas, massa volúmica dos líquidos retido e livre, tempo de residência, carga morta e concentração de extractáveis, taxas de reacção e de transferência de massa colectivas e individuais). A porosidade das aparas é continuamente actualizada ao longo da direcção axial do digester e o consequente fluxo que entra nas aparas, aumentando o caudal de líquido retido, é calculado a partir da alteração da extensão da reacção. A porosidade do leito móvel de aparas é determinado como uma função linear do factor de compactação ao longo da coordenada axial do digester.

O modelo inclui uma forma de cálculo da variável teor de sólidos inovadora, que olha a compostos orgânicos e inorgânicos (incluindo carga morta), de acordo com as normas TAPPI e a rotina habitual das fábricas. Contudo, parece haver ainda alguma discrepância no padrão sugerido pelo simulador e naquele que a fábrica indica —

embora o primeiro esteja de acordo com a opinião do fabricante do digestor, inquirido directamente sobre o assunto (Hjort em 1999). Em todo o caso, convirá explorar um pouco mais este assunto (ver Subcapítulo 5.2, a seguir).

A fim de poder comparar resultados da ferramenta desenvolvida com valores industriais desenvolveu-se uma forma de cálculo, segundo médias ponderadas linearmente pela altura, das diversas variáveis que caracterizam as correntes líquidas extraídas ao longo do reactor a partir dos perfis das variáveis de estado ao longo da coordenada axial do digestor.

Dos resultados expostos, pode concluir-se que o simulador captura muito bem o comportamento do digestor real não apenas em situações “estáticas” de operação mas no que respeita à sensibilidade às diversas condições operatórias. O modelo revelou grande acuidade na captação do comportamento térmico do digestor e na evolução do processo de deslenhificação desde que as aparas entram no digestor até que o abandonam, já pasta.

O modelo responde de forma exemplar em termos de sensibilidade às principais condições operatórias, havendo apenas a registar uma sensibilidade ligeiramente exuberante relativamente à carga alcalina, em regime de distribuição relativa de alcali constante. Quando em regime de distribuição relativa variável, a sensibilidade do simulador à carga alcalina traduz com rigor a realidade do digestor.

Perante o desempenho do simulador criado, é possível antecipar promissoras vantagens que podem resultar da sua aplicação: numa perspectiva de optimização das condições operatórias e até eventualmente numa futura aplicação de controlo preditivo ao digestor, com as óbvias vantagens económicas que daí resultariam (ver Subcapítulo 5.2).

■ Heterogeneidade da pasta

Um dos indicadores mais importantes da qualidade da pasta é o seu grau de uniformidade. Conhecer os factores que podem estar na origem da heterogeneidade da pasta e descrever essa dependência são, por isso, tarefas essenciais na tentativa de eliminação ou, pelo menos, minimização de problema economicamente tão desvantajoso.

Nesse sentido, desenvolveu-se um *modelo heterogéneo intraparticular unidimensional* que contabiliza os fenómenos de transporte ocorridos no interior das aparas bem como entre estas e o licor livre, durante o processo. O sistema modelizado é um *digestor descontínuo*¹ que opera, portanto, em *regime transiente* e onde o líquido

¹Embora o título da presente tese não o abarque.

envolvente das aparas está sujeito a recirculação permanente.

O referido modelo serve-se, a título meramente exemplificativo, do modelo cinético sugerido por [Mirams e Nguyen \(1996\)](#). Apesar deste modelo cinético assentar em pressupostos de homogeneidade do licor (não distinguindo o licor livre do retido), foi aqui usado em face da inexistência de um modelo cinético heterogéneo e, simultaneamente, da compatibilidade matemática das suas equações com as de um modelo heterogéneo intraparticular do digestor. Sendo assim, os resultados expostos têm um cariz mormente qualitativo. Porém, bastará substituir o modelo cinético usado (homogéneo) por um heterogéneo que venha, futuramente, a desenvolver-se para ser também possível a análise quantitativa. A tarefa de substituição do modelo cinético é de fácil execução, na medida em que o modelo do digestor foi desenvolvido de forma absolutamente geral, sem necessidade de se subjugar a nenhum modelo cinético específico. Em termos práticos, o código computacional foi concebido de forma a conseguir acomodar qualquer lei cinética (independentemente do número de espécies orgânicas e inorgânicas consideradas por essa lei cinética).

O modelo do digestor aqui proposto traduz uma nova perspectiva dos fenómenos intraparticulares ocorridos ao longo do processo de cozimento da madeira. Além da difusão intraparticular — já antes contabilizada por outros autores ([Kocurek et al. em 1989](#)) —, tem também em conta o fenómeno de *convecção intraparticular*. A continuada degradação da matriz sólida de aparas submersas provoca um fluxo de líquido do exterior para o interior das aparas para preencher os “espaços vazios” criados por reacção química. Na nova abordagem proposta considera-se um termo convectivo dependente da taxa de reacção química. Desenvolveu-se, ainda, uma forma mecânica de quantificar essa dependência. Apesar da difusão ser, indiscutivelmente, o fenómeno de transporte mais importante no cozimento da madeira, o fluxo convectivo não é desprezável face ao fluxo total. Uma comparação entre o desempenho do modelo puramente difusional (proposto previamente por vários autores) e do modelo convectivo (sugerido no presente trabalho) revela que, embora ambos prevejam perfis similares na superfície da apara, as previsões são significativamente discrepantes no centro daquela. Relativamente ao modelo convectivo, o modelo puramente difusional sobrestima a heterogeneidade da pasta.

Ao confrontar a evolução dos valores médios na apara, ao longo do horizonte temporal do cozimento, sugeridos por cada um dos modelos com os valores experimentais usados pelo autor de um modelo puramente difusional ([Gustafson et al. em 1983](#)) na sua validação, concluiu-se que o modelo convectivo aqui sugerido consegue explicar as discrepâncias verificadas entre as previsões do modelo prévio (puramente

difusional) e os valores experimentais.

A contabilização da convecção, induzida pelo aumento da porosidade da apara, permite descrever o processo de forma mais realista e potencialmente mais exacta.

Concluiu-se também que, curiosamente — ou talvez não —, a maior fonte de heterogeneidade da pasta *não* são as limitações associadas aos fenómenos de transporte intraparticular.

Além de incluir a convecção originada indirectamente por reacção química — o que o distingue de todos os trabalhos prévios —, o modelo proposto consegue lidar com uma *distribuição de tamanhos* de aparas. Isto é, pode considerar a coexistência de aparas de diferentes dimensões, presentes em (eventualmente) diferentes quantidades, em cozimento simultâneo no mesmo digestor — o que constitui a realidade do cozimento industrial.

Confrontando os resultados obtidos quando se considera uma distribuição de espessuras de aparas ou quando se tem em conta apenas a média dessas espessuras (ponderada pela quantidade em que estão presentes) constata-se que as previsões são sensivelmente as mesmas no que se refere às características médias da totalidade da pasta obtida — indicação de que, à partida, não se justificaria o custo acrescido de um modelo capaz de considerar uma distribuição de tamanhos de aparas. Porém, se é verdade que não há diferenças significativas em termos de previsão das características médias da pasta produzida, o mesmo não acontece em termos de previsão da sua homogeneidade. O pressuposto de considerar que todas as aparas sob cozimento têm a mesma espessura (igual ao valor da espessura média ponderada) camufla completamente o grau de heterogeneidade da pasta previsto por um modelo intraparticular, sugerindo valores muito aquém dos obtidos se tal pressuposto não for considerado.

Atendendo à heterogeneidade das aparas industriais, é essencial incorporar a distribuição de tamanhos de aparas com vista a uma previsão aceitável do grau de uniformidade da pasta.

5.2. Sugestões para trabalho futuro

■ Acrescentar/melhorar variáveis de valor industrial

Seria interessante que o modelo do digestor contínuo pudesse prever a viscosidade da pasta, já que é uma variável relevante na definição da sua qualidade. Para isso seria necessário um modelo cinético capaz de prever a evolução da viscosidade de acordo com o andamento da reacção química. [Agarwal e Gustafson \(1997\)](#) sugerem

uma equação para resinosas. Eventualmente, esta (ou outra) equação poderia ser adaptada para folhosas, onde se enquadra o *Eucalyptus globulus*. Esta hipotética equação adicional, sem dúvida, valor ao modelo aqui proposto.

Valeria ainda a pena investir um pouco mais no melhoramento da previsão do teor de sólidos. Esta variável desempenha, também, um papel importante na fábrica de pasta, em particular no ciclo de recuperação de licor e energia. O teor de sólidos da corrente da extracção principal tem, por isso, especial interesse. Apesar do significativo contributo do presente trabalho no que concerne ao cálculo do teor de sólidos no cozimento industrial da madeira, afigura-se necessário refinar o método proposto e estabelecer com a fábrica a melhor forma de amostragem (ou, alternativamente, desenvolver um meio que quantifique os fenómenos ocorridos aquando da amostragem tal como é feita actualmente).

■ Melhorar a sensibilidade à alcalinidade

A sensibilidade do modelo do digestor industrial contínuo à carga alcalina é bastante boa em regime de distribuição relativa de alcali variável. Quando em regime de distribuição relativa de alcali constante, o modelo parece responder com uma sensibilidade um pouco exagerada, se bem que ainda satisfatória. O problema parece ter origem na previsão do valor inicial da concentração de alcali efectivo no início do digestor (que funciona como condição inicial). Para colmatar este senão, talvez fosse judicioso renovar a colecção de dados industriais, tentando varrer gamas alargadas de condições operatórias por forma a obter dados mais ricos em informação e proceder, então, ao reajuste dos parâmetros do modelo. Um conjunto de dados mais ricos em informação permitiria ajustar parâmetros mais apropriados ao cálculo da concentração inicial de alcali efectivo. Note-se que tal procedimento não poderia fazer-se individualmente, isto é, provavelmente os restantes parâmetros já antes ajustados teriam de sofrer reajuste simultâneo.

■ Optimização das condições operatórias

O modelo aqui desenvolvido pode ser usado para estudos de optimização das condições operatórias do digestor industrial. Seria conveniente encontrar, por exemplo, a melhor política de distribuição de alcali ao longo das circulações, os caudais das correntes recirculadas e o padrão de aquecimento que conduziriam aos melhores resultados em termos de qualidade da pasta e de rendimento do processo. Um estudo desta natureza pode ter um grande impacto económico positivo na fábrica.

■ Modelo dinâmico

Outra possível direcção a seguir pode ser a implementação computacional de um modelo dinâmico do digestor. Se se tiverem em vista intenções de controlo preditivo, por exemplo, será necessário dispor de um modelo dinâmico. O modelo do digestor contínuo industrial desenvolvido no Capítulo 3 é já um modelo dinâmico. Contudo, a implementação computacional diz respeito à sua versão em estado estacionário, como já referido neste mesmo Capítulo. Estando já desenvolvido um modelo dinâmico afigura-se que o esforço de o implementar computacionalmente seria largamente compensado pelas potenciais vantagens que daí adviriam. Um modelo dinâmico, além de imprescindível de um ponto de vista de controlo preditivo, traz ainda as vantagens de poder descrever os períodos de mudança de espécie de madeira processada, arranques e paragens.

Refira-se que a autora abordou já, ao de leve, esta problemática (Araújo *et al.* em 2004, 2007). Os referidos estudos, de carácter muito preliminar, basearam-se numa versão bastante simplificada das EDP do modelo e não têm em conta qualquer aspecto da envolvente de um digestor industrial. A ênfase do estudo esteve antes no aperfeiçoamento de técnicas matemáticas para a resolução de EDP. Em resumo, estes estudos, claramente rudimentares do ponto de vista processual, poderão, eventualmente, contribuir no que se refere à resolução numérica do modelo dinâmico desenvolvido com detalhe no Capítulo 3.

■ Redução do tempo de execução com distribuições de aparas

Apesar do promissor potencial do modelo intraparticular na previsão do grau de uniformidade da pasta, é imperioso referir que o chamado *tempo de CPU*² aumenta portentosamente com o número de tamanhos de aparas considerado — mercê da alteração da exigência numérica do problema. Após a discretização espacial, o modelo consiste num problema de equações algébrico-diferenciais (EAD). Contudo, antes da implementação computacional, procedeu-se a um rearranjo matemático do problema, incorporando as EA nas próprias equações diferenciais e reduzindo-o, portanto, a um problema de EDO. Apesar deste procedimento, recorreu-se ao integrador DASPK. Sendo um integrador de EAD consome significativamente mais tempo que um integrador de EDO.

Neste contexto, seria interessante substituir a DASPK por um integrador de EDO, tirando proveito do facto do modelo estar já codificado como um sistema de EDO. Por exemplo, o integrador CVODE incluído em SUNDIALS (Hindmarsh *et al.* em 2005) tem

²Tempo gasto pela unidade de processamento central na execução do programa (da designação anglo-saxónica *Central Processing Unit*, CPU).

conseguido reduzir prodigiosamente o tempo de CPU mesmo em situações bem mais modestas. Por certo, este procedimento reduziria de forma acentuada o tempo de execução, alargando a aplicabilidade do modelo proposto ao permitir considerar, na prática, distribuições de aparas mais detalhadas (isto é, contendo um maior número de tamanhos de aparas processadas em simultâneo).

■ Previsão do grau de uniformidade da pasta no cozimento em contínuo

Os avanços conseguidos, em termos de previsão da uniformidade da pasta, podem ser estendidos ao processamento em contínuo. Tanto a percepção de uma distribuição de aparas como a convecção intraparticular gerada pela alteração da porosidade poderão vir a considerar-se num modelo intraparticular do digestor contínuo.

§

O Capítulo 5 sintetiza as contribuições do presente trabalho na modelização de digestores para cozimento *kraft* da madeira e encaminha eventuais investigações futuras.

Nomenclatura

A coluna mais à direita contém indicação da página onde o símbolo ou acrónimo surge pela primeira vez na tese³.

Símbolos

A escrita simbólica ao longo da presente dissertação, incluindo a escrita das unidades e a própria nomenclatura adoptada, foi feita de acordo com as normas ISO 31/XI, com base no trabalho de [Beccari \(1997\)](#).

Letras latinas

a	Limite inferior genérico na integração da função $\delta(z)$	m	100
A_{1a}	Área superficial de uma única apara	m ²	106
$a_{a,k}$	Dupla área de secção recta total de todas as aparas de tamanho k ($k \in \mathbb{T}$)	m ²	181
$a_{lr,k}$	Área de contacto entre os líquidos livre e retido para as aparas de tamanho k ($k \in \mathbb{T}$)	m ²	179
A_a	Área superficial das aparas	m ²	84
$A_{con,k}$	Área de secção recta do cone virtual da circulação k ($k \in \{C_5, C_6\}$)	m ²	91
A_d^*	Área de secção recta parcial ou total do digestor	m ²	99
A_d	Área de secção recta média do digestor	m ²	98
$a_{r,k}$	Dupla área de secção recta ocupada pelo líquido retido nas aparas de tamanho k ($k \in \mathbb{T}$)	m ²	181

³Existindo outra página mais informativa sobre o símbolo em apreço, é esta a indicada.

b	Limite superior genérico na integração da função $\delta(z)$	m	100
B_i	Ordenada na origem da recta relativa à aproximação linear da concentração do componente i ao longo de z ($i \in \{\text{cm}, \text{ex}\}$)	kg m^3	111
\mathcal{C}	Consistência	%	34
C_{alc}	Carga alcalina em alcali activo	%	33
C_i	Concentração mássica (equivalente para $i \in \{\text{A}, \text{E}, \text{NaOH}, \text{Na}_2\text{S}\}$) da espécie química i ($i \in \{\text{A}, \text{cm}, \text{E}, \text{ex}, \text{NaOH}, \text{Na}_2\text{S}\}$)	g dm^{-3}	28
C_i^*	Concentração molar equivalente (como NaOH) do composto inorgânico i ($i \in \text{I}$)	mol dm^{-3}	189
$C_{i,j}$	Concentração molar equivalente (como NaOH) do composto inorgânico i na fase ou corrente j (digestor descontínuo: $i \in \text{I}$, $j \in \{\text{ent}, \text{l}\}$)	mol m^{-3}	174
$C_{i,j}$	Concentração mássica (equivalente para $i \in \text{I} \cup \{\text{A}\}$) do componente i na fase ou corrente j (digestor contínuo: $i \in \text{O} \cup \text{I} \cup \{\text{A}, \text{cm}\}$ e $j \in \text{L} \cup \{\text{b}, \text{ext}, \text{inj}, \text{l}, \text{lav}, \text{nf}, \text{r}\}$; digestor descontínuo: $i \in \text{O}$ e $j \in \{\text{ent}, \text{l}\}$)	kg m^{-3}	78
$C_{i,j}^*$	Concentração molar equivalente (como NaOH) do componente inorgânico i na fase j (digestor contínuo: $i \in \text{I} \cup \{\text{HS}^-, \text{OH}^-, \text{S}^{2-}\}$, $j \in \text{L} \cup \{\text{b}, \text{ext}, \text{inj}, \text{l}, \text{lav}, \text{nf}, \text{r}\}$)	mol dm^{-3}	79
$\bar{C}_{i,j,k}^*$	Concentração média da corrente injectada/extraída na circulação k ($i \in \text{I}$, $j \in \{\text{ext}, \text{inj}\}$, $k \in \text{C}$)	mol dm^{-3}	89
$\bar{C}_{i,j,k}$	Concentração média da corrente injectada/extraída na circulação k ($i \in \text{O}$, $j \in \{\text{ext}, \text{inj}\}$, $k \in \text{C}$)	kg m^{-3}	89

$C_{i,r,k}$	Concentração molar equivalente (como NaOH) do composto inorgânico i no líquido retido das aparas de tamanho k (digestor descontínuo: $i \in \text{I}$, $k \in \text{T}$)	mol m^{-3}	174
$C_{i,r,k}$	Concentração mássica do composto orgânico i no líquido retido das aparas de tamanho k (digestor descontínuo: $i \in \text{O}$, $k \in \text{T}$)	kg m^{-3}	174
$c_{p,j}$	Capacidade térmica mássica da fase ou corrente j ($j \in \{\text{a, inj, l, p, s}\}$)	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	86
\hat{C}_W	Concentração de um composto genérico W expressa em massa equivalente de $\text{Na}_{\tilde{m}}Y$ por volume de solução	kg m^{-3}	27
\tilde{C}_W	Concentração de um composto genérico W expressa em massa equivalente de $\text{Na}_{\tilde{n}}X$ por volume de solução	kg m^{-3}	27
D	Comprimento da apara	m	170
\mathcal{D}	Coefficiente de difusividade	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	171
$d_{\text{con},k}$	Diâmetro do cone virtual da circulação k ($k \in \{\text{C}_5, \text{C}_6\}$)	m	91
d_d	Diâmetro interno médio do digestor	m	75
\mathcal{D}_I	Coefficiente de difusividade ao longo da direcção I da madeira ($I = \{\text{lg, tg, rd}\}$)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	172
$\mathcal{D}_{i,k}$	Coefficiente de difusividade da espécie química i ao longo da espessura das aparas de tamanho k ($i \in \text{O} \cup \text{I}$, $k \in \text{T}$)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	177
D_k	Comprimento de uma apara de tamanho k ($k \in \text{T}$)	m	182
$\mathcal{D}_{\text{mol},i,k}$	Coefficiente de difusividade molecular da espécie química i nas aparas de tamanho k ($i \in \text{O} \cup \text{I}$, $k \in \text{T}$)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	186
d_t	Diâmetro médio da tubuladura central ao longo da zona de cozimento	m	75
\check{f}	Densidade volúmica de uma grandeza extensiva	$[\cdot] \text{m}^{-3}$	80
f_c	Factor de compactação do leito	–	23

