



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BRUNO CÉSAR MASSON MIGUEL

ANÁLISE E MODELAGEM DO PROCESSO INDUSTRIAL
DE PRÉ-BRANQUEAMENTO COM OXIGÊNIO DA POLPA CELULÓSICA
PRODUZIDA PELO PROCESSO KRAFT

Belo Horizonte, MG
Julho de 2018

BRUNO CÉSAR MASSON MIGUEL

ANÁLISE E MODELAGEM DO PROCESSO INDUSTRIAL DE PRÉ-BRANQUEAMENTO COM OXIGÊNIO DA POLPA CELULÓSICA PRODUZIDA PELO PROCESSO KRAFT

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: análise, modelagem, simulação, controle e otimização de processos industriais.

Orientador: Prof. Dr. Esly Ferreira da Costa Junior

BRUNO CÉSAR MASSON MIGUEL

**ANÁLISE E MODELAGEM DO PROCESSO INDUSTRIAL DE PRÉ-
BRANQUEAMENTO COM OXIGÊNIO DA POLPA CELULÓSICA PRODUZIDA
PELO PROCESSO KRAFT**

Este trabalho foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em engenharia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Prof^a. D. Sc. Andréa Oliveira Souza da Costa

Prof. D. Sc. Esly Ferreira da Costa Junior

Prof. Dr. Marcelo Cardoso

Aprovado em ___/___/___

Banca Examinadora

Prof^a. D. Sc. Andréa Oliveira Souza da Costa– UFMG

Prof. D. Sc. Esly Ferreira da Costa Junior – UFMG

Prof. Dr. Marcelo Cardoso – UFMG

“Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, meu guia, socorro presente nas horas de dificuldades, à minha mãe Sandra Regina Masson, ao meu pai Paulo César Miguel, e aos meus irmãos, Paola e Breno.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de mais uma conquista em minha vida.

Registro aqui minha gratidão a todos os professores do Departamento de Engenharia Química (DEQ) pela ajuda e profissionalismo.

Agradeço ao Professor e Orientador Esly pela orientação e pelo incentivo.

Agradeço à Professora Andréa por toda ajuda.

Agradeço ao Professor Marcelo Cardoso pelo apoio.

Agradeço à Professora Maria das Mercês Reis de Castro por todo incentivo.

Agradeço a todos os meus colegas do laboratório de Modelagem e Otimização de Processos pelo (MOP).

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.
(Martin Luther King Jr.)

RESUMO

Este trabalho apresenta uma metodologia para a determinação das expressões mais adequadas dentre um conjunto de equações cinéticas empíricas possíveis para descrever a taxa de deslignificação e apresenta modelos híbridos a parâmetros concentrados para quantificação e previsão do número Kappa na saída do reator da etapa de pré-branqueamento de uma planta industrial *Kraft* de obtenção de celulose. Uma vez que o Número Kappa está relacionado proporcionalmente com a quantidade de lignina presente na polpa celulósica, os modelos propostos se baseiam no balanço de massa dinâmico diferencial do número Kappa e na equação cinética empírica do consumo do número Kappa que foi proposta em função de variáveis de processos. Tais variáveis são: vazão de polpa celulósica, vazão de oxigênio, pressão do reator, vazão de solução de $NaOH$, vazão de licor branco oxidado, consistência, número Kappa de entrada, número Kappa de saída e temperatura, totalizando 9 variáveis de processo. A equação que relaciona estas variáveis contém parâmetros a serem estimados por meio da minimização da função desvio através de uma rotina otimização. Foram utilizados 46080 dados (de cada variável de processo) provenientes da indústria para estimar os parâmetros, com exceção do número Kappa que foram realizadas o total de 1295 medidas. Com 9 variáveis de processo disponíveis é possível a proposição de 512 modelos diferentes. Neste trabalho, há uma proposta de uma metodologia para diminuir a quantidade de modelos analisados de 512 para 46. A determinação do modelo mais adequado dentre os 46 modelos analisados foi baseada no valor do coeficiente de determinação de validação apresentados pelos modelos. O modelo mais adequado apresentou 5 variáveis, 6 parâmetros e coeficiente de determinação de regressão igual a 0,8765. Para validar o modelo foram utilizados 4021 dados de cada variável de processo, com exceção do número Kappa que foram realizadas 115 medidas. O Coeficiente de determinação da validação foi igual a 0,8610. Os resultados evidenciam que o modelo é adequado para prever o número Kappa na saída do reator de deslignificação.

Palavras-chaves: modelagem, número Kappa, pré-branqueamento, deslignificação.