$\mathcal{F}_{\text{dil0}}$	Factor correctivo ao factor de diluição real	$\text{m}^3 \text{t}_{\text{AR}}^{-1}$	114
\mathcal{F}_{dil}	Factor de diluição	$\text{m}^3 \text{t}_{\text{AR}}^{-1}$	34
$\check{f}_{i,j}$	Densidade volúmica da massa da espécie orgânica i na fase ou corrente j ($i \in \text{O}, j \in \{\text{ent}, \text{l}\}$)	kg m^{-3}	178
$\check{f}_{i,j}$	Densidade volúmica da quantidade de substância da espécie inorgânica i na fase ou corrente j ($i \in \text{I}, j \in \{\text{ent}, \text{l}\}$)	mol m^{-3}	178
$F_{i,j}$	Caudal mássico da espécie química i na fase ou corrente j ($i \in \text{O}, j \in \text{L} \cup \{\text{s}\}$)	kg min^{-1}	78
$\check{f}_{i,r,k}$	Densidade volúmica da massa da espécie orgânica i no líquido retido ($i \in \text{O}$)	kg m^{-3}	179
$\check{f}_{i,r,k}$	Densidade volúmica da quantidade de substância da espécie inorgânica i no líquido retido ($i \in \text{I}$)	mol m^{-3}	179
F_j	Caudal mássico da corrente j (digestor descontínuo: $j \in \{\text{ent}, \text{lr}, \text{sai}\}$)	kg s^{-1}	179
F_j	Caudal mássico de j (digestor contínuo: $j \in \{\text{lic}, \text{lp}, \text{s}, \text{sd}\}$)	kg min^{-1}	29
$F_{j,AS}$	Caudal mássico da corrente j em base AS (digestor contínuo: $j \in \{\text{a}, \text{p}\}$)	kg min^{-1}	33
F_{vap}^*	Quociente entre a massa de vapor consumido no impregnador de vapor e a massa de pasta produzida	$\text{kg t}_{\text{AR}}^{-1}$	113
g	Quantidade de uma grandeza extensiva produzida por unidades de tempo e de volume	$[\cdot] \text{min}^{-1} \text{m}^{-3}$	80
$g_{i,k}$	Taxa de produção da espécie inorgânica i num elemento infinitesimal de volume de uma apara de tamanho k ($i \in \text{I}, k \in \text{T}$)	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$	177
$g_{i,k}$	Taxa de produção da espécie orgânica i num elemento infinitesimal de volume de uma apara de tamanho k ($i \in \text{O}, k \in \text{T}$)	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$	177
G_k	Largura de uma apara de tamanho k ($k \in \text{T}$)	m	182
\mathcal{H}	Função de Heaviside	–	101

h	Largura genérica da função pulso	m	101
\mathcal{H}	Humidade	–	22
h_a	Nível de aparas no digestor	m	112
$h_{cr,k}$	Altura do crivo k ($k \in \mathbf{C} \cup \{\text{EXT}\}$)	m	73
h'_{EXT}	Altura entro o topo do crivo EXTe o plano virtual onde muda o regime de escoamento	m	92
h_i	Altura da zona i do digestor ($i = 1, \dots, 13$)	m	75
\mathcal{H}_j	Humidade de j ($j \in \{\text{a}, \text{p}\}$)	–	21
$h_{l,k}$	Altura da zona l relativa à circulação k ($l \in \{\text{cc}, \text{con}\}$, $k \in \{\text{C}_5, \text{C}_6\}$)	m	73
I_S	Índice de sulfureto	%	29
J	Vector fluxo de uma grandeza extensiva	$[\cdot] \text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$	80
$J_{\text{conv},i,k}$	Fluxo convectivo da espécie i na apara de tamanho k ($i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$, $k \in \mathbf{T}$)	$[\cdot] \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$	177
$J_{\text{dif},i,k}$	Fluxo difusional da espécie i na apara de tamanho k ($i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$, $k \in \mathbf{T}$)	$[\cdot] \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$	177
J_i	Fluxo da espécie inorgânica i entre o líquido livre e as aparas de todos os tamanhos sob cozimento ($i \in \mathbf{I}$)	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	178
J_i	Fluxo da espécie orgânica i entre o líquido livre e as aparas de todos os tamanhos sob cozimento ($i \in \mathbf{O}$)	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$	178
$J_{i,k}$	Fluxo total da espécie i na apara de tamanho k ($i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$, $k \in \mathbf{T}$)	$[\cdot] \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$	177
K_i	Coefficiente global de transferência de massa entre os licores livre e retido para a espécie química i (digestor descontínuo, $i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$)	m s^{-1}	179
K_i^*	Coefficiente global de transferência de massa modificado entre os licores livre e retido para a espécie química i ($i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$)	min^{-1}	107
K_i	Coefficiente global de transferência de massa entre os licores livre e retido para a espécie química i (digestor contínuo: $i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$)	m min^{-1}	84

$K_{i,l}$	Coefficiente global de transferência de massa entre os licres livre e retido para a espécie química i na zona l do digestor ($i \in \mathbf{O} \cup \mathbf{I}$, $l \in \{\text{COC}, \text{CNT}\}$)	m min^{-1}	105
L	Espessura da apara	m	170
\bar{L}	Espessura média das aparas	m	224
L_k	Espessura da apara de tamanho k ($k \in \mathbf{T}$)	m	175
\check{n}	Número de átomos de sódio no composto genérico $\text{Na}_{\check{n}}Y$	–	27
$m_{a,AS}$	Massa inicial de aparas em base AS	kg	21
M_i	Massa molar da espécie química i	g mol^{-1}	27
\mathcal{M}_i	Declive da recta relativa à aproximação linear da concentração do componente i ao longo de z ($i \in \{\text{cm}, \text{ex}\}$)	kg m^4	111
$m_{i,j}$	Massa do componente i presente na fase j ($i \in \mathbf{I} \cup \mathbf{O} \cup \{\text{sd}\}$, $j \in \mathbf{L} \cup \{\text{s}\}$)	kg	78
m_j	Massa de j ($j \in \{\text{le}, \text{lic}, \text{p}, \text{s}, \text{sd}\}$)	kg	21
$m_{s,k}$	Massa da fase sólida das aparas de tamanho k ($k \in \mathbf{T}$)	kg	182
N	Grau de polimerização da cadeia celulósica	–	17
n	Número de intervalos de discretização em meia-apara	–	191
\check{n}	Número de átomos de sódio no composto genérico $\text{Na}_{\check{n}}X$	–	27
n_a	Número de aparas em determinado volume do digestor	–	106
$n_{a,k}$	Número de aparas de tamanho k ($k \in \mathbf{T}$)	–	182
N_{cel}	Número de “células” consideradas na totalidade da zona em contracorrente	–	121
n_{cel}	Número de células de cada parte da zona em contracorrente	–	122
n_{cf}	Número de equações algébricas relativas às condições fronteira	–	192
$n_{\text{cr},k}$	Número de pontos de discretização para o crivo k ($k \in \mathbf{C} \cup \text{EXT}$)	–	119

N_{disc}	Número de pontos de discretização da parte em contracorrente	–	121
N_{EDO}	Número de EDO do modelo	–	121
n_{eq}	Número de EDO do modelo discretizado	–	192
n_{l}	Número de espécies inorgânicas	–	173
$n_{i,j}$	Quantidade de substância equivalente (como NaOH) do componente inorgânico i presente na fase j ($i \in \text{I}, j \in \text{L}$)	mol	79
\vec{n}_l	Vector unitário perpendicular à superfície l ($l \in \{\text{ent}, \text{lr}, \text{sai}\}$)	–	178
n_{O}	Número de espécies orgânicas	–	173
n_{par}	Número de equações algébricas relativas à definição de parâmetros do modelo	–	192
n_{tam}	Número de diferentes tamanhos (espessuras) de aparas presentes em cozimento simultâneo	–	173
n_{vr}	Número de variáveis de estado (modelo do digestor descontínuo)	–	175
\mathcal{P}	Função pulso rectangular unitário	–	101
\mathcal{P}	Produção	$t_{\text{AR}} \text{ h}^{-1}$	34
Q_{b}	Caudal volumétrico total ($C_4, C_5, C_6, \text{ITC}$ e C_8) de licor branco alimentado ao digestor	$\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$	33
$Q_{\text{b},k}$	Caudal volumétrico de licor branco injectado na circulação k (digestor contínuo: $k \in \text{C}$)	$\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$	33
Q_j	Caudal volumétrico cumulativo de líquido extraído/injectado ao longo do digestor (digestor contínuo, $j \in \{\text{ext}, \text{inj}\}$)	$\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$	99
Q_j	Caudal volumétrico da corrente j (digestor descontínuo: $j \in \{\text{ent}, \text{sai}\}$)	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	168
Q_j	Caudal volumétrico da fase ou corrente j (digestor contínuo: $j \in \text{L} \cup \{\text{a}, \text{ext}, \text{h}, \text{nf}, \text{lav}, \text{lp}, \text{p}, \text{vap}\}$)	$\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$	33
Q_j^*	Caudal volumétrico de j ($j \in \{\text{lav}, \text{lp}\}$)	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	34
q_k	Calor fornecido pelo permutador da circulação k (digestor contínuo, $k \in \text{C}$)	kJ min^{-1}	89

Q'_1	Q_1 correspondente a outra cota	$\text{m}^3 \text{min}^{-1}$	73
Q_{lr}	Caudal volumétrico de líquido que passa do exterior para o interior da totalidade de aparas presentes	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	179
$Q_{\text{lr},k}$	Caudal volumétrico de líquido que passa do exterior para o interior das aparas de tamanho k , através de ambas as faces ($k \in \text{T}$)	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	185
$Q_{\text{r},k}$	Duplo caudal volumétrico de líquido retido que atravessa determinada secção recta das aparas de tamanho k ($k \in \text{T}$)	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	183
r_i	Velocidade de reacção da espécie inorgânica i (digestor contínuo: $i \in \text{I}$)	$\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$	83
r_i	Velocidade de reacção da espécie inorgânica i (digestor descontínuo: $i \in \text{I}$)	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	190
r_i	Velocidade de reacção da espécie orgânica i (digestor contínuo: $i \in \text{O}$)	min^{-1}	83
r_i^*	Velocidade de reacção do composto orgânico i proposta por Mirams e Nguyen (1996) ($i \in \text{O}$)	h^{-1}	189
$r_{i,k}$	Velocidade de degradação da espécie orgânica i nas aparas de tamanho k (digestor descontínuo: $i \in \text{O}$, $k \in \text{T}$)	s^{-1}	176
$\mathcal{R}_{\text{lm}}^*$	Razão líquido-madeira corrigida	$\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$	97
\mathcal{R}_{lm}	Razão líquido-madeira	$\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$	33
\mathcal{S}	Teor de sólidos	%	29
\mathcal{S}_j	Teor de sólidos do licor j ($j \in \text{L}$)	%	109
$\bar{\mathcal{S}}_k$	Teor de sólidos médio na corrente extraída em k ($k \in \{\text{EXT}, \text{ITC}, \text{C}_8\}$)	%	157
$s_{\text{p},m}$	Valor previsto para a variável m	[·]	130
$s_{\text{r},m}$	Valor real da variável m	[·]	130
t	Tempo (digestor contínuo)	min	80
t	Tempo (digestor descontínuo)	s	176
T_j	Temperatura da corrente, fase ou conjunto de fases j ($j \in \{\text{a}, \text{b}, \text{inj}, \text{l}, \text{lav}, \text{p}\}$)	K	79

$\bar{T}_{j,k}$	Temperatura média da corrente injetada/extraída na circulação/extracção k ($j \in \{\text{ext}, \text{inj}\}$, $k \in \text{C} \cup \{\text{EXT}\}$)	K	89
t_r	Tempo de residência das aparas no digestor	min	112
U^*	Coefficiente global de transferência de calor modificado entre o líquido livre e as aparas (digestor contínuo)	$\text{kJ min}^{-1} \text{m}^{-3} \text{K}^{-1}$	108
U	Coefficiente global de transferência de calor entre o líquido livre e as aparas (digestor contínuo)	$\text{kJ min}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$	86
u_j	Velocidade da fase ou conjunto de fases j ($j \in \{\text{a}, \text{l}\}$)	m min^{-1}	83
U_l	Coefficiente global de transferência de calor entre o líquido livre e as aparas na zona l do digestor ($l \in \{\text{COC}, \text{CNT}\}$)	$\text{kJ min}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$	105
V_{1a}	Volume de uma única apara	m^3	106
$V_{a,k}$	Volume de todas as aparas de tamanho k ($k \in \text{T}$)	m^3	181
$V_{\text{amt},j}$	Volume da amostra do licor j	m^3	111
$v_{\text{fil},k}$	Velocidade com que o líquido atravessa o filme das aparas de tamanho k ($k \in \text{T}$)	m s^{-1}	185
V_j	Volume de j ($j \in \text{L} \cup \{\text{a}, \text{amt}, \text{cel}, \text{d}, \text{le}, \text{lec}, \text{pi}, \text{por}, \text{s}\}$)	m^3	21
v_k	Velocidade intraparticular do líquido retido na apara de tamanho k	m s^{-1}	177
V_m	Volume disponível do medidor de aparas por rotação efectuada	$\text{m}^3 (2\pi \text{ rad})^{-1}$	76
$V_{p,k}$	Volume de poros de todas as aparas de tamanho k ($k \in \text{T}$)	m^3	181
X	Fracção do caudal de lavagem que efectivamente ascende pelo digestor	–	92
x	Coordenada espacial ao longo da espessura da apara e origem no seu centro	m	173
$x_{\text{opt},l}$	Vector das variáveis a otimizar ($l = 1, \dots, 7$)	$[\cdot]$	132

Y	Variável de estado genérica	[·]	116
$\bar{y}_{i,k}$	Fracção mássica média da espécie orgânica i presente na fase sólida ($i \in \mathbf{O}$)	–	229
y_i	Fracção mássica do componente orgânico i em base de madeira inicial AS ($i \in \mathbf{O}$)	–	78
y_i^*	Percentagem mássica do componente orgânico i ($i \in \mathbf{O}$)	%	189
$y_{i,k}$	Fracção mássica, relativamente à massa inicial de madeira em base AS, do componente orgânico i no sólido das aparas de tamanho k ($i \in \mathbf{O}$, $k \in \mathbf{T}$)	–	174
y_L^*	Fracção mássica de lenhina na fase sólida (em base de pasta AS)	–	35
Y_N	Constante para normalização da variável de estado genérica	[·]	116
Z	Altura total do digestor	m	92
z	Coordenada axial do digestor	m	81
$z_{\text{con},k}$	Coordenada axial correspondente à base do cone virtual da circulação k ($k \in \{C_5, C_6\}$)	m	99
$z_{\text{cr},k}$	Coordenada axial correspondente ao topo do crivo k ($k \in C \cup \{\text{EXT}\}$)	m	89
z_{ini}	Coordenada axial à qual se inicia a integração	m	112
$z_{\text{inj},k}$	Coordenada axial correspondente ao ponto de injeção da circulação k ($k \in C$)	m	91

Letras gregas

β	Taxa de impregnação das aparas após o impregnador	–	87
Γ	Função genérica a integrar	[·]	119
γ	Fracção de alcali efectivo “desaparecido” instantaneamente no início do cozimento	–	88
Δx_k	Intervalo de discretização nas aparas de tamanho k ($k \in \mathbf{T}$)	m	191

ξ	Distância entre dois pontos entre os quais ocorre difusão	m	171
ΔH_R	Calor de reacção	kJ kg^{-1}	86
$\Delta Q_{j,k}$	Caudal volumétrico que entra/sai do digestor na circulação k ou que sai na extracção (digestor contínuo: $j \in \{\text{inj, ext}\}$, $k \in \text{C} \cup \{\text{EXT}\}$)	$\text{m}^3 \text{min}^{-1}$	73
Δz	Intervalo de discretização do digestor contínuo (variável)	m	119
δ	Função delta de Dirac generalizada	–	100
$\varepsilon_{a,k}$	Porosidade da apara de tamanho k	–	177
ε_j	Porosidade de j ($j \in \{\text{a, d, le, lec, pi}\}$)	–	21
ζ_i	Coefficiente estequiométrico do consumo de alcali devido à degradação da espécie orgânica i (digestor contínuo, $i \in \text{O}$)	–	130
η	Rendimento do cozimento	–	35
$\bar{\eta}$	Rendimento médio no final do cozimento	–	231
η_k	Rendimento do cozimento nas aparas de tamanho k ($k \in \text{T}$)	–	180
η_p	Rendimento final do cozimento (pasta na descarga)	–	113
θ	Tempo característico para a difusão entre dois pontos	s	171
θ_I	Tempo característico para a difusão entre dois pontos alinhados segundo a direcção I ($I = \{\text{lg, tg, rd}\}$)	s	172
κ_p	Índice kappa da pasta na descarga	–	153
κ	Índice kappa	–	35
$\lambda_{i,i}$	Logaritmo natural do coeficiente pré-exponencial da fase inicial para a espécie orgânica i no modelo cinético (digestor contínuo, $i \in \text{O}$)	–	130
ν_m	“Peso” atribuído à variável m	–	130
$\rho_{a,AS}$	Massa volúmica básica da apara	kg m^{-3}	21
ρ_j	Massa volúmica da fase, conjunto de fases ou corrente j ($j \in \{\text{a, inj, l, le, p, s}\}$)	kg m^{-3}	21

$\rho_{m,AS}$	Massa volúmica absolutamente seca do leite de aparas nas condições de compactação do medidor	kg m^{-3}	87
σ	Desvio-padrão da distribuição normal de tamanhos de aparas	m	224
τ_k	Tortuosidade das aparas de tamanho k ($k \in \mathbb{T}$)		186
φ_k	Razão entre as áreas porosa e total na secção recta situada a certa distância do centro de uma apara de tamanho k ($k \in \mathbb{T}$)	–	181
ψ	Variável de estado genérica normalizada	–	116
Ω_l	Superfície que delimita o volume V_l na zona l ($l \in \{\text{ent, lr, sai}\}$)	m^2	178
ω_m	Velocidade de rotação do medidor de aparas (rpm)	$2\pi \text{ rad min}^{-1}$	87

Abreviaturas

AR	Base seca ao ar	34
AS	Base absolutamente seca	21
BASE	Base do digestor	66
C ₄	Circulação de topo	64
C ₅	Circulação de cozimento superior	64
C ₆	Circulação de cozimento inferior	64
C ₈	Circulação de lavagem	64
CNT	Zona do digestor onde o escoamento se faz em contracorrente	105
COC	Zona do digestor onde o escoamento se faz em cocorrente	105
EXT	Extracção	71
ITC	Circulação de cozimento isotérmico (<i>IsoThermal Cooking</i>)	64
TOPO	Topo do digestor	66

Índices inferiores

A	Alcali activo	28
a	Aparas	21
alc	Alcalina	33
amt	Amostra de licor	109
b	Licor branco	33
C	Conjunto das circulações ao longo do digester contínuo (C ₅ , C ₆ , ITC, C ₈)	76
Ca	Celulose de alta reactividade	188
Cb	Celulose de baixa reactividade	188
C	Celulose	77
cc	Cone-crivo, isto é, relativo à distância que separa a base do cone virtual do topo do crivo, em determinada circulação	73
cel	Células em que se dividiu a zona em contracorrente	121
cf	Condições fronteira	192
cm	Carga morta	111
con	Cone associado a determinada circulação	73
cr	Crivo de determinada circulação	73
d	Digestor	75
dil	Diluição	34
E	Alcali efectivo	28
ent	Corrente que entra no digester descontínuo	168
eq	Equações diferenciais ordinárias do modelo discretizado	192
ex	Extractáveis	110
ext	Licor que abandana o digester nas circulações ou na extracção	73
Ha	Hemicelulose de alta reactividade	188
Hb	Hemicelulose de baixa reactividade	188
H	Hemicelulose	77
h	Humidade das aparas	33

l	Conjunto das espécies inorgânicas (depende do modelo cinético)	76
inj	Licor injectado no digestor através das circulações ao longo do digestor	73
L	Conjunto dos licores no interior do digestor (livre e retido)	76
La	Lenhina de alta reactividade	188
lav	Licor de lavagem introduzida na base	34
Lb	Lenhina de baixa reactividade	188
lec	Leito compactado	23
le	Leito	23
lg	Direcção longitudinal da madeira	172
lic	Licor	29
L	Lenhina	77
l	Licor livre que rodeia as aparas	73
lm	Líquido-madeira	33
lp	Líquido na pasta da corrente de descarga	33
lr	Respeitante à interacção entre os líquidos livre e retido	178
m	Medidor de aparas	76
nf	Licor negro forte alimentado ao topo	33
O	Conjunto das espécies orgânicas (depende do modelo cinético)	76
par	Parâmetros	192
pi	Pilha	23
por	Poros	21
p	Pasta produzida (descarga)	34
rd	Direcção radial da madeira	172
r	Licor retido nos poros das aparas	81
sai	Corrente que sai do digestor descontínuo	168
sd	Sólidos dissolvidos	29
s	Sólido	21
T	Conjunto dos tamanhos (espessuras) das aparas presentes simultaneamente no digestor descontínuo	173
tg	Direcção tangencial da madeira	172

t	Tubo central	75
vap	Vapor do impregnador	33
vr	Variáveis de estado	175

Acrónimos

ASA	<i>Adaptive Simulated Annealing</i>	130
CC	Conselho Científico	xi
CD	Conselho Directivo	xii
Celpa	Associação da Indústria Papeleira Portuguesa	4
CEPI	<i>Confederation of European Paper Industries</i>	6
DEQ	Departamento de Engenharia Química	xi
DGOTDU	Direcção Geral do Ordenamento do Território e Desenvolvimento Urbano	4
EA	Equação(ões) Algébricas(s)	121
ECCSA	Área Capilar de Secção Recta Efectiva (de <i>Effective Capillary Cross-Sectional Area</i>)	48
EDO	Equação(ões) às Derivadas Ordinárias	52
EDP	Equação(ões) às Derivadas Parciais	52
EUA	Estados Unidos da América	5
FCTUC	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra	xi
gPS	Grupo Portucel-Soporcel	5
PF	Problema às condições Fronteira	117
PIB	Produto Interno Bruto	5
PVI	Problema do Valor Inicial	117
RPA	Reactor(es) Perfeitamente Agitado(s)	121
rpm	Rotações Por Minuto (1 rpm traduz-se no SI por uma frequência de $\frac{2\pi}{60}$ Hz)	66
SI	Sistema Internacional de Unidades	11
UE	União Europeia	4
VAB	Valor Acrescentado Bruto	5
VFRA	<i>Very Fast Re-Annealing</i>	130

Bibliografia

- Abba, I. A. e Hastaoglu, M. A. (1997). Modeling of Multi Gas-Solid Reactions: a Transient Model. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(3):583–595. 2 citações na página: [234](#).
- Agarwal, N. (1993). *Modeling of Continuous Pulping*. Tese de Doutorado, University of Washington, Washington, EUA. 8 citações em 7 páginas: [47](#), [49](#), [50](#), [51](#), [54](#), [173](#) e [188](#).
- Agarwal, N. e Gustafson, R. (1997). A contribution to the modeling of kraft pulping. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(1):8–15. 4 citações em 4 páginas: [47](#), [50](#), [51](#) e [243](#).
- Agarwal, N.; Gustafson, R. e Arasakesari, S. (1994). Modeling the effect of chip size in kraft pulping. *Paperi ja Puu*, 76(6–7):410–416. 4 citações em 4 páginas: [51](#), [169](#), [173](#) e [205](#).
- Aguiar, H. C. I. L. e Filho, R. M. (1998). Modeling and optimization of pulp and paper processes using neural networks. *Computers & Chemical Engineering*, 22(Suplemento 1):S981–S984. doi: [10.1016/S0098-1354\(98\)00195-1](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00195-1). 2 citações em 2 páginas: [54](#) e [55](#).
- Akhtaruzzaman, A. F. M. e Virkola, N.-E. (1979a). Influence of chip dimensions in kraft pulping — Part I. Mechanism of movement of chemicals into chips. *Paperi ja Puu*, 61(9):578–580. 3 citações em 2 páginas: [50](#) e [169](#).
- Akhtaruzzaman, A. F. M. e Virkola, N.-E. (1979b). Influence of chip dimensions in kraft pulping — Part II. Present state and scope of the study. *Paperi ja Puu*, 61(10):629–634. 1 citação na página: [50](#).
- Akhtaruzzaman, A. F. M. e Virkola, N.-E. (1979c). Influence of chip dimensions in kraft pulping — Part III. Effect on delignification and a mathematical model for predicting the pulping parameters. *Paperi ja Puu*, 61(11):737–749. 2 citações na página: [50](#).

- Akhtaruzzaman, A. F. M. e Virkola, N.-E. (1979d). Influence of chip dimensions in kraft pulping — Part IV. Effect on screened pulp yield and effective alkali consumption; predictive mathematical models. *Paperi ja Puu*, 61(12):805–812, 814. 1 citação na página: 50.
- Akhtaruzzaman, A. F. M. e Virkola, N.-E. (1980a). Influence of chip dimensions in kraft pulping — Part V. Effect on total yield and screening rejects; predictive mathematical models. *Paperi ja Puu*, 62(1):15–26. 1 citação na página: 50.
- Akhtaruzzaman, A. F. M. e Virkola, N. E. (1980b). Influence of chip dimensions in kraft pulping — Part VI. Effect on the viscosity, fibre length and Bauer-McNett classification of unbleached pulp; predictive mathematical models. *Paperi ja Puu*, 62(2):70–79. 1 citação na página: 50.
- Al-Awami, L.; Sidrak, Y. e Bettayeb, M. (1999). Classical and dynamic matrix control of kamyr digesters — A comparative study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(10):3950–3956. doi: [10.1021/ie9901325](https://doi.org/10.1021/ie9901325). 1 citação na página: 53.
- Allison, B. J.; Dumont, G. A. e Novak, L. H. (1991). Multi-input adaptive-predictive control of kamyr digester chip level. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(1):111–119. 1 citação na página: 55.
- Allison, B. J.; Dumont, G. A.; Novak, L. H. e Cheetham, W. J. (1990). Adaptive-predictive control of kamyr digester chip level. *AIChE Journal*, 36(7):1075–1086. doi: [10.1002/aic.690360714](https://doi.org/10.1002/aic.690360714). 1 citação na página: 55.
- Alves, J. F. (2001). *Indústria da Pasta e do Papel em Portugal — O grupo Portucel*. Portucel SGPS. ISBN 7927970028. 1 citação na página: 5.
- Amirthalingam, R. e Lee, J. H. (1997). Subspace identification based inferential control of a continuous pulp digester. *Computers & Chemical Engineering*, 21(Suplemento):S1143–S1148. doi: [10.1016/S0098-1354\(97\)87656-9](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(97)87656-9). 1 citação na página: 53.
- Amirthalingam, R. e Lee, J. H. (1999). Subspace identification based inferential control applied to a continuous pulp digester. *Journal of Process Control*, 9:397–406. doi: [10.1016/S0959-1524\(99\)00010-4](https://doi.org/10.1016/S0959-1524(99)00010-4). 1 citação na página: 53.

- Araújo, A.; Ferreira, J. A.; Fernandes, N. e Oliveira, P. (2007). Using splitting methods in continuous digester modeling. *Applied Mathematical Modelling*. doi: [10.1016/j.apm.2007.06.024](https://doi.org/10.1016/j.apm.2007.06.024). No prelo. 1 citação na página: 245.
- Araújo, A.; Ferreira, J. A.; Fernandes, N. C. P. e Oliveira, P. (2004). Simulation of the transient behaviour of a digester used in the pulp and paper industry. In Barbosa-Póvoa, A. e Matos, H. (editores), *European Symposium on Computer-Aided Process Engineering, ESCAPE-14, 16-19 May 2004, Lisbon, Portugal*, volume 18 de *Computer Applications in Chemical Engineering*, páginas 325–330. Elsevier Science, Amesterdão, Holanda. ISBN 0444516948. 1 citação na página: 245.
- Aris, R. (1999). *Mathematical Modeling: A Chemical Engineer's Perspective*, volume 1 de *Process Systems Engineering*. Academic Press. ISBN 0126045852. 2 citações em 2 páginas: 66 e 80.
- Beccari, C. (1997). Typesetting mathematics for science and technology according to ISO 31/XI. *TUGboat*, 18(1):39–48. URL <http://www.tug.org/TUGboat/Articles/tb18-1/tb54becc.pdf>. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 247.
- Belanger, P. R.; Rochon, L.; Dumont, G. A. e Gendron, S. (1986). Self-tuning control of chip level in a kamyrdigester. *AIChE Journal*, 32(1):65–75. doi: [10.1002/aic.690320108](https://doi.org/10.1002/aic.690320108). 1 citação na página: 55.
- Bhartiya, S. e Doyle III, F. (2004). Mathematical model predictions of a plugging phenomenon in an industrial single-vessel pulp digester. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17):5225–5232. doi: [10.1021/ie034314h](https://doi.org/10.1021/ie034314h). 1 citação na página: 54.
- Bhartiya, S.; Dufour, P. e Doyle III, F. J. (2003). Fundamental thermal-hydraulic pulp digester model with grade transition. *AIChE Journal*, 49(2):411–425. doi: [10.1002/aic.690490212](https://doi.org/10.1002/aic.690490212). 2 citações em 2 páginas: 52 e 54.
- Bird, R. B.; Stewart, W. E. e Lightfoot, Edwin, N. (1960). *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons. ISBN 047107392X. 2 citações em 2 páginas: 80 e 85.
- Bloodgood, L. (2006). *The Effects of Increasing Chinese Demand on Global Commodity Markets*. Staff Research Study 28, Publication 3864, Office of Industries, U.S. International Trade Commission, Washington, EUA. URL <http://hotdocs>.

- usitc.gov/docs/pubs/research_working_papers/pub3864-200606.pdf. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 6.
- Boyer, B. e Rudie, A. (1999). Measurement of delignification diversity within kraft pulping process. In Brogdon, B. N. (editor), *Fundamental Advances and Innovations in the Pulp and Paper Industry*, volume 95 de *AIChE Symposium Series*, páginas 14–20. American Institute of Chemical Engineers. ISBN 0816908168. URL <http://smartech.gatech.edu/bitstream/1853/2409/1/tps-759.pdf>. [Última consulta em 2007/08/29]. 2 citações em 2 páginas: 52 e 169.
- Brown, P. N.; Hindmarsh, A. C. e Petzold, L. (1998). Consistent initial condition calculation for differential-algebraic systems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 19(5):1495–1512. doi: 10.1137/S1064827595289996. 2 citações na página: 195.
- Brown, P. N.; Hindmarsh, A. C. e Petzold, L. R. (1994). Using Krylov methods in the solution of large-scale differential-algebraic systems. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 15:1467–1488. doi: 10.1137/0915088. 2 citações na página: 195.
- Burazin, M. A. (1986). *A Dynamic Model of Kraft-Anthraquinone Pulping*. Tese de Doutorado, Lawrence University, Appleton, Wisconsin, EUA. URL http://smartech.gatech.edu/bitstream/1853/5743/1/burazin_ma.pdf. [Última consulta em 2007/08/30]. 1 citação na página: 46.
- Burazin, M. A. e McDonough, T. J. (1988). Building a mechanistic model of kraft-anthraquinone pulping kinetics. *Tappi Journal*, 71:165–169. URL <http://smartech.gatech.edu/bitstream/1853/2419/1/tps-250.pdf>. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 46.
- Caracotsios, M. e Stewart, W. E. (1985). Sensitivity analysis of initial value problems with mixed ODEs and algebraic equations. *Computers & Chemical Engineering*, 9(4):359–365. doi: 10.1016/0098-1354(85)85014-6. 1 citação na página: 117.
- Caracotsios, M. e Stewart, W. E. (1995). Sensitivity analysis of initial-boundary-value problems with mixed PDEs and algebraic equations. *Computers & Chemical Engineering*, 19(9):1019–1030. doi: 10.1016/0098-1354(94)00090-B. 1 citação na página: 117.
- Carvalho, M. G. V. S. (1999). *Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus*. Tese de Doutorado, Univer-

- cidade de Coimbra, Coimbra, Portugal. 14 citações em 11 páginas: 3, 14, 17, 18, 20, 26, 28, 35, 36, 45 e 149.
- Celpe (2006). *Boletim Estatístico 2005*. Relatório estatístico, Associação da Indústria Papeleira Portuguesa, Lisboa, Portugal. URL http://www.celpe.pt/images/pdf/art209_en_be_2005.pdf. [Última consulta em 2007/08/29]. 3 citações em 2 páginas: 4 e 5.
- Celpe (2007). Indústria papeleira portuguesa apresenta resultados acima da média europeia do sector. Associação da Indústria Papeleira Portuguesa. WWW. URL <http://www.celpe.pt/index.php?article=191&visual=19&id=10>. [Última consulta em 27/06/2007]. 1 citação na página: 4.
- CEPI (2006). *Annual Statistics 2005 European Pulp and Paper Industry*. Relatório estatístico, Confederation of European Paper Industries, Bruxelas, Bélgica. URL <http://www.cepi.org/DocShare/Common/GetFile.asp?PortalSource=1138&DocID=20&mfd=off&pdoc=1>. [Última consulta em 2007/08/29]. 4 citações em 2 páginas: 6 e 7.
- Christensen, T.; Albright, C. F. e Williams, T. J. (1982). *A Mathematical Model of the Kraft Pulping Process*. Relatório Técnico 129, Purdue University, West Lafayette, EUA. 6 citações em 6 páginas: 45, 52, 53, 105, 106 e 121.
- Christensen, T. e Williams, T. J. (1983). A kinetic mathematical model for the kraft pulping of wood. In *Tappi Annual Meeting*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Tappi Journal Preprints. 1 citação na página: 45.
- Clark, J. (1985). *Pulp Technology and Treatment for Paper*. Miller Freeman Publications, 2ª edição. 2 citações em 2 páginas: 7 e 17.
- Courchene, C. E. (1998). The tried, the true, and the new — Getting more pulp from chips modifications to the kraft process for increased yield. In *Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, páginas 11–20. Tappi, Atlanta, EUA. URL http://www.tappi.org/s_tappi/doc_bookstore.asp?CID=5232&DID=508660. [Última consulta em 2007/08/13]. Também disponível em <http://smartech.gatech.edu/dspace/bitstream/1853/2087/1/tps-698.pdf>. 1 citação na página: 52.
- Daniel, A. I. D.; Neto, C. P.; Evtuguin, D. V. e Silvestre, A. J. D. (2003). Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *Tappi Journal*, 2(5):2174–2178.

- URL http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4558&DID=510052. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 48.
- Dayal, B. S.; MacGregor, J. F.; Taylor, P. A.; Kildaw, R. e Marcikic, S. (1994). Application of feedforward neural networks and partial least squares regression for modelling kappa number in a continuous kamyrd digester. *Pulp & Paper Canada*, 95(1):T7–T13. 1 citação na página: 54.
- Denbigh, K. G. (1951). *The Thermodynamics of the Steady-state*. Methuen's monographs on chemical subjects. Wiley, Nova Iorque, EUA, 1ª edição. 1 citação na página: 67.
- Denn, M. M. (1987). *Process Modeling*. Longman Scientific & Technical. ISBN 0470206683. 2 citações em 2 páginas: 80 e 85.
- DGOTDU (2007). Caracterização e organização do território. Direcção Geral do Ordenamento do Território e Desenvolvimento Urbano. WWW. URL http://www.dgotdu.pt/PresentationLayer/dgotdu_site_ordcart00.aspx. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 4.
- Douglas, J. M. (1972). *Process Dynamics and Control — Analysis of Dynamic Systems*, volume 1 de *Physical and Chemical Engineering Sciences*. Prentice-Hall. ISBN 0137230494. 1 citação na página: 121.
- Edwards, L. e Norberg, S.-E. (1973). Alkaline delignification kinetics. A general model applied to oxygen bleaching and kraft pulping. *Tappi Journal*, 56(11):108–111. 1 citação na página: 45.
- Emerton, H. W. R. (1980). The fibrous raw materials of paper. In Rance, H. R. (editor), *The raw materials and processing of paper making*, volume 1 de *Handbook of Paper Science*, páginas 91–138. Elsevier, Amesterdão, Holanda. ISBN 0444417788. 5 citações em 3 páginas: 15, 17 e 18.
- Engström, J. G. J. e Hjort, L. A. (1996). Important parameters for elimination of inhomogeneity in kraft pulping. In *5textsuperscriptth international conference on new available techniques*. *World Pulp and Paper Week*, volume 1, páginas 484–497. SPCI, Estocolmo, Suécia. 1 citação na página: 51.
- Fernandes, N. C. P. e Castro, J. A. A. M. (2000). Steady-state simulation of a continuous moving bed reactor in the pulp and paper industry. *Chemical Engineering*

- Science*, 55(18):3729–3738. doi: [10.1016/S0009-2509\(00\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00063-4). 4 citações em 4 páginas: [127](#), [133](#), [134](#) e [155](#).
- Ferreira, P. J. T. (2000). *Estudo de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira*. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal. 3 citações em 3 páginas: [14](#), [17](#) e [18](#).
- Ferreira, R. M. Q. (1988). *Contribuição para o Estudo de Reactores Catalíticos de Leito Fixo: Efeito da Convecção em Catalisadores de Poros Largos e Casos de Catalisadores Bidispersos*. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Porto, Portugal. 1 citação na página: [235](#).
- Ferreira, R. M. Q.; Costa, A. C. A. e Rodrigues, A. E. (1996). Effect of intraparticle convection on the transient behavior of fixed-bed reactors: finite differences and collocation methods for solving unidimensional models. *Computers & Chemical Engineering*, 20(10):1201–1225. doi: [10.1016/0098-1354\(95\)00230-8](https://doi.org/10.1016/0098-1354(95)00230-8). 1 citação na página: [236](#).
- Filho, R. M.; Aguiar, H. C. e Polowski, N. V. (2000). Hybrid modelling development for a continuous industrial kraft pulping digester. In Puigjaner, L. (editor), *European Symposium on Computer Aided Process Engineering, ESCAPE 15*. Barcelona, 29 de Maio – 1 de Junho. 1 citação na página: [55](#).
- Froment, G. F. e Bischoff, K. B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley and Sons, Inc, Nova Iorque, EUA, 2ª edição. ISBN 471510440. 2 citações em 2 páginas: [181](#) e [185](#).
- Fuller, W. S. (1985). Chip pile storage — A review of practices to avoid deterioration and economic losses. *Tappi Journal*, 68(8):48–52. 1 citação na página: [20](#).
- Funkquist, J. (1993). *On Modeling and Control of a Continuous Pulp Digester*. Relatório Técnico TRITA-REG 9301, Kungl Tekniska Högskolan (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia. 1 citação na página: [52](#).
- Funkquist, J. (1994a). A dynamic model of the continuous digester suitable for system identification. In *36th SIMS Simulation Conference*. Estocolmo, Suécia. 1 citação na página: [54](#).
- Funkquist, J. (1994b). *Dynamic Modeling of the Continuous Digester — A Simulation Study*. Relatório Técnico IR-S3-REG-9405, Kungl Tekniska Högskolan

- (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia. 2 citações em 2 páginas: 52 e 54.
- Funkquist, J. (1995). *Modelling and Identification of a Distributed Parameter Process: the Continuous Digester*. Tese de Doutorado, Kungl Tekniska Högskolan (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia. 1 citação na página: 54.
- Gear, C. W. (1971). Simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 18(1):89–95. 1 citação na página: 117.
- Gerald, C. F. e Wheatley, P. O. (1984). *Applied Numerical Analysis*. Addison-Wesley Publishing Company. ISBN 0201115778. 2 citações em 2 páginas: 119 e 190.
- Gilarranz, M. A.; Santos, A.; Garcia, J.; Oliet, M. e Rodriguez, F. (2002). Kraft pulping of *Eucalyptus globulus*: kinetics of residual delignification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(8):1955–1959. doi: 10.1021/ie0108907. 1 citação na página: 47.
- Giudici, R. e Park, S. W. (1996). Kinetic model for kraft pulping of hardwood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(3):856–863. doi: 10.1021/ie950341z. 1 citação na página: 46.
- Gomes, C. M.; Mokfienski, A.; Mounter, A. e Colodette, J. L. (2003). Effect of pH and temperature on lignin precipitation during pulping and washing. *IPPTA Journal*, 15(1). 1 citação na página: 37.
- gPS (2007). *Relatório & Contas 2006*. Relatório de gestão, grupo Portucel-Soporcel, Setúbal, Portugal. URL <http://www.portucelsoporcel.com/eng/investors/annualreports.html>. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 5.
- Grundelius, R. (1990). Determining the basic density of wood chips. *Tappi Journal*, 73(4):183–189. URL http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4872&DID=519441. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 21.
- Gullichsen, J. e Fogelholm, C.-J. (editores) (2000). *Chemical Pulping*, volume 6A de *Papermaking Science and Technology*. Fapet Oy, Helsínquia, Finlândia. ISBN 9525216063. 29 citações em 20 páginas: 8, 10, 11, 13, 15, 17, 18, 25, 26, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 59, 60, 61, 63 e 239.

- Gullichsen, J.; Kolehmainen, H. e Sundqvist, H. (1992). On the nonuniformity of the kraft cook. *Paperi ja Puu*, 74(6):486–490. 4 citações em 3 páginas: 50, 51 e 169.
- Gustafson, R. R. (1988). The role of diffusion during initial delignification of alkaline pulping. *Tappi Journal*, 71(4):145–147. 3 citações em 2 páginas: 49 e 169.
- Gustafson, R. R.; Shelder, C. A.; McKean, W. T. e Finlayson, B. A. (1983). Theoretical model of the kraft pulping process. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22(1):87–96. doi: 10.1021/i200020a016. 10 citações em 8 páginas: 46, 49, 50, 51, 188, 219, 222 e 242.
- Gustavsson, C. (2006). *On the Interrelation Between Kraft Cooking Conditions and Pulp Composition*. Tese de Doutorado, Kungl Tekniska Högskolan (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia. URL http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_kth_diva-4232-2__fulltext.pdf. [Última consulta em 2007/08/31]. 1 citação na página: 43.
- Gustavsson, M. (2007). *The Significance of Liquor-to-Wood Ratio on the Reaction Kinetics of Spruce Sulphate Pulping*. Tese de Mestrado, Karlstad University, Karlstad, Suécia. URL http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_kau_diva-805-1__fulltext.pdf. [Última consulta em 2007/08/31]. 1 citação na página: 47.
- Haapanen, P. (2006). Paper: An indispensable material for 2000 years. *Sulzer Technical Review*, -(4):4–7. URL http://www.sulzerpumps.com/Portaldata/7/Resources/03_newsmedia/str/2006/2006_4_haapanen_e.pdf. [Última consulta em 2007/08/29]. 2 citações em 2 páginas: 5 e 6.
- Härkönen, E. J. (1987). A mathematical model for two-phase flow in a continuous digester. *Tappi Journal*, 70(12):122–126. 4 citações em 3 páginas: 52, 53 e 70.
- Hartler, N. (1962). Penetration and diffusion in sulfate cooking. *Paperi ja Puu*, 44(7):365–374. 1 citação na página: 49.
- Hartler, N. (1986). Chipper design and operation for optimum chip quality. *Tappi Journal*, 69(10):62–66. 1 citação na página: 20.
- Hartler, N. (1996). Achievement and significance of optimal chip quality. *Tappi Journal*, 79(2):259–264. URL http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4853&DID=518968. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 20.

- Hatton, J. V. (1973). Development of yield prediction equations in kraft pulping. *Tappi Journal*, 56(7):97–111. 1 citação na página: 44.
- Hatton, J. V. (1978a). Effect of chip size on the kraft pulping of canadian hardwoods. *Transactions*, 79(6):49–55. 1 citação na página: 44.
- Hatton, J. V. (1978b). Kraft pulping efficiency — The ratio of screened-pulp yield to effective alkali consumed. *Tappi Journal*, 61(6):51–54. 1 citação na página: 44.
- Hatton, J. V. e Keays, J. L. (1973). Effect of chip geometry and moisture on yield and quality of kraft pulps from western hemlock and black spruce. *Pulp & Paper Magazine of Canada*, 74(1):79–87. 1 citação na página: 44.
- Hindmarsh, A. C.; Brown, P. N.; Grant, K. E.; Lee, S. L.; Serban, R.; Shumaker, D. E. e Woodward, C. S. (2005). SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 31(3):363–396. doi: 10.1145/1089014.1089020. 1 citação na página: 245.
- Hinrichs, D. D. (1967). The effect of kraft pulping variables on delignification. *Tappi Journal*, 50(4):173–175. 1 citação na página: 45.
- Hjort, A. (1999). Comunicação pessoal. 2 citações em 2 páginas: 154 e 241.
- Hortal, J. A. G. e Pastor, J. F. C. (1992). *El Proceso al Sulfato*, volume I. Universidad Politecnica de Catalunya, 2ª edição. URL http://bibliotecnica.upc.es/llibres/pdf/34081/34081_3.pdf. [Última consulta em 2007/08/29]. 6 citações em 6 páginas: 7, 8, 9, 20, 26 e 36.
- Ingber, L. (1989). Very fast simulated re-annealing. *Mathematical Computer Modelling*, 12:967–973. doi: 10.1016/0895-7177(89)90202-1. 1 citação na página: 130.
- Jacobson, S. e Nguyen, K. (1998). Modelling the effect of fibre properties and operating conditions on diffusion washing of different eucalypt kraft fibres. *Appita Journal*, 51(3):213–218. 1 citação na página: 50.
- Jiménez, G.; Gustafson, R. R. e McKean, W. T. (1989). Modelling incomplete penetration of kraft pulping liquor. *Journal of Pulp and Paper Science*, 15(3):J110–J115. 2 citações em 2 páginas: 50 e 188.

- Johnsson, L. (1970). *Mathematical Models of the Kraft Cooking Process*. Relatório Técnico 11, Chalmers University of Technology, Gotemburgo, Suécia. 1 citação na página: 52.
- Kamyr (1995). *Digester Update*. Kamyr Inc, Nova Iorque, EUA, 8ª edição. 4 citações em 4 páginas: 40, 59, 60 e 61.
- Kappen, J.; Manninen, J. e Ritala, R. (editores) (2005). *Proceedings of Model Validation Workshop*. VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finlândia. ISBN 951386300X. URL <http://www.vtt.fi/inf/pdf/symposiums/2005/S238.pdf>. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 68.
- Kayihan, F.; Bills, A. e Hart, P. W. (2005). Mill application of a new continuous digester model. *AIChE Journal*, 51(9):2489–2494. doi: 10.1002/aic.10497. 1 citação na página: 54.
- Kayihan, F.; Gelormino, M. S.; Hanczyc, E. M.; Doyle III, F. J. e Arkun, Y. (1996). A kamyr continuous digester model for identification and controller design. In *13th IFAC World Congress*. São Francisco, EUA. 1 citação na página: 53.
- Kehoe, J. P. G. e Aris, R. (1973). Communications on the theory of diffusion and reaction — IX. Internal pressure and forced flow for reactions with volume change. *Chemical Engineering Science*, 28(11):2094–2098. doi: 10.1016/0009-2509(73)85055-9. 1 citação na página: 234.
- Kerr, A. J. (1970). The kinetics of kraft pulping — Progress in the development of a mathematical model. *Appita Journal*, 24(3):180–188. 1 citação na página: 45.
- Kerr, A. J. e Uprichard, J. M. (1976). The kinetics of kraft pulping — Refinement of a mathematical model. *Appita Journal*, 30(1):48–54. 1 citação na página: 45.
- Kitin, P.; Sano, Y. e Funada, R. (2003). Three-dimensional imaging and analysis of differentiating secondary xylem by confocal microscopy. *IAWA Journal*, 24(3):211–222. URL [http://bio.kuleuven.be/sys/iawa/PDF/IAWAJ21-25/24\(3\)2003/24\(3\)211-222.pdf](http://bio.kuleuven.be/sys/iawa/PDF/IAWAJ21-25/24(3)2003/24(3)211-222.pdf). [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 16.
- Kleinert, T. N. (1966). Mechanisms of alkaline delignification — I. The overall reaction pattern. *Tappi Journal*, 49(2):53–57. 2 citações na página: 45.

- Kocurek, M. J.; Grace, T. M. e Malcolm, E. W. (editores) (1989). *Alkaline pulping*, volume 5 de *Pulp and Paper Manufacture*. Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Atlanta, EUA, 3ª edição. ISBN 0919893716. 27 citações em 20 páginas: 7, 8, 9, 10, 13, 18, 20, 24, 25, 26, 28, 36, 38, 48, 60, 61, 168, 169, 171 e 242.
- Kolseth, P. e de Ruvo, A. (1986). *Paper Structure and Properties*, volume 8 de *International Fiber Science and Technology Series*, capítulo 1: The Cell Wall Components of Wood Pulp Fibers, páginas 3–25. Marcel Dekker Inc, Nova Iorque, EUA. ISBN 0824775600. 5 citações em 3 páginas: 16, 18 e 26.
- Komiyama, H. e Inoue, H. (1974). Effects of intraparticle flow on catalytic reactions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 7(4):281–286. 2 citações em 2 páginas: 234 e 235.
- Kondo, R. e Sarkanen, K. V. (1984). Kinetics of lignin and hemicellulose dissolution during the initial stage of alkaline pulping. *Holzforschung*, 38(1):31–36. 2 citações em 2 páginas: 45 e 49.
- Leitão, A. e Rodrigues, A. E. (1996). Modeling of biodegradation/adsorption combined process in fixed-bed biofilm reactors: Effects of the intraparticle convection flow. *Chemical Engineering Science*, 51(20):4595–4604. doi: 10.1016/0009-2509(96)00320-X. 1 citação na página: 236.
- LéMon, S. e Teder, A. (1973). Kinetics of the delignification in kraft pulping — I. Bulk delignification of pine. *Svensk Papperstidning*, 76(11):407–414. 1 citação na página: 45.
- Levenspiel, O. (2002). Modeling in Chemical Engineering. *Chemical Engineering Science*, 57(22–23):4691–4696. doi: 10.1016/S0009-2509(02)00280-4. 1 citação na página: 67.
- Li, J. e Gellerstedt, G. (1998). On the structural significance on the kappa number measurement. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 13(2):153–158. 1 citação na página: 48.
- Li, J.; Moeser, G. e Roen, L. (2000). Nonuniformity of carbohydrate degradation during kraft pulping — Measurement and modeling using a modified G-factor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(4):916–921. doi: 10.1021/ie9902941. 2 citações em 2 páginas: 50 e 169.

- Li, J.; Phoenix, A. e Macleod, J. (1997). Diffusion of lignin macromolecules within the fibre walls of kraft pulp. Part I: determination of the diffusion coefficient under alkaline conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(1):16–22. 1 citação na página: 49.
- Li, S. e Petzold, L. R. (1999). *Design of New DASPK for Sensitivity Analysis*. Relatório Técnico TRCS99-28, University of California at Santa Barbara, Santa Bárbara, Califórnia, EUA. URL http://math.lanl.gov/~shenli/publications/daspk_doc.pdf. [Última consulta em 2007/08/31]. 1 citação na página: 195.
- Lin, C. P. e Jane, C. Y. (1978). Development of a kappa number prediction equation in kraft pulping for all types of hardwood. *Tappi Journal*, 61(2):72–74. 1 citação na página: 44.
- Lopes, J. C. B.; Dias, M. M.; Mata, V. G. e Rodrigues, A. E. (1995). Flow field and non-isothermal effects on diffusion, convection and reaction in permeable catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(1):148–157. doi: 10.1021/ie00040a013. 1 citação na página: 235.
- Magalhães, S. L. F.; Bastos, M. J. T. G.; Martins, A. J. R.; Simões, R. M. S. e Castro, J. A. A. M. (1998). Mass transfer of inorganic chemicals in wood chips during the impregnation stage of kraft cooking. In *7th International Chemical Engineering Conference, Chempor98*, páginas 1271–1278. IST-UTL, Lisboa, Portugal. 1 citação na página: 138.
- Maras, J. T.; Stark, G. B.; Albright, L. F. e Williams, T. J. (1986). *Modelling and Simulation of a Kamyr Digester*. Relatório Técnico 150, Purdue University, West Lafayette, EUA. 2 citações em 2 páginas: 52 e 121.
- Marcoccia, B. S.; Laakso, R. e McClain, G. (1996). Lo-Solids pulping: principles and applications. *Tappi Journal*, 79(6):179–188. URL http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4863&DID=518488. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 40.
- Mata, M. M. P. G. (2007). A Engenharia Química na indústria do papel. Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Química. Bragança, Portugal. 4 citações em 2 páginas: 4 e 5.
- Mašura, V. (1993). A mathematical model for kraft pulping expressed by a logarithmic straight-line equation. *Tappi Journal*, 76(11):105–109. URL <http://>

- www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4809&DID=520333. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 44.
- McKibbins, S. W. (1960). Application of diffusion theory to the washing of kraft cooked wood chips. *Tappi Journal*, 43(10):801–805. 5 citações em 3 páginas: 49, 169 e 171.
- Meghanathan, N.; Saucedo, V. M. e Krishnagopalan, G. A. (2000). Modeling of kraft pulping process based on on-line data from near infrared analyzer. In Brogdon, B. N. (editor), *Fundamentals and Numerical Modeling of Unit Operations in the Forest Products Industries*, volume 96 de *AIChE Symposium Series*, páginas 36–41. American Institute of Chemical Engineers. ISBN 0816908273. 1 citação na página: 47.
- Michelsen, F. (1995). *A Dynamic Mechanistic Model and Model-based Analysis of a Continuous Kamyr Digester*. Tese de Doutorado, Norges Tekniske Høgskole (Instituto Norueguês de Tecnologia), Trondheim, Noruega. 8 citações em 3 páginas: 53, 54 e 85.
- Michelsen, F. A. e Foss, B. A. (1996). A dynamic model of the interaction between the chemical reactions and the residence time in a continuous digester. *Tappi Journal*, 79(4):170–176. URL http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4734&DID=518471. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 53.
- Michelsen, F. A. e Foss, B. F. (1994). Modeling and simulation of the mass flow and reaction kinetics in a continuous kamyr steam/liquour phase digester. *Modeling, Identification and Control*, 15(1):33–53. 3 citações na página: 53.
- Mirams, S. e Nguyen, K. L. (1996). Kinetics of kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. In Hart, P. W. (editor), *Fundamentals and Applications in Pulping, Paper Making, and Chemical Preparation: The 1995 Forest Products Symposium*, volume 92 de *AIChE Symposium Series*, páginas 1–9. American Institute of Chemical Engineers. ISBN 0816907064. 12 citações em 10 páginas: iv, viii, 47, 54, 188, 189, 190, 199, 242 e 254.
- Miyaniishi, T. e Shimada, H. (2001). Improvement of pulp strength and yield by computer simulation of Lo-Solids kraft cooking. *Tappi Journal*, 84(6):1–22. URL http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4882&DID=520302. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 54.

- Moura, M. J. C. (1999). *Caracterização Morfológica da Madeira de Eucalyptus globulus: Estudos de Variabilidade numa Árvore*. Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal. 4 citações em 4 páginas: [14](#), [16](#), [20](#) e [21](#).
- Musavi, M. T.; Domnisoru, C.; Smith, G.; Coughlin, D. R. e Gould, A. L. (1999). A neuro-fuzzy system for prediction of pulp digester K-number. In *International Joint Conference on Neural Networks, IJCNN'99*, volume 6, páginas 4253–4258. URL <http://ieeexplore.ieee.org/iel5/6674/17953/00830849.pdf?isnumber=17953&prod=STD&arnumber=830849&arnumber=830849&arSt=4253&ared=4258+vol.6&arAuthor=Musavi%2C+M.T.%3B+Domnisoru%2C+C.%3B+Smith%2C+G.%3B+Coughlin%2C+D.R.%3B+Gould%2C+A.L.> 1 citação na página: [55](#).
- Nan, H. S.; Dias, M. M.; Lopes, J. C. B. e Rodrigues, A. E. (1996). Diffusion, convection and reaction in catalyst particles: analogy between slab and cylinder geometries. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 61(2):113–122. doi: [10.1016/0923-0467\(96\)80019-4](https://doi.org/10.1016/0923-0467(96)80019-4). 1 citação na página: [235](#).
- Neretnieks, I. (1972). Analysis of some washing experiments of cooked chips. *Svensk Papperstidning*, 20(15):819–825. 5 citações em 5 páginas: [49](#), [51](#), [54](#), [169](#) e [171](#).
- Nguyen, K. L. e Dang, V. (2006). The fractal nature of kraft pulping kinetics applied to thin *Eucalyptus nitens* chips. *Carbohydrate Polymers*, 64(1):104–111. doi: [10.1016/j.carbpol.2005.10.036](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.10.036). 1 citação na página: [47](#).
- Nir, A. e Pismen, L. M. (1977). Simultaneous intraparticle forced convection, diffusion and reaction in a porous catalyst. *Chemical Engineering Science*, 32(1):35–41. doi: [10.1016/0009-2509\(77\)80192-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)80192-9). 1 citação na página: [235](#).
- Nóbrega, A. e Castro, J. A. A. M. (1997). *Modelo Cinético — Cozimento do Eucalyptus globulus*. Relatório interno, RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, Eixo, Portugal. 19 citações em 13 páginas: [iv](#), [viii](#), [20](#), [47](#), [77](#), [93](#), [96](#), [97](#), [129](#), [188](#), [189](#), [190](#) e [240](#).
- Olm, L. e Tistad, G. (1979). Kinetics of the initial stage of kraft pulping. *Svensk Papperstidning*, 82(15):458–464. 2 citações em 2 páginas: [45](#) e [87](#).
- Padhiyar, N.; Gupta, A.; Gautam, A.; Bhartiya, S.; Doyle III, F. J.; Dash, S. e Gaikwad, S. (2006). Nonlinear inferential multi-rate control of kappa number

- at multiple locations in a continuous pulp digester. *Journal of Process Control*, 16(10):1037–1053. doi: [10.1016/j.jprocont.2006.07.003](https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2006.07.003). 1 citação na página: 53.
- Patankar, S. V. (1980). *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Computational Methods in Mechanics and Thermal Sciences. Taylor & Francis. ISBN 0891165223. 1 citação na página: 121.
- Petzold, L. R. (1982). *A Description of DASSL: a Differential/Algebraic System Solver*. Relatório Técnico 82-8637, Sandia National Laboratories, Livermore, EUA. 1 citação na página: 117.
- Pfeiffer, J. F.; Chen, J. C. e Hsu, J. T. (1996). Permeability of gigaporous particles. *AIChE Journal*, 42(4):932–936. doi: [10.1002/aic.690420406](https://doi.org/10.1002/aic.690420406). 1 citação na página: 236.
- Pismen, L. M. (1976). Convective currents induced by chemical reactions in partially-filled porous media. *Chemical Engineering Science*, 31(8):693–699. doi: [10.1016/0009-2509\(76\)87012-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(76)87012-1). 1 citação na página: 235.
- Pougatch, K.; Salcudean, M. e Gartshore, I. (2006). A numerical model of the reacting multiphase flow in a pulp digester. *Applied Mathematical Modelling*, 30(2):209–230. doi: [10.1016/j.apm.2005.03.016](https://doi.org/10.1016/j.apm.2005.03.016). 1 citação na página: 54.
- Pu, Q. (1991). *Theoretical and Experimental Studies of the RDH (Rapid Displacement Heating) Pulping Process*. Tese de Doutorado, University of Washington, Washington, EUA. 2 citações em 2 páginas: 46 e 93.
- Qiao, M. e Gustafson, R. R. (2006). Influence of fiber scale heterogeneity on softwood kraft pulp kappa uniformity. In *Engineering, Pulping & Environmental Conference*. Atlanta. URL http://www.tappi.org/s_tappi/doc_bookstore.asp?CID=9661&DID=553264. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 52.
- Ragnar G. Sjö Dahl (2006). *Some Aspects on the Effects of Dissolved Wood Components in Kraft Pulping*. Tese de Doutorado, Kungl Tekniska Högskolan (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia. 1 citação na página: 48.
- Rekunen, S.; Jutila, E.; Lähteenmäki, E.; Lönnberg, B. e Virkola, N.-E. (1980). Examination of reaction kinetics in kraft cooking. *Paperi ja Puu*, 62(2):80–90. 1 citação na página: 45.

- Ribeiro, P. (1996). *Manual de operação do digestor e lavagem*. Portucel Industrial SA, Setúbal, Portugal. 11 citações em 8 páginas: [9](#), [24](#), [25](#), [41](#), [59](#), [60](#), [61](#) e [66](#).
- Robertson, L. e Lonnberg, B. (1991). Diffusion in wood. Part 2. The effects of concentration and temperature. *Paperi ja Puu*, 73(7):635–639. 1 citação na página: [49](#).
- Sammartino, L. S. (1996). Lo-Solids cooking trials at Howe Sound Pulp & Paper Ltd. Results were mixed and HSPP will continue to improve digester pulp strength retention. *Pulp & Paper Canada*, 97(3):61–65. 1 citação na página: [40](#).
- Santos, A.; Rodríguez, F.; Gilarranz, M.; Moreno, D. e García-Ochoa, F. (1997). Kinetic modeling of kraft delignification of *Eucalyptus globulus*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(10):4114–4125. doi: [10.1021/ie9701940](https://doi.org/10.1021/ie9701940). 3 citações em 2 páginas: [46](#) e [47](#).
- Saucedo, V. M. e Krishnagopalan, G. A. (1999). Kinetics and state space modeling of modified kraft pulping. In Brogdon, B. N. (editor), *Fundamental Advances and Innovations in the Pulp and Paper Industry*, volume 95 de *AIChE Symposium Series*, páginas 7–13. American Institute of Chemical Engineers. ISBN 0816908168. 1 citação na página: [47](#).
- Sevastyanova, O. (2005). *On the Importance of Oxidizable Structures in Bleached Kraft Pulps*. Tese de Doutorado, Kungl Tekniska Högskolan (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia. 1 citação na página: [48](#).
- Shacham, M. (1986). Numerical solution of constrained nonlinear equations. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 23(8):1455–1481. doi: [10.1002/nme.1620230805](https://doi.org/10.1002/nme.1620230805). 2 citações em 2 páginas: [123](#) e [124](#).
- Shacham, M. e Brauner, N. (2002). Numerical solution of non-linear algebraic equations with discontinuities. *Computers & Chemical Engineering*, 26(10):1449–1457. doi: [10.1016/S0098-1354\(02\)00122-9](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(02)00122-9). 1 citação na página: [123](#).
- Simão, J.; Egas, A.; Baptista, C. e Carvalho, M. (2005a). Heterogeneous kinetic model for the methylglucuronic and hexenuronic acids reactions during kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(9):2997–3002. doi: [10.1021/ie049061m](https://doi.org/10.1021/ie049061m). 1 citação na página: [48](#).
- Simão, J.; Egas, A.; Baptista, C.; Carvalho, M. e Castro, J. (2005b). Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* pulp during

- kraft delignification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(9):2990–2996. doi: 10.1021/ie049062e. 1 citação na página: 48.
- Sixta, H. e Rutkowska, E. W. (2007a). Comprehensive kinetic study on kraft pulping of *Eucalyptus globulus* — Part 1: Delignification and degradation of carbohydrates. *O papel*. URL <http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Sixta%20%20kinetics%20kraft%20pulping%20globulus%20-%20Part%201.pdf>. [Última consulta em 2007/09/04]. Aceite para publicação. 1 citação na página: 47.
- Sixta, H. e Rutkowska, E. W. (2007b). Comprehensive kinetic study on kraft pulping of *Eucalyptus globulus* — Part 2: Formation and degradation of hexenuronic acid. *O papel*. URL <http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Sixta%20%20kinetics%20kraft%20pulping%20globulus-%20Part%202.pdf>. [Última consulta em 2007/09/04]. Aceite para publicação. 1 citação na página: 48.
- Sixta, H. e Rutkowska, E. W. (2007c). Modeling of *Eucalyptus globulus* kraft pulping. In Colodette, J. L. (editor), *International Colloquium on Eucalyptus Pulp, 3^o ICEP. CR-ROM*. SIF – Sociedade de Investigações Florestais, Belo Horizonte, Brasil. URL <http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/3SixtaOral.pdf>. [Última consulta em 2007/08/31]. 1 citação na página: 47.
- Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press, São Diego, EUA, 2^a edição. ISBN 0126474818. 4 citações em 2 páginas: 16 e 17.
- Smith, C. C. e Williams, T. J. (1974). *Mathematical Modeling, Simulation and Control of the Operation of a Kamyra Digester for Kraft Process*. Relatório Técnico 64, Purdue University, West Lafayette, EUA. 4 citações em 4 páginas: 45, 52, 53 e 121.
- Stark, G. B.; Albright, L. F. e Williams, T. J. (1987). *Parameter Identification in the On-line Simulation of the Operation of the Kamyra Digester*. Relatório Técnico 151, Purdue University, West Lafayette, EUA. 2 citações em 2 páginas: 52 e 121.
- Stephanopoulos, G. (1984). *Chemical Process Control — An Introduction to Theory and Practice*. Prentice-Hall International. ISBN 0131285963. 1 citação na página: 85.

- Stone, J. E. (1957). The effective capillary cross-sectional area of wood as a function of pH. *Tappi Journal*, 40(7):539–541. 4 citações em 4 páginas: 48, 49, 169 e 171.
- Sun, W.; Costa, A. V. e Rodrigues, A. E. (1995). Determination of effective diffusivities and convective coefficients of pure gases in single pellets. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 57:285–294. doi: [10.1016/0923-0467\(94\)02877-D](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)02877-D). 1 citação na página: 235.
- Talton Jr, J. H. e Cornell, R. H. (1987). Diffusion of sodium hydroxide in wood at high pH as a function of temperature and the extent of pulping. *Tappi Journal*, 70(3):115–118. 2 citações em 2 páginas: 49 e 169.
- Tasman, J. E. (1981). Kraft delignification models. *Tappi Journal*, 64(3):175–176. 2 citações na página: 44.
- Tyler, D. B. e Edwards, L. L. (1982). Predicting rejects from kraft cooking of overthick chips. *Svensk Papperstidning*, 85(18):R180–R184. 3 citações em 2 páginas: 50 e 169.
- Valente, C. A.; Sousa, A. P. M.; Furtado, F. P. e Carvalho, A. P. (1992). Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: Technological component. *Appita Journal*, 45(6):403–407. 2 citações na página: 3.
- Vanchinathan, S. e Krishnagopalan, G. A. (1997). Dynamic modeling of kraft pulping of southern pine based on on-line liquor analysis. *Tappi Journal*, 80(3):123–133. URL http://www.tappi.org/s_tappi/sec_publications.asp?CID=4671&DID=518927. [Última consulta em 2007/08/29]. 2 citações em 2 páginas: 47 e 87.
- Varma, V. K.; Saucedo, V. M. e Krishnagopalan, G. (1997). Application of alkali profiling and real-time liquor analysis to modified kraft pulping. In Peter W. Hart (editor), *Further Advances in the Forest Products Industries*, volume 93 de *AIChE Symposium Series*, páginas 1–6. American Institute of Chemical Engineers. ISBN 0816907404. 1 citação na página: 47.
- Volk, J. I. e Young, J. J. (1997). Successful Lo-Solids cooking at Hinton. *Pulp & Paper Canada*, 98(3):47–50. 1 citação na página: 40.
- Vroom, K. E. (1957). The “H” factor: a means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. *Pulp & Paper Canada*, 58(3):228–231. 2 citações na página: 43.

- Wilder, H. D. e Daleski, Edward J., J. (1965). Delignification rate studies: Part II of a series on kraft pulping kinetics. *Tappi Journal*, 48(5):293–297. 1 citação na página: 45.
- Williamson, P. N. (2007). AF&PA expects US capacity to remain flat. URL <http://www.paperindustrymag.com/issues/apr07/AF.html>. [Última consulta em 2007/08/31]. 1 citação na página: 7.
- Wisniewski, P. A. e Doyle III, F. J. (1996). A reduced model approach to estimation and control of a kamyr digester. *Computers & Chemical Engineering*, 20(Suppl.):S1053–S1058. doi: 10.1016/0098-1354(96)00183-4. 1 citação na página: 53.
- Wisniewski, P. A. e Doyle III, F. J. (1998). Control structure selection and model predictive control of the Weyerhaeuser digester problem. *Journal of Process Control*, 8(5-6):487–495. doi: 10.1016/S0959-1524(98)00014-6. 1 citação na página: 53.
- Wisniewski, P. A. e Doyle III, F. J. (2001). Model-based predictive control studies for a continuous pulp digester. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 9(3):435–444. doi: 10.1109/87.918897. 1 citação na página: 53.
- Wisniewski, P. A.; Doyle III, F. J. e Kayihan, F. (1997a). Fundamental continuous-pulp-digester model for simulation and control. *AIChE Journal*, 43(12):3175–3192. doi: 10.1002/aic.690431206. 3 citações em 3 páginas: 53, 138 e 145.
- Wisniewski, P. A.; Doyle III, F. J. e Primus, C. J. (1997b). Measurement selection issues for the model predictive control of a kamyr digester. *Pulp & Paper Canada*, 98(7):37–40. 1 citação na página: 53.
- Xiaorong, N. (2005). A glimpse of the future in China: two new APP mills. *Solutions - for People, Processes and Paper*, (4). URL <http://www.thefreelibrary.com/A+glimpse+of+the+future+in+China:+two+new+APP+mills-a0131930955>. [Última consulta em 2007/08/29]. 1 citação na página: 11.

Apêndices

A. Factor de compactação do leito

A Equação (3.82) provém de informação fornecida pelo fabricante do digestor, exposta na Figura A.1.

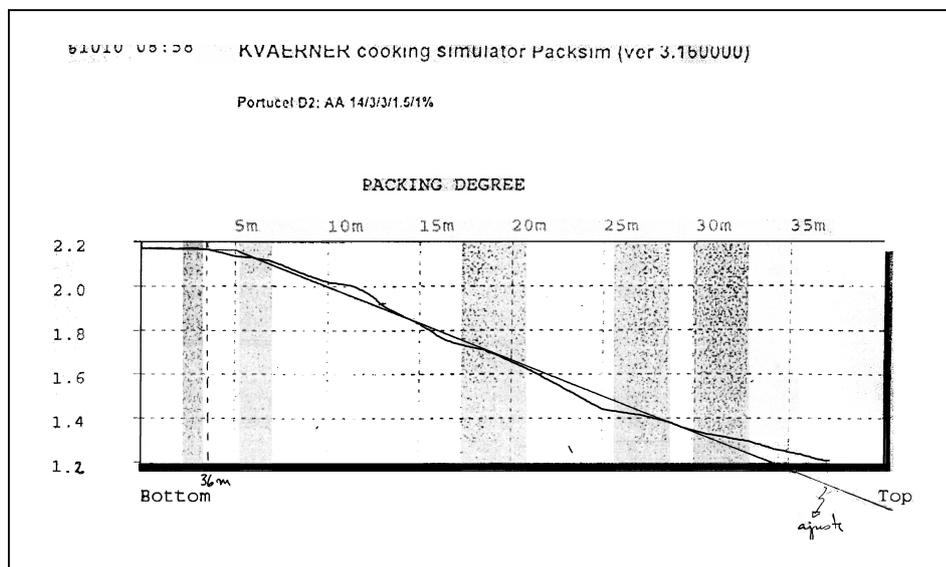


FIGURA A.1.: Factor de compactação do leito de acordo com o fabricante do digestor. Cortesia de P. Barata.

Estes valores foram ajustados grosseiramente com dois segmentos de recta, como se ilustra ainda na Figura A.1, dando origem à Equação (A.1).

$$f_c = \begin{cases} 0,032z + 1,01 & z < 35,9 \\ 2,16 & z \geq 35,9 \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

e que se transcreve no corpo da tese sob a referência (3.82).

B. Exemplo de ficheiro de dados

```

#--CONDIÇÕES OPERATÓRIAS-----
Constante_FDO:                5.7                [m3/tAD]
Nivel_Aparas_Digestor:       40.9                [m]

Rotacao_Medidor_Aparas:      15.5                [rpm]
Humidade_Aparas:             0.36                [-]
Vapor_Absorvido_Impregnador: 385.                [kg/tAD]
Razao_Liquido_Madeira:      2.46                [l/kg]
Factor_Diluicao:              1.5                [m3/tAD]
Caudal_LLav_Base:           266.4e3            [l/h]
Carga_Alcalina_Total:       21.5                [% AA NaOH]

#                               T[C]          AA[gNaOH/l]    AE[gNaOH/l]
Lixivia_Branca:              94.            135.            114.8

#                               TC4 [C]        TapC4 [C]      AEC4 [gNaOH/l]
Condicoes_Topo:              113.           117.            35.8

#                               C5           C6            ITC           C8
Caudal_Lixivia_Branca_Circulacoes: 4.7    4.9    0.5    2.9    [l/s]
Caudal_Circulacao_Apos_Adicao_LB:    637.2  637.2  50.4    86.4    [m3/h]
Temperatura_Injeccao_Circulacoes:   153.    165.    155.    140.    [C]

#           T[C]  L[kg/m3]  C[kg/m3]  H[kg/m3]  E[gNaOH/l]  S[gNaOH/l]  AA[gNaOH/l]
LNF_Topo:  ---  60.    25.    40.    5.0    ---    11.5
LLav_Base: 80.  30.    12.    20.    1.5    0.3    ---

```

#--PARÂMETROS FÍSICOS-----

#	L	C	H	
Composicao_Madeira:	0.22	0.49	0.27	[-]
Massa_Especifica_Apara_ODW:		530.		[kgc/m3c]
Massa_Especifica_Leito_Aparas_Medidor:		200.		[kg/m3]
Porosidade_Apara:		0.65		[m3e/m3c]
Porosidade_Leito_Aparas_Pilha:		0.62		[m3c/m3b]
Capacidade_Calorifica_Volumica_Matriz_Solida:		2200.		[kJ/(m3s.K)]
Capacidade_Calorifica_Volumica_Liquido:		4200.		[kJ/(m3.K)]
Calor_Reacao:		-50.		[kJ/kgreacted]

#	COCORRENTE	CONTRACORRENTE	
Coeficiente_Transferencia_Massa_E:	0.50	1.00	[m3l/(min.m2c)]
Coeficiente_Transferencia_Massa_S:	0.06	0.12	[m3l/(min.m2c)]
Coeficiente_Transferencia_Massa_L_C_H:	0.02	0.04	[m3l/(min.m2c)]
Coeficiente_Transferencia_Calor:	600.	1200.	[kJ/(min.K.m3c)]

#--PARÂMETROS GEOMÉTRICOS-----

Altura_Zona_Topo_Ate_Injeccao_C5:	8.145	[m]
Altura_Zona_Injeccao_Ate_Topo_C5:	0.521	[m]
Altura_Crivos_C5:	1.278	[m]
Altura_Zona_Base_C5_Ate_Injeccao_C6:	2.447	[m]
Altura_Zona_Injeccao_Ate_Topo_C6:	0.630	[m]
Altura_Crivos_C6:	1.496	[m]
Altura_Zona_Base_C6_Ate_Topo_Extracao:	5.435	[m]
Altura_Crivos_Extracao:	3.544	[m]
Altura_Zona_Base_Extracao_Ate_Topo_ITC:	9.991	[m]
Altura_Crivos_ITC:	2.400	[m]
Altura_Zona_Base_ITC_Ate_Topo_C8:	1.315	[m]
Altura_Crivos_C8:	1.098	[m]
Altura_Zona_Base_C8_Ate_Base_Digestor:	2.600	[m]
Diametro_Medio_Digestor:	5.7	[m]
Diametro_Tubo_Central:	0.3	[m]

Volume_Medidor_Aparas: 0.33 [m3]

#--PARÂMETROS CINÉTICOS-----

#	INICIAL	PRINCIPAL	RESIDUAL	
Energia_Activacao_L:	4307.7	16100.0 & 14400.0	9800.0	[K]
Energia_Activacao_C:	3708.0	14256.9	14256.9	[K]
Energia_Activacao_H:	6454.6	9379.9	7443.4	[K]
Factor_Exponencial_L:	6.12	35.35 & 29.23	19.64	[-]
Factor_Exponencial_C:	4.16	27.28	27.28	[-]
Factor_Exponencial_H:	12.62	18.75	5.30	[-]
Ordem_Reacao_L:	---	0.03 & 0.87	1.7	[-]

#	PONTO TRANSIÇÃO	INTERVALO	INTERPOLAÇÃO	
L_i/p:	0.185	0.02		[-]
L_p/r:	0.020	0.01		[-]

Coeficiente_Estequiometrico_Consumo_Alcali_L:	2.0
Coeficiente_Estequiometrico_Consumo_Alcali_C:	16.0
Coeficiente_Estequiometrico_Consumo_Alcali_H:	16.0

Limite_Minimo_L_Madeira: 0.005 [-]

#--PARÂMETROS NUMÉRICOS-----

Valor_Normalizacao_T_f:	420.	[K]
Valor_Normalizacao_L_f:	60.	[kg/m3]
Valor_Normalizacao_C_f:	15.	[kg/m3]
Valor_Normalizacao_H_f:	15.	[kg/m3]
Valor_Normalizacao_E_f:	0.2	[mol/m3]
Valor_Normalizacao_S_f:	0.15	[mol/m3]
Valor_Normalizacao_L_s:	0.22	[-]

Valor_Normalizacao_C_s:	0.49	[-]
Valor_Normalizacao_H_s:	0.27	[-]
Valor_Normalizacao_T_c:	420.	[K]
Valor_Normalizacao_L_e:	60.	[kg/m3]
Valor_Normalizacao_C_e:	15.	[kg/m3]
Valor_Normalizacao_H_e:	15.	[kg/m3]
Valor_Normalizacao_E_e:	0.2	[mol/m3]
Valor_Normalizacao_S_e:	0.15	[mol/m3]

Numero_Pontos_Discretizacao_Cocorrente: 82 9 13 21 9 17 45 18

Tolerancia_T_Circulacoes_Cocorrente:	0.1	[K]
Tolerancia_E_Circulacoes_Cocorrente:	0.01	[gNaOH/l]

#-----

C. Ficheiro de resultados

-----_topo_-----

1. Carga alcalina total: 21.5% AA NaOH
2. Velocidade de rotação do medidor: 15.5 rpm
3. Relação líquido-madeira: 2.46 l/kg
4. Caudal de vapor condensado nas aparas: 13653.6 kg/ h
5. Taxa de impregnação das aparas: 64.0%
6. Produção prevista (rend=52%): 35.5 tAD/h
7. Caudal de lixívia branca: 14.2 l/s (52.1% da CA total)
8. Caudal de LL: 21.0 l/s

-----c5-----

1. AE: 16.3 gNaOH/l
2. T da circulação:
 Corrente de saída do digestor: 146.7 C
 Corrente após o permutador: 153.0 C
 (entrada no digestor)
3. Teor de sólidos: 14.8 %
4. Hidrogenossulfureto: 20.8 gNaOH/l
5. Calor introduzido: 5717. kW
6. Caudal de lixívia branca: 4.7 l/s (17.3% da CA total)
7. Caudal de circulação: 177.0 l/s
8. Caudal de LL após a injeccao: 23.8 l/s

-----c6-----

1. AE: 12.8 gNaOH/l
2. T da circulação:
 Corrente de saída do digestor: 161.9 C

- Corrente após o permutador: 165.0 C
(entrada no digestor)
3. Teor de sólidos: 17.1 %
 4. Hidrogenossulfureto: 22.8 gNaOH/l
 5. Calor introduzido: 3700. kW
 6. Caudal de lixívia branca: 4.9 l/s (18.0% da CA total)
 7. Caudal de circulação: 177.0 l/s
 8. Caudal de LL após a injeccao: 26.7 l/s

-----_extr_--

1. AE: 2.4 gNaOH/l
2. T: 158.1 C
3. Teor de sólidos: 18.9 %
4. Hidrogenossulfureto: 18.3 gNaOH/l

-----_itc_--

1. AE: 16.3 gNaOH/l
2. T da circulação:
Corrente de saída do digestor: 139.3 C
Corrente após o permutador: 155.0 C
(entrada no digestor)
3. Teor de sólidos: 10.6 %
4. Hidrogenossulfureto: 6.7 gNaOH/l
5. Calor introduzido: 1017. kW
6. Caudal de lixívia branca: 0.5 l/s (1.8% da CA total)
7. Caudal de circulação: 14.0 l/s
8. Caudal de LL após a injeccao: 45.4 l/s

-----_c8_--

1. AE: 8.4 gNaOH/l
2. T da circulação:
Corrente de saída do digestor: 110.0 C
Corrente após o permutador: 140.0 C

(entrada no digestor)

3. Teor de sólidos: 8.8 %
4. Hidrogenossulfureto: 3.2 gNaOH/l
5. Calor introduzido: 3219. kW
6. Caudal de lixívia branca: 2.9 l/s (10.7% da CA total)
7. Caudal de circulação: 24.0 l/s
8. Caudal de LL após a injeccao: 44.9 l/s

-----base__

1. T da pasta: 81.7 C
2. Consistência da pasta: 13.6%
3. Caudal de líquido na pasta à saída: 58.1 l/s
4. Teor de sólidos: 6.4 %
5. Percentagem do líquido injectado que sobe no diges tor: 56.9%
6. Factor de diluição: 1.6 m³/tAD
7. Rendimento final: 53.7%
8. Produção: 36.6 tAD/h
9. Índice kappa: 14.3
10. Tempo de residência: 5.67 h

D. Concentrações individuais — espécies orgânicas, modelo descontínuo

As Figuras 4.10 e 4.14 apresentam a composição total em lenhina (ambas as fracções) assim como as Figuras 4.11 e 4.15 englobam a totalidade dos hidratos de carbono (a saber: as duas fracções de celulose acrescidas das duas fracções de hemicelulose). Os registos da evolução da composição de determinada fase em cada uma das seis espécies orgânicas consideradas pelo modelo cinético perde-se nas Figuras mencionadas. Apresenta-se neste Apêndice essa informação devidamente discriminada.

■ Matriz sólida

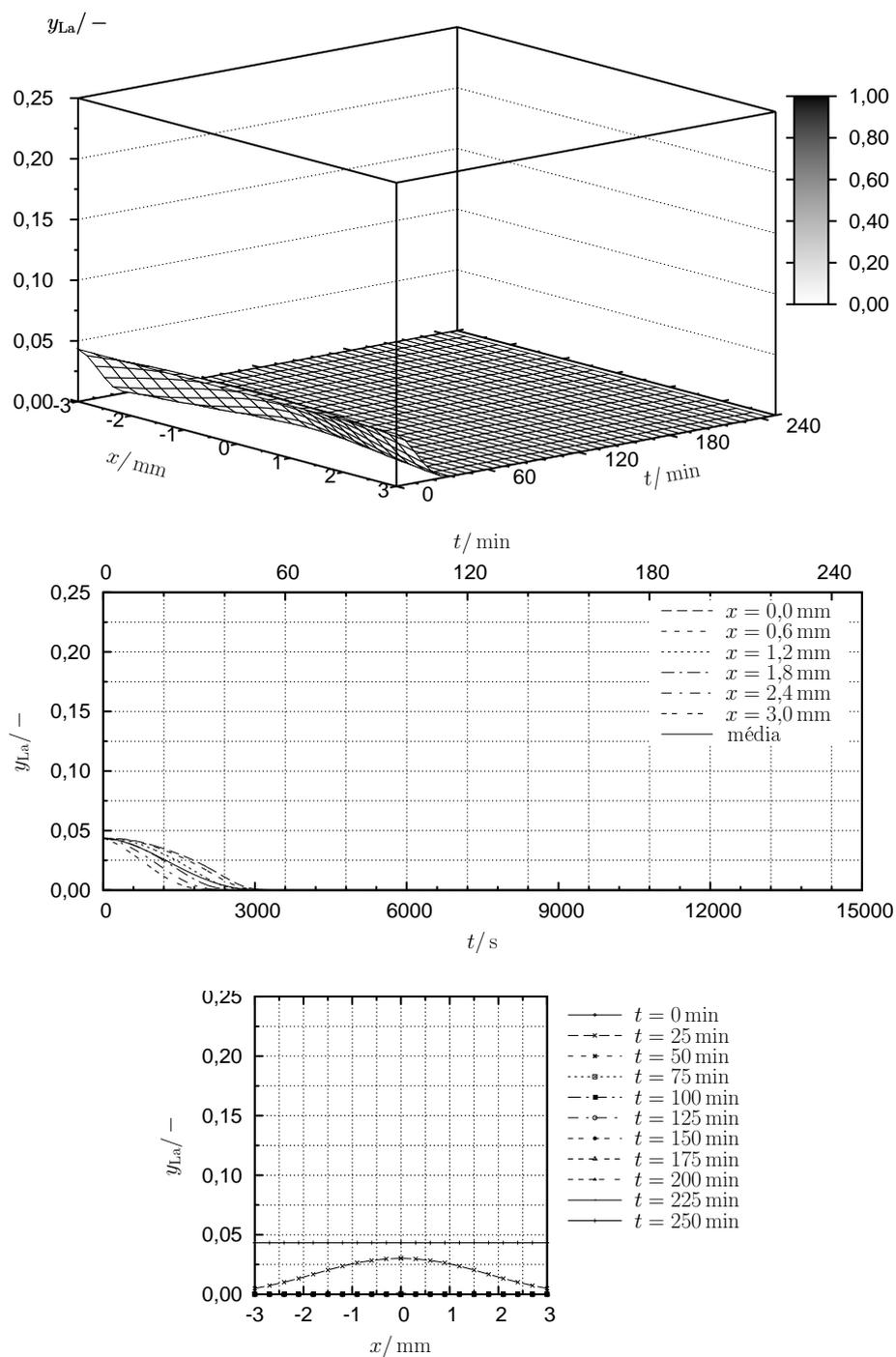


FIGURA D.1.: Evolução da fracção mássica de lenhina de alta reactividade na fase sólida.

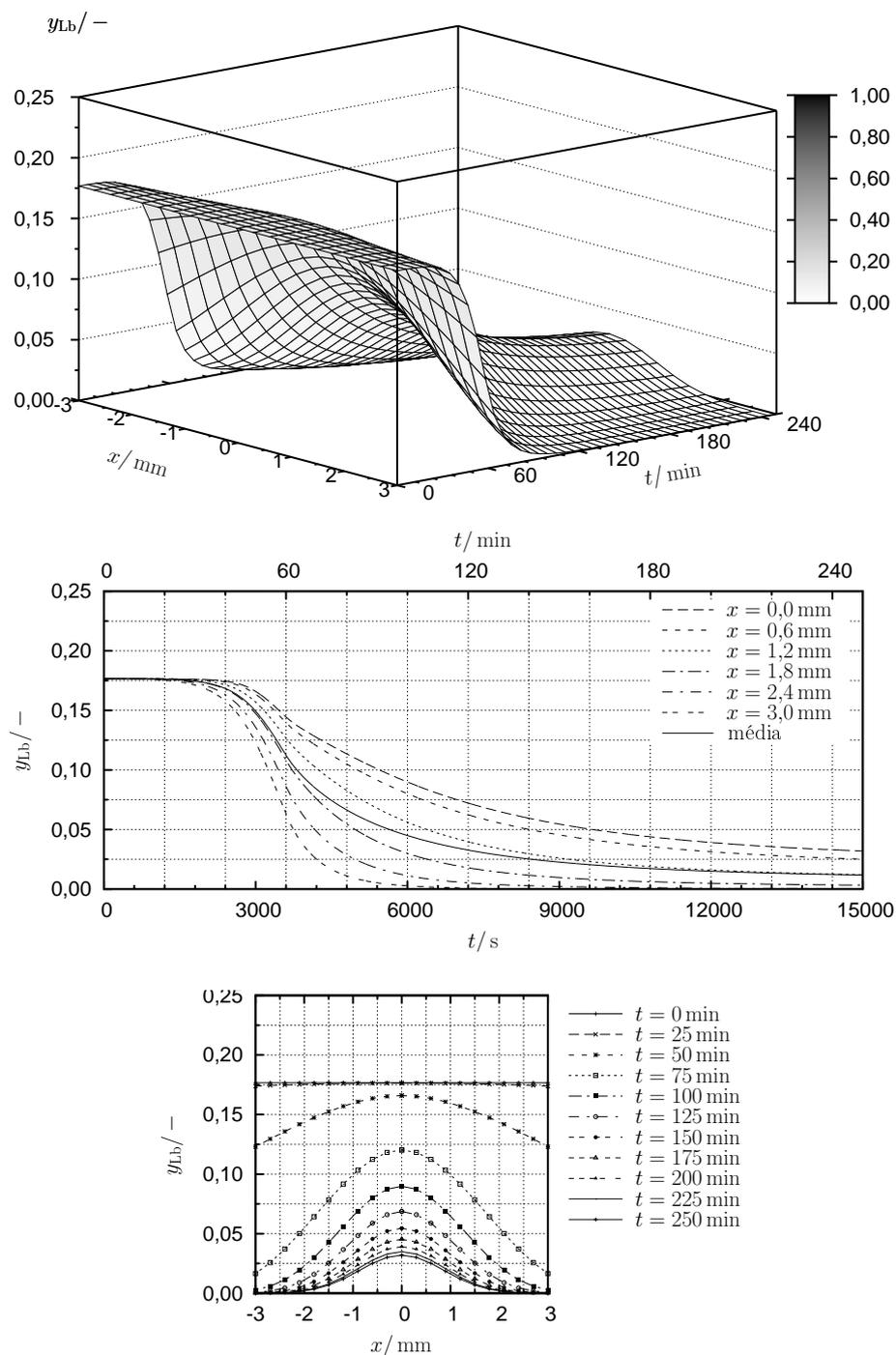


FIGURA D.2.: Evolução da fracção mássica de lenhina de baixa reactividade na fase sólida.

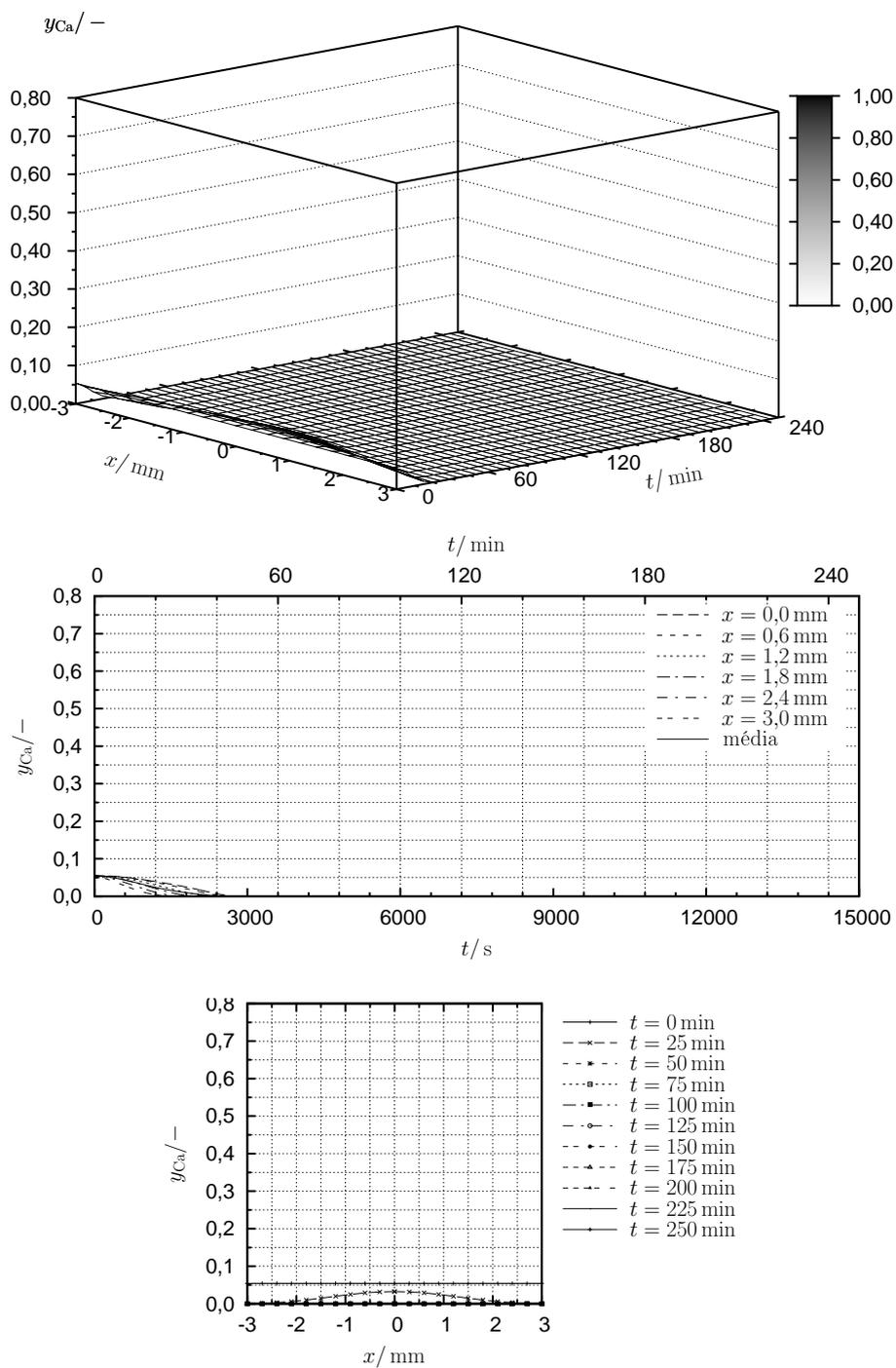


FIGURA D.3.: Evolução da fracção mássica de celulose de alta reactividade na fase sólida.

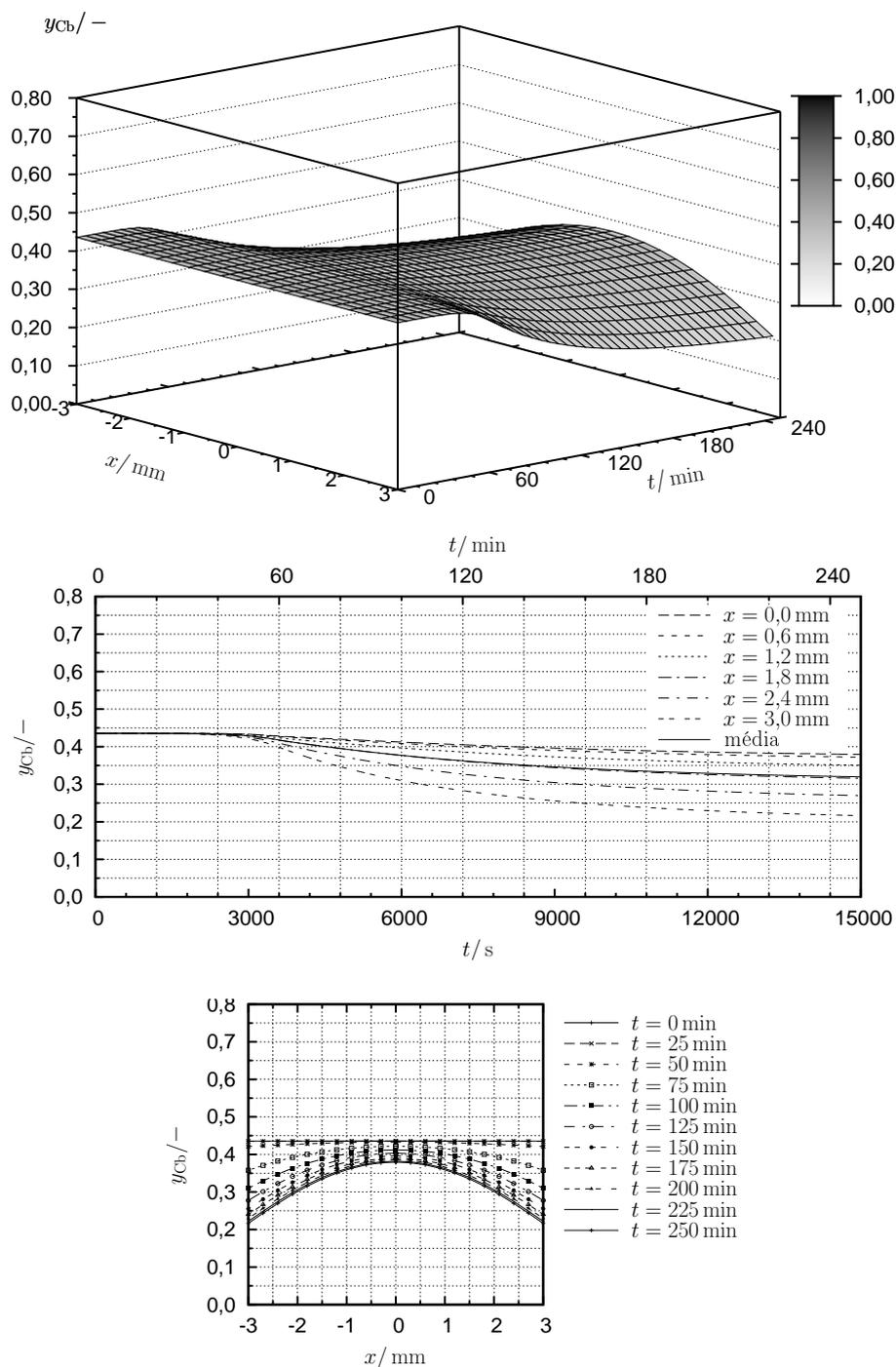


FIGURA D.4.: Evolução da fracção mássica de celulose de baixa reactividade na fase sólida.

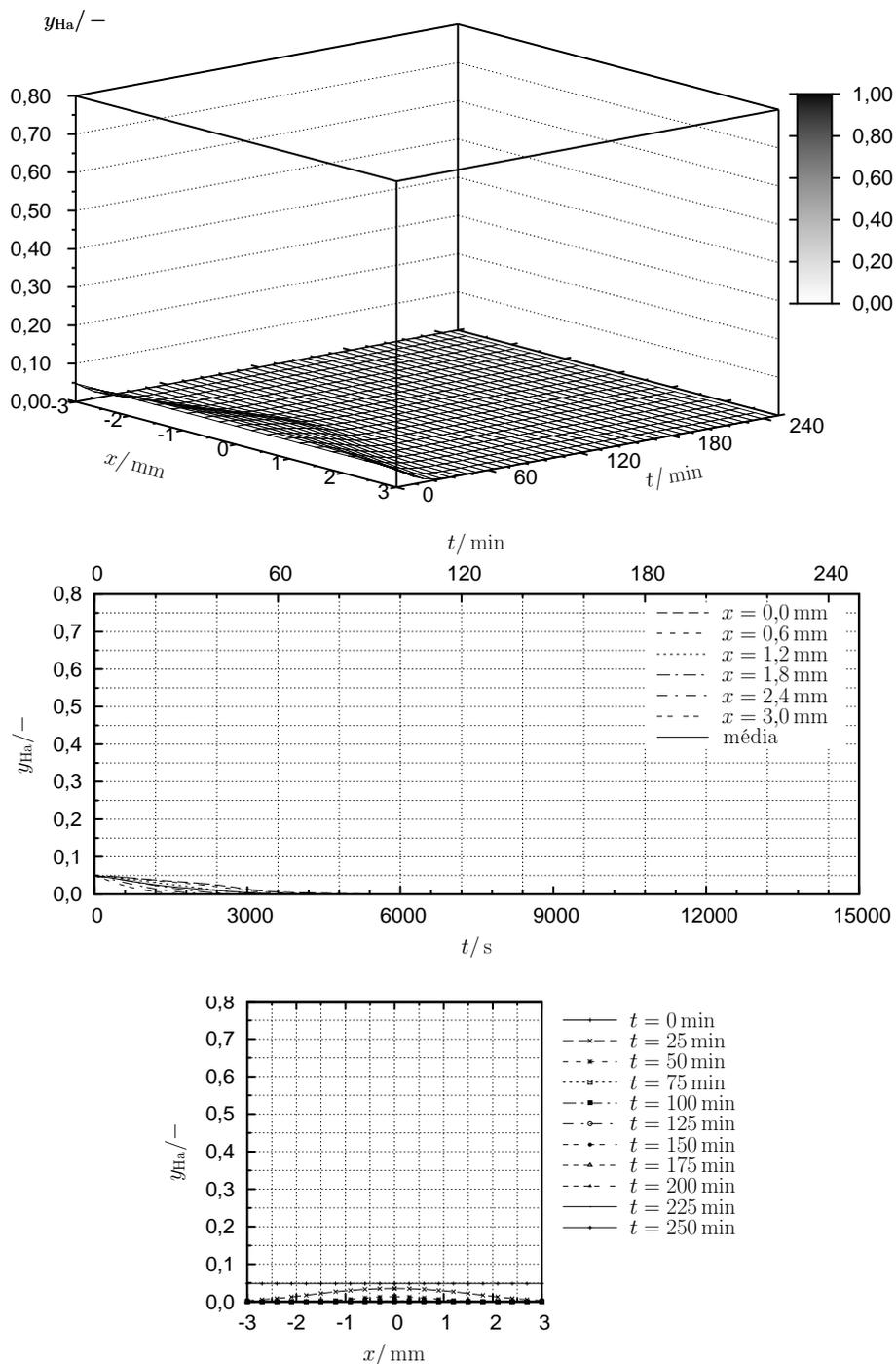


FIGURA D.5.: Evolução da fracção mássica de hemicelulose de alta reactividade na fase sólida.

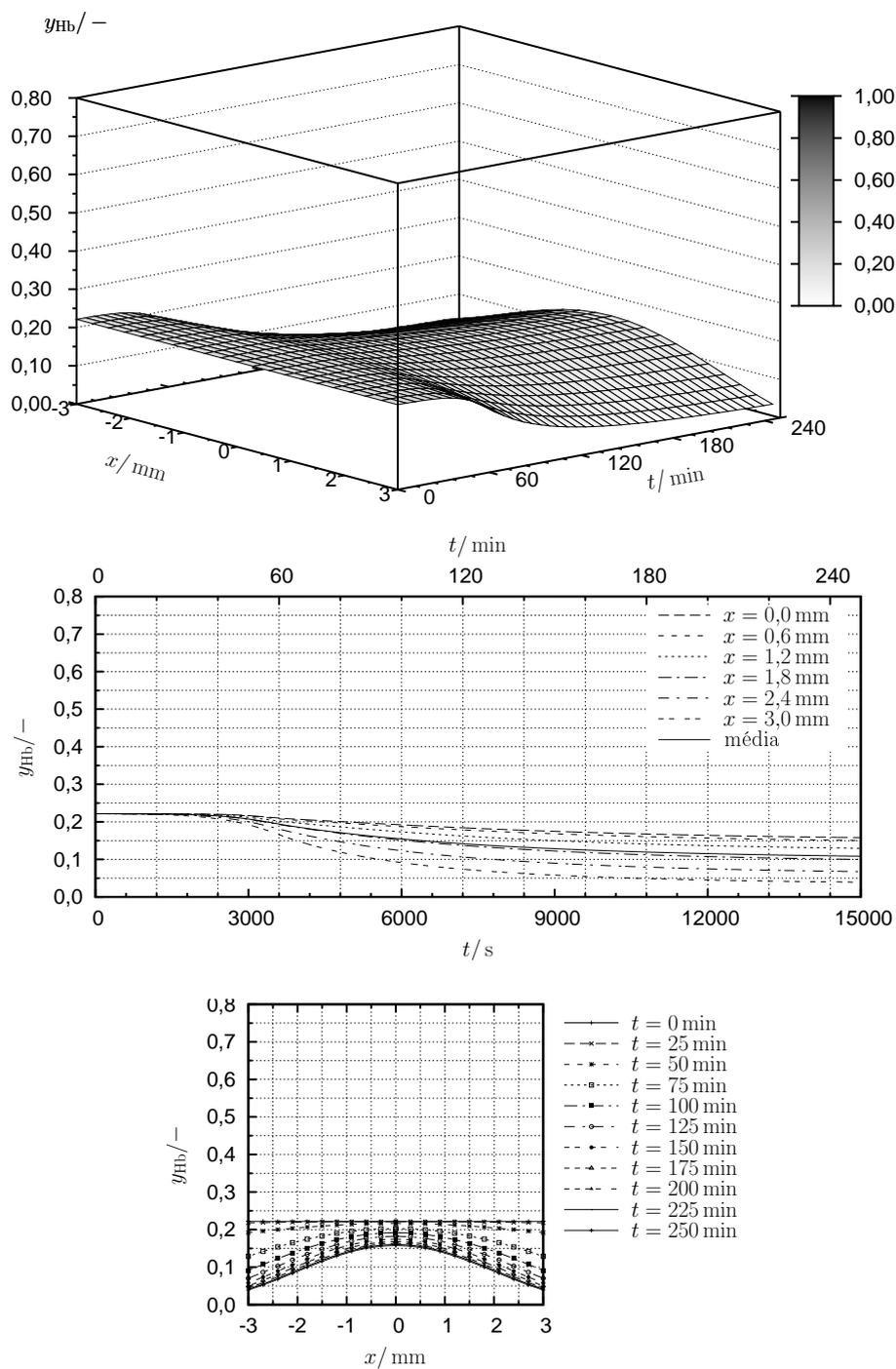


FIGURA D.6.: Evolução da fracção mássica de hemicelulose de baixa reactividade na fase sólida.

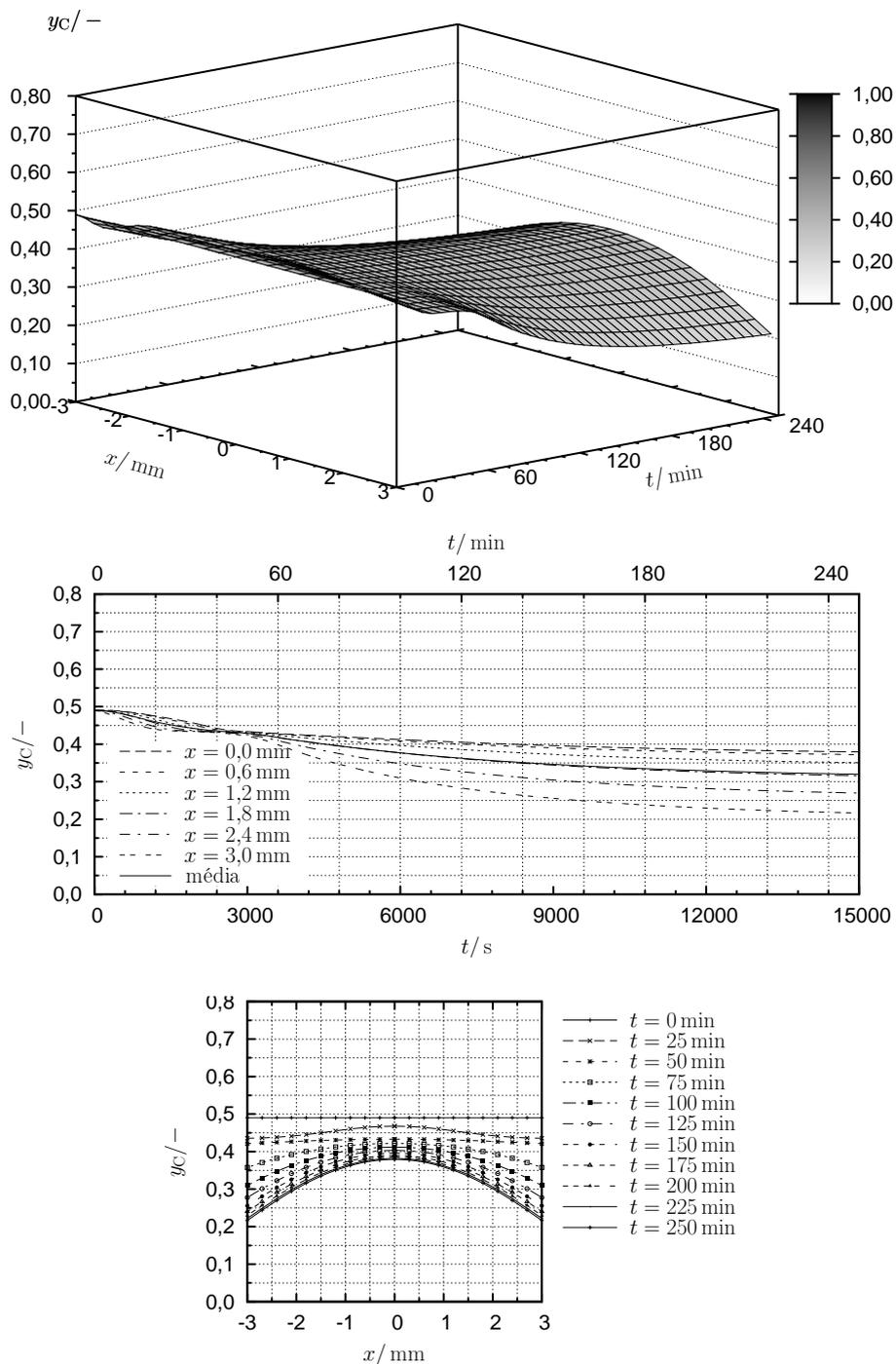


FIGURA D.7.: Evolução da fracção mássica da celulose (total) na fase sólida.

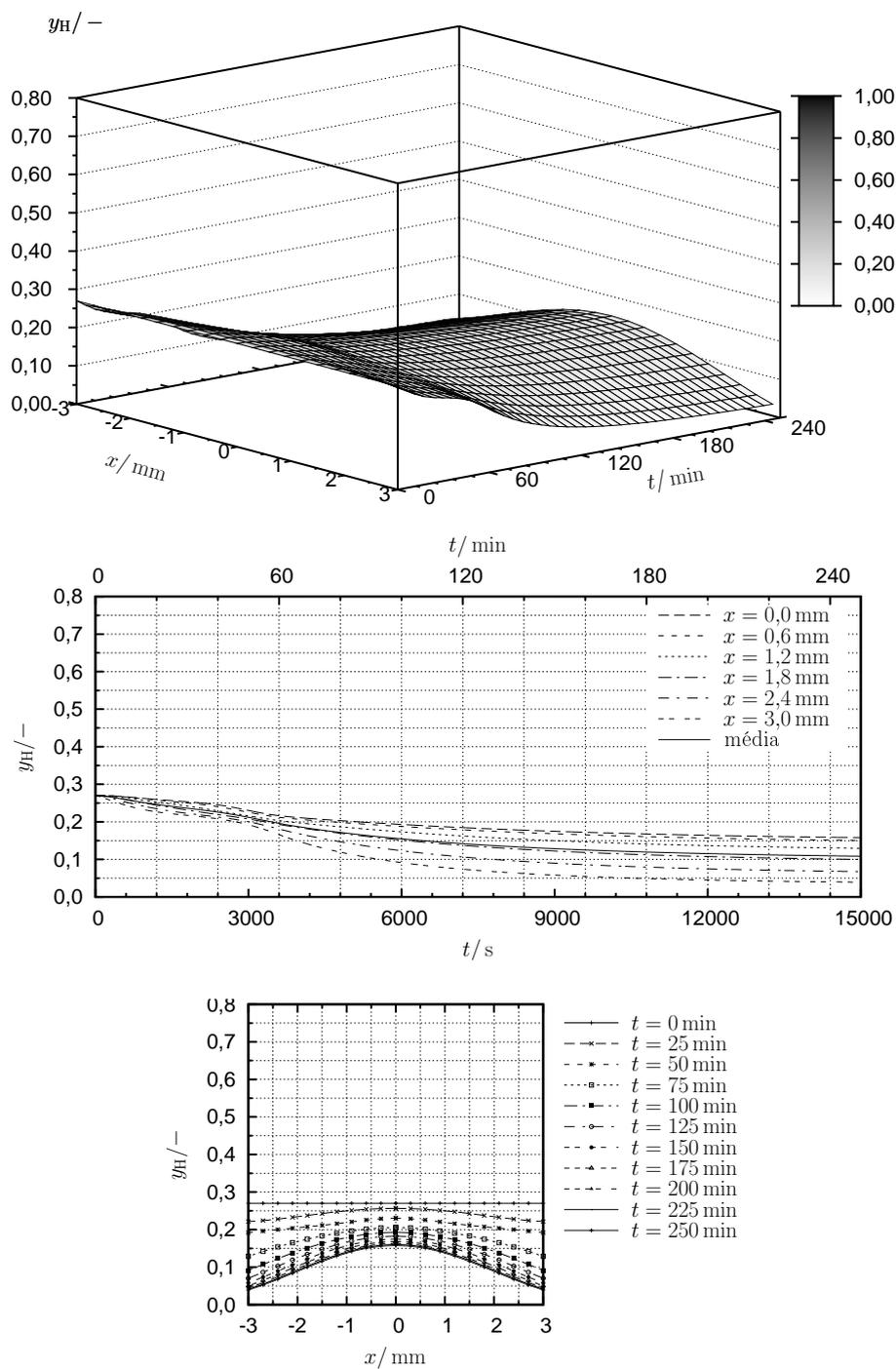


FIGURA D.8.: Evolução da fracção mássica de hemicelulose (total) na fase sólida.

■ Licores

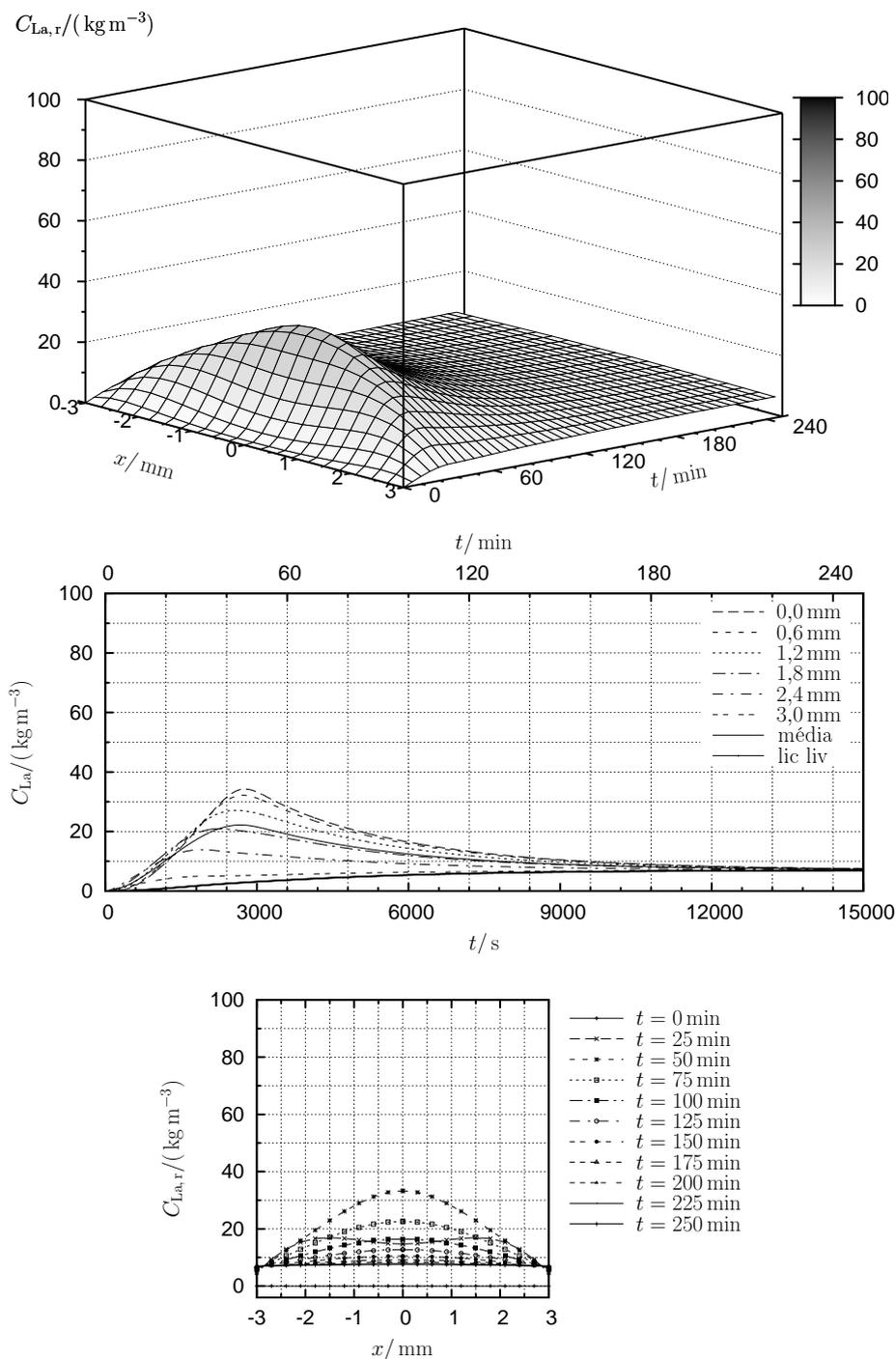


FIGURA D.9.: Evolução da concentração de lenhina de alta reactividade nos licores. No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de lenhina no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

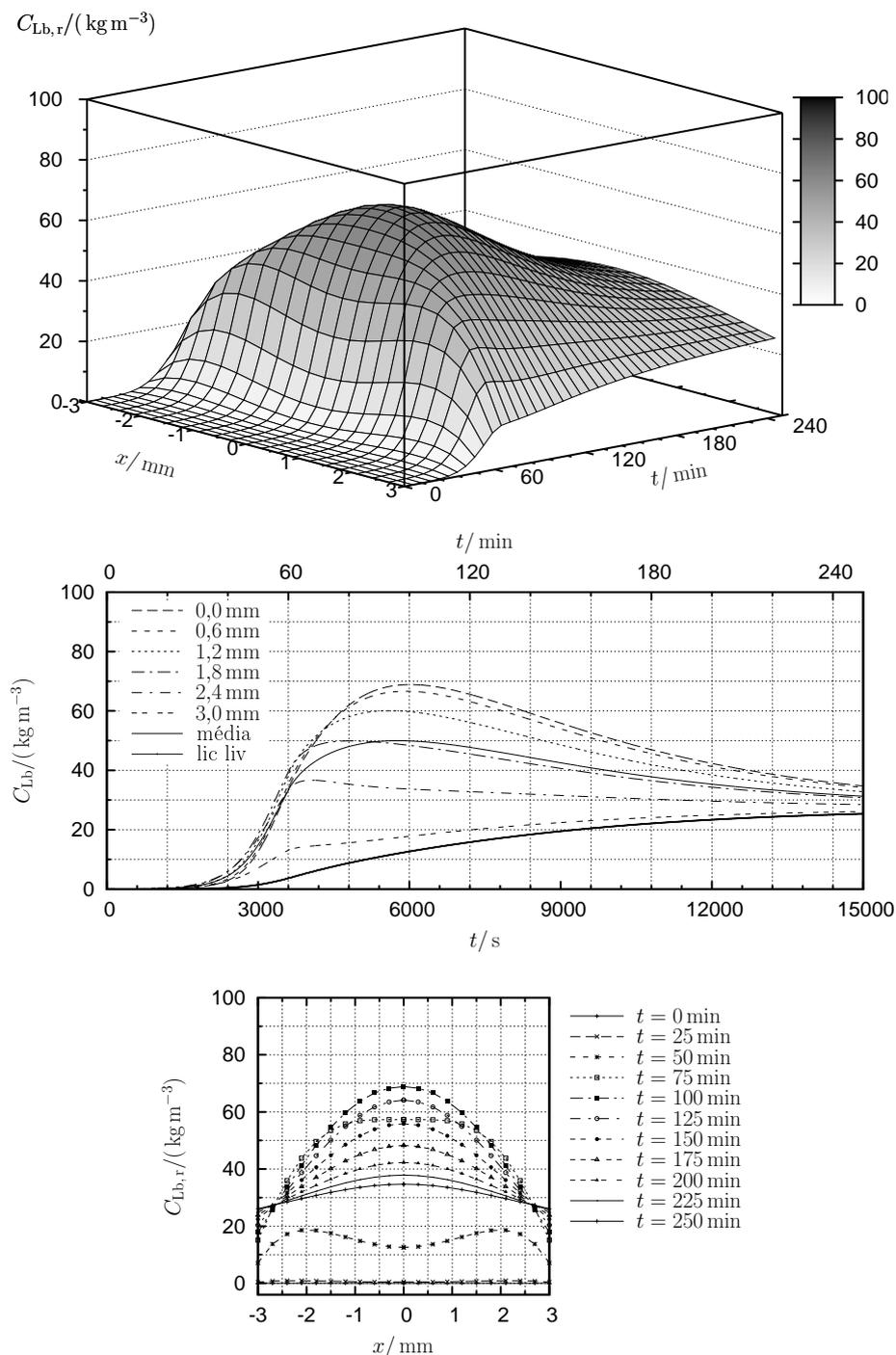


FIGURA D.10.: Evolução da concentração de lenhina de baixa reactividade nos licores.

No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de lenhina no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

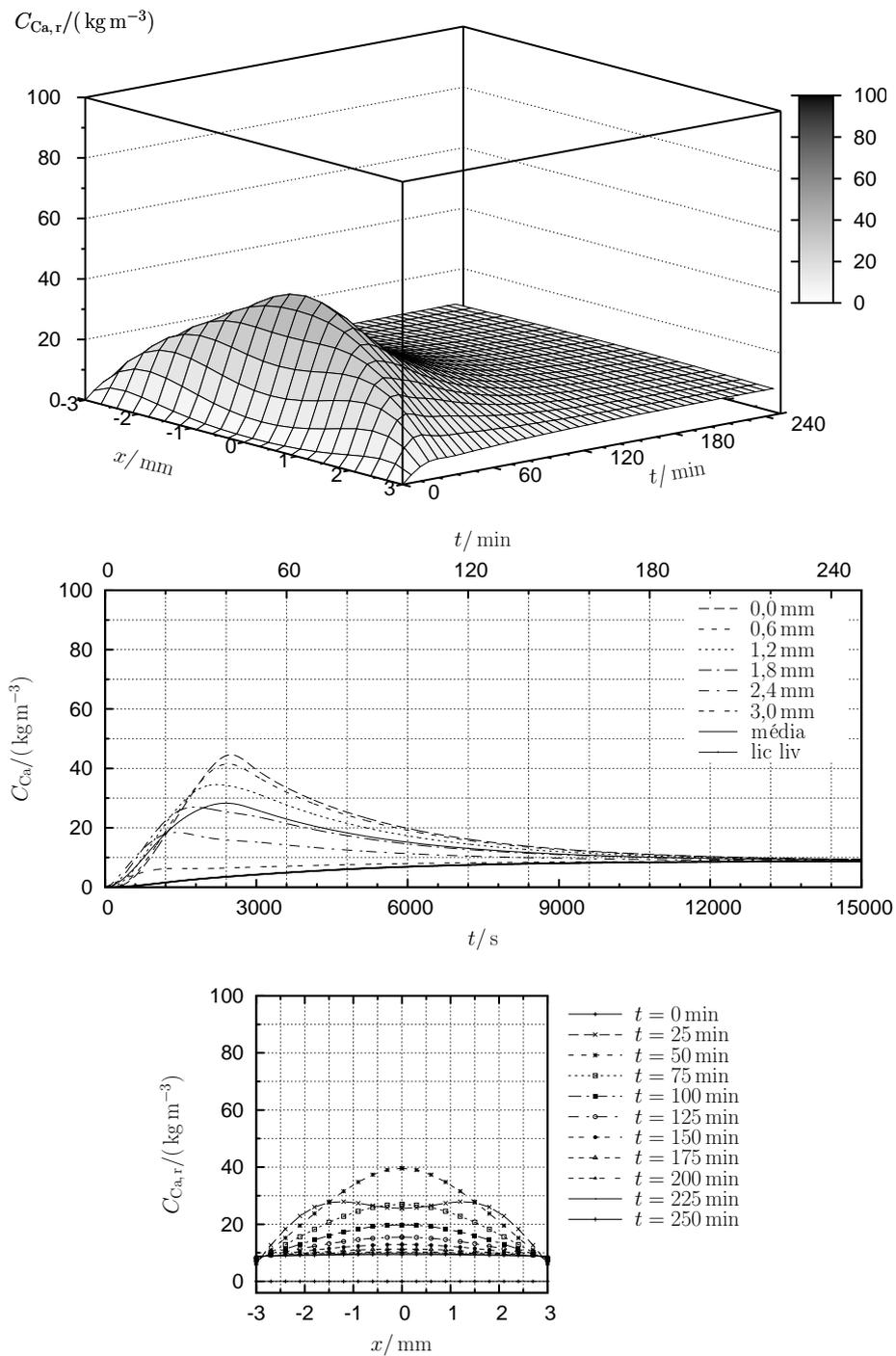


FIGURA D.11.: Evolução da concentração de celulose de alta reactividade nos licores. No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de celulose no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

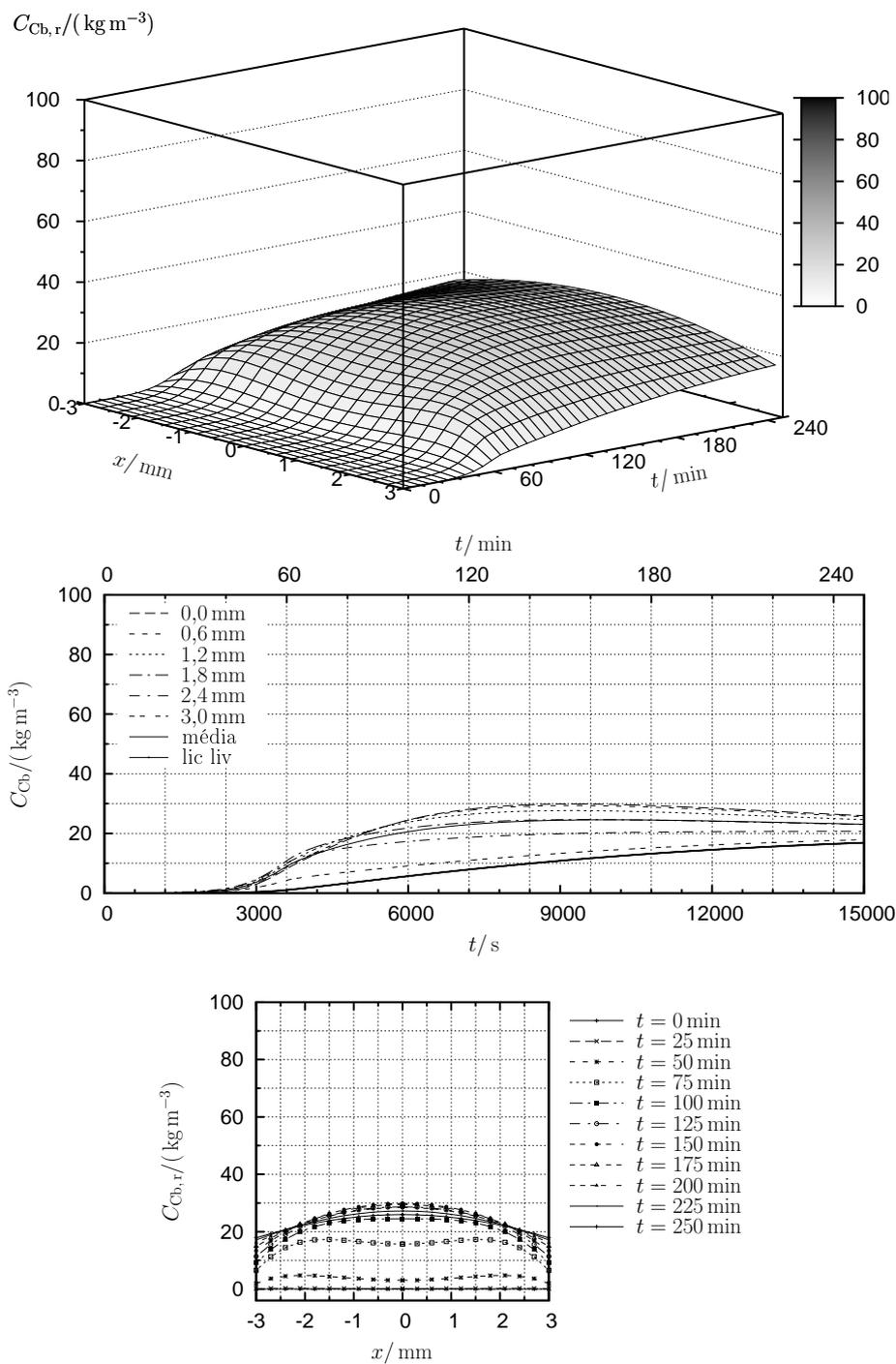


FIGURA D.12.: Evolução da concentração de celulose de baixa reactividade nos licores.

No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de celulose no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

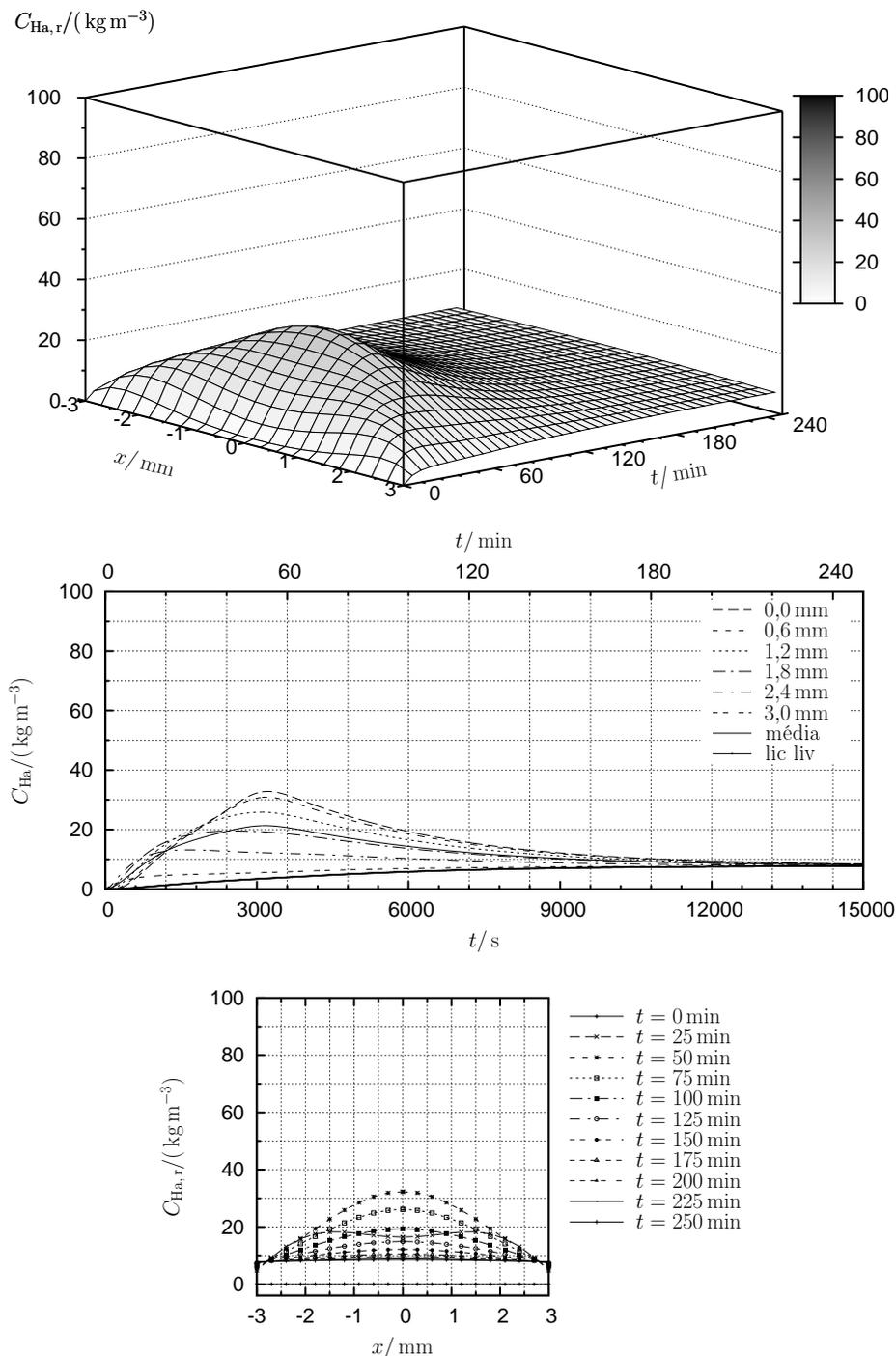


FIGURA D.13.: Evolução da concentração de hemicelulose de alta reactividade nos licores.

No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de hemicelulose no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

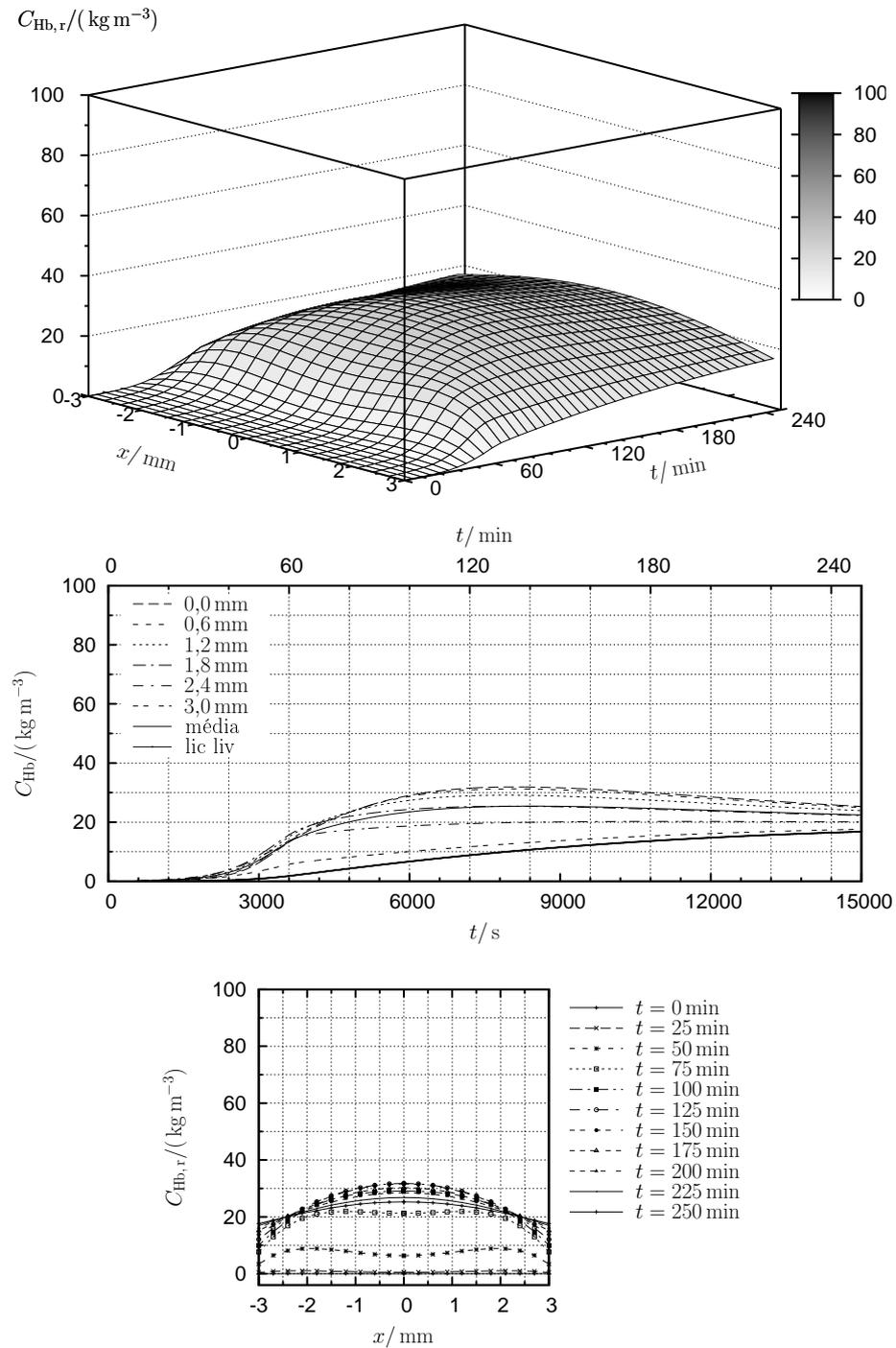


FIGURA D.14.: Evolução da concentração de hemicelulose de baixa reactividade nos licores.

No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de hemicelulose no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

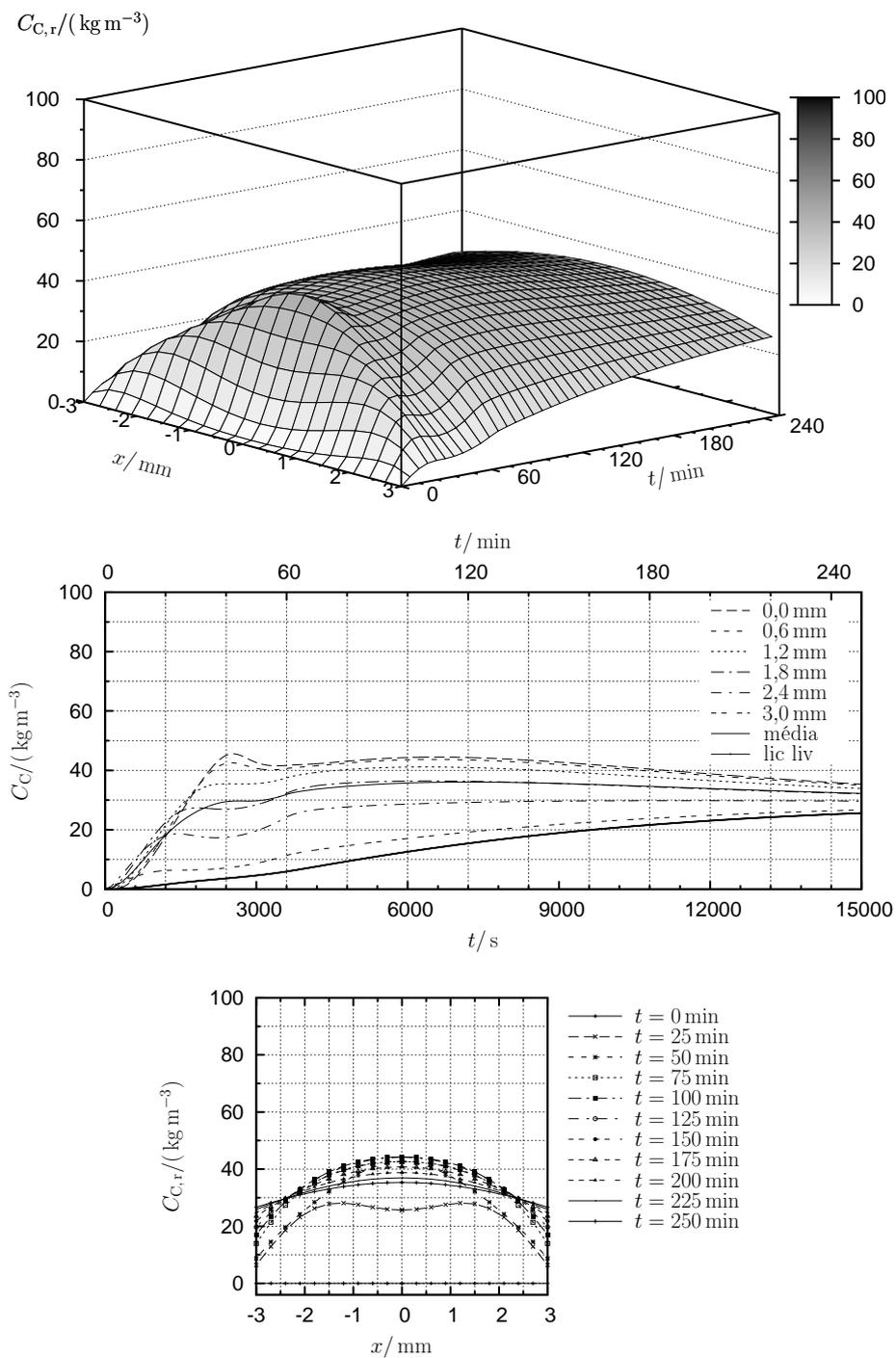


FIGURA D.15.: Evolução da concentração de celulose (total) nos licores.

No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de celulose no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

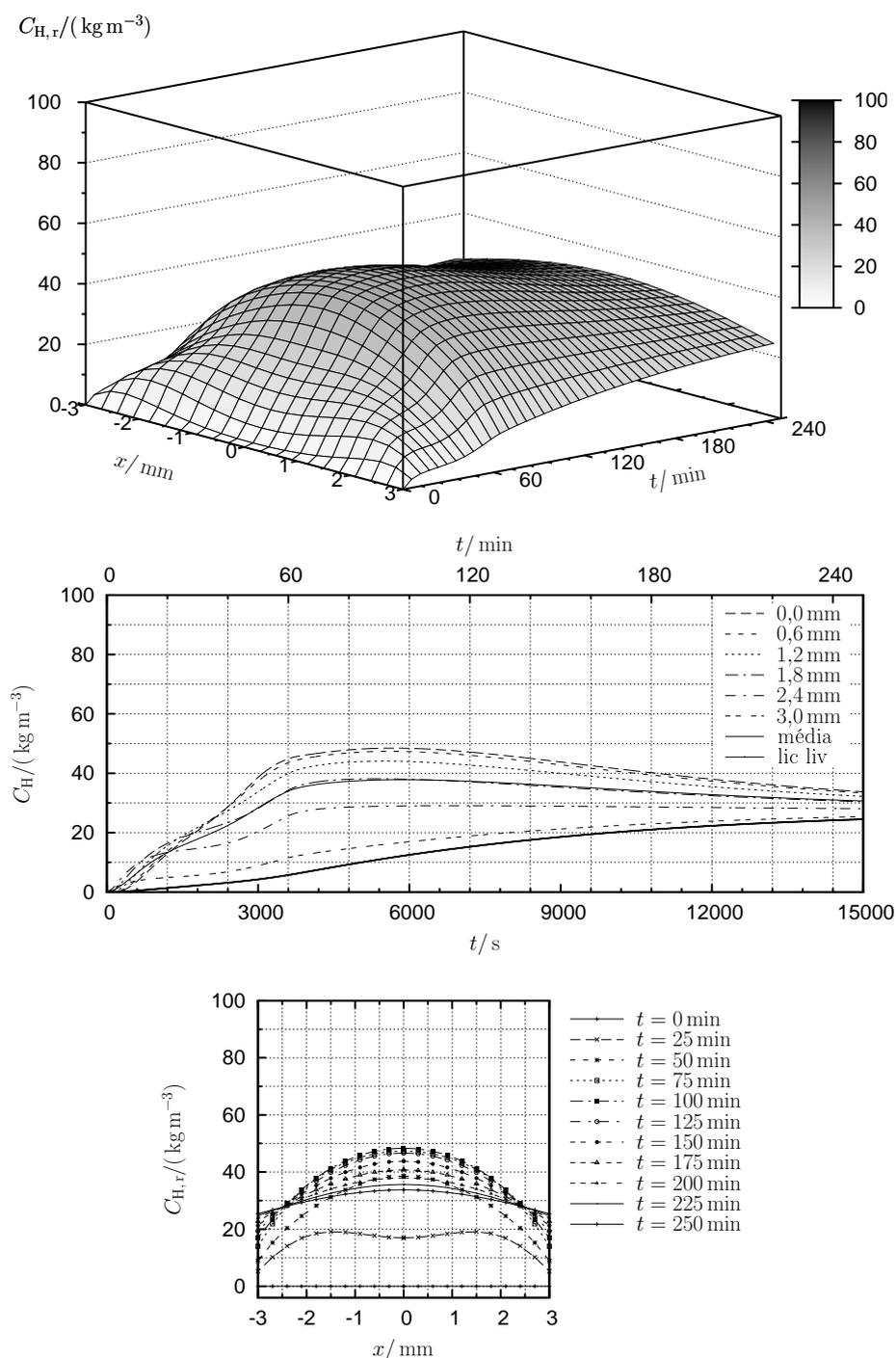


FIGURA D.16.: Evolução da concentração de hemicelulose (total) nos licores. No segundo gráfico, a linha a cheio representa a concentração de hemicelulose no licor livre e a escala temporal está expressa em segundos na base e em minutos no topo.

Índice Remissivo

Ajuste de parâmetros, 94, 97, 127–132, 244

Alcali

activo, 28–33

efectivo, 28–33, 77, 78, 87, 95, 115, 120, 128–130, 132, 133, 136–138, 153, 160–166, 244

residual, 37

Alcalinidade, *ver* Alcali

Aparas, 85, 86, 241

taxa de impregnação, 87

características médias, 19, 20

danos, 20

dimensões, 10, 20

industriais, 20, 243

Aplicações do modelo, 241, 244, 245

ASA, 130, 131

Aspectos económicos

internacionais, 5–7

nacionais, 4, 5

Balanços

energéticos, 84–86

apara, 85

líquido livre, 86

mássicos, 82–84, 176–180

líquido livre, 84, 178–180

líquido retido, 83, 176–178

sólido, 82, 176

Base

absolutamente seca, 21

seca ao ar, 34, 113

Carga

alcalina, 33, 44, 114, 132, 162–166, 241, 244

morta, 25, 70, 71, 109–111, 149–151, 240

Celulose, 11, 17, 20, 38, 77, 78, 93, 95, 129, 140, 188–190, 199, 204, 205, 212, 214, 295, 298, 299, 302, 306, 307, 310

Circulação, 63, 88–91, 99–102, 114, 135–166

de cozimento, 72, 73, 110–111, 119–120, 240

inferior, 63, 64

isotérmico, 63–65, 74

superior, 63, 64

de lavagem, 63, 65, 74

de topo, 63

Clima, 2, 3

Condições

iniciais e fronteira, 112–116, 186–187

operatórias, 135, 198–201

CONLES, 123

Consistência da pasta, 34, 93, 153, 154

Convecção intraparticular, 83, 86, 175, 176, 178, 183, 186, 202, 212, 215, 219, 221, 222, 235, 236, 242, 243, 246

Cozimento, *ver* Processo *kraft*

CVODE, 246

- DASPK, 195, 245
- DDASAC, 117
- DDASSL, 117
- Difusão, 49, 50, 54, 83, 170–173, 175, 176, 178, 188, 202, 212, 215, 222, 234, 235, 242
- coeficiente de, 48–50, 171, 172, 185, 186, 222
- Difusividade, *ver* Difusão coeficiente
- Digestor
- contínuo, 11
- ITC™, 40, 134, 136, 239
- envolvente fabril, 58–61
- evolução, 40
- hidráulico, 40, 41, 57, 63, 239
- modelo, 57–166, 239
- sistema físico e operação, 61–66
- tecnologia, 40–41
- vantagens, 9
- descontínuo
- evolução, 39
- modelo, 167–237
- operação, 167
- sistema físico, 167–168
- vantagens, 9
- Discretização, 118–119, 121–123, 190–196, 201–202, 240, 245
- Distribuição
- de tamanhos de aparas, 10, 54, 167, 173–201, 223–236, 243, 245, 246
- relativa de alcali
- constante, 163–166, 241, 244
- variável, 162–166, 241, 244
- ECCSA, 48
- Elemento de volume, 81
- Espécies químicas
- activas, 11, 24–26
- inactivas, 25
- Eucalyptus globulus*
- classificação sistemática, 15
- composição química, 17, 19, 20
- diversidade, 14, 15, 17
- em Portugal, 3
- massa volúmica, 20
- modelos cinéticos, 45–48, 93–97, 240, 242
- morfologia, 15, 16
- porosidade, 20
- Extracção, 65, 66, 72, 91–92, 114, 120, 135–166, 244
- Extractáveis, 17, 20, 70, 71, 109, 110, 149–151, 212, 240
- Factor
- de compactação, 23, 71, 104, 240, 285
- de diluição, 34, 114, 152, 154, 160, 161
- Hemiceluloses, 11, 17, 18, 20, 38, 77, 78, 93, 95, 129, 139, 140, 145, 188–190, 199, 204, 205, 212, 214, 295, 300, 301, 303, 308, 309, 311
- Heterogeneidade
- aparas, 243
- da pasta, 168, 198, 202–234, 241–243, 245, 246
- das aparas, 14–20, 69, 81
- desvantagens, 169
- do cozimento, 48, 202–234
- factores, 50–52
- incozidos, 11, 50, 154, 164, 205, 210, 232
- Hidrólise
- equilíbrios químicos, 25
- iões, 25
- Hydrogenossulfureto, *ver* Ião Hidrogenossulfureto
- Hidróxido, *ver* Ião Hidróxido
- Homogeneidade, *ver* Heterogeneidade

- Humidade das aparas, 21, 33, 61, 69, 113, 138
- Ião
- hidróxido, 11, 110, 188, 202–204, 209
 - hidrogenossulfureto, 26, 29, 37, 77, 78, 96, 110, 115, 138, 205, 206
- Implementação computacional, 126–127, 188, 196–198, 242, 245
- Incozidos, *ver* Heterogeneidade incozidos
- Índice
- de sulfureto, 29–32
 - kappa, 35, 45, 48, 50, 52–55, 108, 130, 144–146, 153–163, 165, 166, 240
- ITC™, *ver* Digestor ITC™
- Lenhina, 11, 13, 17, 18, 20, 35–38, 77, 78, 94, 95, 108, 129, 140, 145, 154, 188–190, 199, 204, 205, 207, 209, 213, 215, 220, 221, 224, 225, 231–233, 295–297, 304, 305
- residual, 38
- Licor, 71–74, 102, 134–166, 184, 202–206, 212–219
- branco, 24, 63, 115
 - composição média, 25
 - de cozimento, 11, 26
 - extraído, 63–66
 - lavagem, 115, 116
 - livre, 77, 81, 84, 86, 178–180, 184–185, 239, 241
 - negro, 12, 26, 115
 - retido, 77, 81, 83–84, 176–178, 183–184, 239
 - verde, 13
- Lixívia, *ver* Licor
- Malha, *ver* Discretização
- Massa volúmica
- apara, 20–22, 104, 105, 200
 - leito, 22, 23
 - leito no medidor, 22, 59
 - licor, 70, 105, 112, 179, 240
 - sólido, 22
- Matéria-prima, 14, 15, 240
- Matriz sólida, 81–83, 139–141, 175, 176, 205, 207–211, 220–234, 239
- Mecanismos de transporte, 48, 83, 85, 86, 170, 175
- Modelização, *ver também* Balanços
- base, 92–93
 - cinética, 93–97, 167–190
 - circulações, 88–91
 - crivos, 89–90
 - equações finais, 106–108
 - extração, 91–92
 - parâmetros, 76, 97–106, 127–132, 180–186, 201
 - pressupostos, 69–75, 169–173
 - topo, 86–88
- Modelo
- digestor contínuo, 57–166, 239
 - digestor descontínuo, 167–237, 241, 245
 - dinâmico, 245
- Modelos
- cinéticos
 - ácidos hexenurónicos, 48
 - empíricos, 44, 45
 - factor-H, 43
 - fases da deslenhificação, 45
 - modelo das três fases, 46, 47
 - modelo de Purdue, 45, 47
 - sólidos dissolvidos, 48
 - semi-empíricos, 45
 - teóricos, 44
 - de digestores, 52–54
- Nível de aparas, 71, 112
- Não-uniformidade, *ver* Heterogeneidade

- Parâmetros, *ver* Modelização parâmetros e Ajuste de parâmetros
- pH, 21, 24, 26, 37, 49, 50, 171
- Porosidade
- apara, 20–22, 39, 69, 103, 141–144, 175, 176, 180–182, 200, 215, 216, 240, 243
 - leito, 23, 24, 104, 106, 141–144, 240
 - pilha, 22–24
- Pressupostos, *ver* Modelização pressupostos
- Processo ao sulfito
- vantagens, 8
- Processo *kraft*, 14
- descrição, 10–13
 - desvantagens, 9
 - evolução, 7–10
 - modificações, 9
 - vantagens, 8, 9
- Produção, 33, 34, 154, 222
- Qualidade da pasta, *ver* Heterogeneidade da pasta
- Razão líquido-madeira, 33, 97, 113, 135, 158, 160
- Reacção química, 36, 69, 82, 93–97, 106, 139–141, 147–149, 168, 187–190, 242, 243
- ajuste de parâmetros, 127–132
 - deslenhificação, 36
 - extractáveis, 38
 - fase inicial, 37
 - fase principal, 37
 - fase residual, 37
 - hidratos de carbono, 38
 - influência na porosidade, 39
 - recondensação da lenhina, 37
- Recuperação de químicos, 12, 13, 244
- Rejeitos, *ver* Heterogeneidade incozidos
- Rendimento, 35, 103, 130, 144–146, 153, 154, 180, 210, 211, 222, 223, 229–231, 233, 240, 244
- Resolução numérica, 116
- ajuste de parâmetros, 127, 129, 131
 - circulações de cozimento, 119
 - contracorrente, 120
 - discretização, 121
 - estimativa inicial, 124
 - implementação computacional, 126
 - integrais, 119
 - malha, 121
 - modelo discretizado, 123
 - normalização, 116
 - passo, 118
 - resolução das EA, 123
- Selectividade, 14, 209, 210
- Sensibilidade, 127, 134, 155–166, 241, 244
- Sulfidez, *ver* Índice de sulfureto
- Taxa
- de reacção, 147–149, 240
 - de transferência de massa, 147–149, 240
- Temperatura, 241, 244
- apara, 134–137, 152
 - circulações, 114
 - cozimento descontínuo, 201
 - da pasta, 153
 - líquido livre, 134–137, 152
 - média de correntes extraídas, 153
 - topo, 116
- Tempo
- de cozimento, 11, 200
 - de CPU, 245, 246
 - de residência, 112, 144, 146, 240
- Teor de sólidos, 29, 108–112, 144–151, 153, 154, 240, 244

Unidades

- composto de referência, [26](#), [28](#)

- conversão entre sistemas, [27](#)

- sistema americano, [27](#)

- sistema europeu, [27](#)

Uniformidade, *ver* HeterogeneidadeValidação, [68](#), [127](#), [134](#), [151](#), [154](#), [155](#), [241](#)

- e simulação, [133](#)

Variáveis de estado, [79](#), [174](#)

Velocidade

- intersticial do líquido, [240](#)

- leito, [240](#)

VFRA, [130](#)Viscosidade, [188](#), [197](#), [243](#)

(Natércia Cristina Pires Fernandes)

_____ / ____ / ____