ABSTRACT

This work presents a methodology for determining the most appropriate expressions among a set of possible empirical kinetic equations to describe the rate of delignification and presents hybrid models to concentrated parameters for quantification and prediction of Kappa number at the exit of the reactor of the pre-bleaching stage of a *Kraft* pulp mill. Since the Kappa number is proportionally related to the amount of lignin present in the cellulosic pulp, the proposed models are based on the differential dynamic mass balance of the Kappa number and the empirical kinetic equation of the Kappa number consumption that was proposed as a function of variables of processes. These variables are: cellulose pulp flow, oxygen flow, reactor pressure, *NaOH* solution flow, oxidized white liquor flow, consistency, Kappa input number, Kappa number of output and temperature, totalling 9 process variables. The equation that relates these variables contains parameters to be estimated by minimizing the deviation function through a routine optimization. We used 46080 data (from each process variable) from the industry to estimate the parameters, with the exception of the Kappa number that were performed the total of 1295 measurements. With 9 process variables available it is possible to propose 512 different models. In this work, there is a proposal of a methodology to reduce the number of analyzed models from 512 to 46. The determination of the most suitable model among the 46 models analyzed was based on the value of the coefficient of determination of validation presented by the models. The most appropriate model presented 5 variables, 6 parameters and a regression coefficient of 0.8765. To validate the model, 4021 data of each process variable were used, with the exception of the Kappa number that 115 measurements were performed. The coefficient of determination of the validation was equal to 0.8610. The results show that the model is adequate to predict the Kappa number at the exit of the delignification reactor.

Keywords: modeling, Kappa number, pre-bleaching, pulp and paper, delignification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Destino dos papeis produzidos no Brasil. b) Destino da celulose produzida no Brasil.....	21
Figura 2. Composição típica de madeiras. a) Resinosas (softwood). b) Folhosas (Hardwood).....	22
Figura 3. O processo de polpação Kraft com deslignificação.....	24
Figura 4. Aumento da produção mundial de polpa através da deslignificação com oxigênio.....	28
Figura 5. Estruturas dos álcoois precursores da lignina: 1-álcool paracumarílico, 2-álcool sinapílico, 3-álcool coniferílico.....	29
Figura 6. Reação do grupo hidroxílico fenólico com a hidroxila proveniente do NaOH para formar o íon fenolato.	29
Figura 7. Sistema típico de pré-branqueamento com oxigênio em duplo estágio.	33
Figura 8. Efeito da carga de NaOH na deslignificação.....	42
Figura 9. Efeito da carga de NaOH na viscosidade.....	42
Figura 10. Efeito da pressão na taxa de deslignificação.	43
Figura 11. Influência do tempo e da temperatura na deslignificação de polpa proveniente de mistura de folhosas do sul.	44
Figura 12. Fórmula estrutural do galactomanano.....	50
Figura 13. Dois períodos distintos de dissolução da lignina de acordo com sua velocidade de reação de degradação.....	55
Figura 14. Função unidade presente na Equação 24. a) A função é igual a 1 para todo t. b) A função é igual a 0 para $0 \leq t < t_i$ e igual a 1, $\forall t \geq t_i$	56
Figura 15. Transferência de massa do oxigênio para a lignina.....	67
Figura 16. Lei de Arrhenius considerando energia de ativação e fator de frequência do modelo de Vincent et al. (1994).....	78
Figura 17. Reator de pré-deslignificação mostrando o número Kappa de entrada no tempo i e no tempo i + 1 e o número Kappa de saída no tempo i + 1. A letra r dentro do reator representa a taxa de deslignificação. a) Considerando 1 reator CSTR. b) Considerando 2 reatores CSTR em série.	82
Figura 18. Locais de medição das 9 variáveis de processo.....	85
Figura 19. Medições de vazão de polpa celulósica.....	86
Figura 20. Medições da vazão de oxigênio.	87

Figura 21. Medições da pressão total do reator.	87
Figura 22. Medições de vazão de solução de NaOH.....	88
Figura 23. Medições de vazão de licor branco oxidado.....	90
Figura 24. Medições da consistência da polpa.....	91
Figura 25. Medições do número Kappa de entrada.....	92
Figura 26. Medições do número Kappa de saída.....	92
Figura 27. Volume de controle aplicado a um CSTR.....	94
Figura 28. Balanço de massa aplicado aos volumes de controle de cada reator separadamente.....	96
Figura 29. Partindo da equação empírica mais simples de zero variável para a equação empírica de 9 variáveis utilizando os parâmetros de uma equação empírica como estimativa inicial para estimar os parâmetros das equações empíricas subsequentes. A caixa azul indica a equação que possui a menor função desvio do grupo.....	105
Figura 30. Quantidade de equações empíricas possíveis sem e com metodologia de redução.....	107
Figura 31. Função desvio em função da quantidade de variáveis das equações empíricas.....	108
Figura 32. Coeficiente de determinação da regressão do modelo em função da quantidade de variáveis das equações empíricas.....	110
Figura 33. Valor predito ou simulado do número Kappa pelo modelo de 9 variáveis em função do valor medido do número Kappa para os dados de regressão.....	112
Figura 34. Coeficiente de determinação de validação (R^2_v) em função da quantidade de variáveis das equações empíricas (qv).....	113
Figura 35. Valor predito ou simulado do número Kappa pelo modelo cuja equação cinética empírica possui 9 variáveis em função do número Kappa medido para os dados de validação.....	114
Figura 36. Valor predito ou simulado do número Kappa pelo modelo de 5 variáveis para os dados de regressão em função do número Kappa medido.....	115
Figura 37. Valor predito ou simulado do número Kappa pelo modelo cuja a equação empírica possui 5 variáveis em função do número Kappa medido para os dados de validação.....	115

Figura 38. A) e b) são situações industriais na qual o número Kappa simulado indicou previamente que o valor do número Kappa medido de saída resultou em um valor acima do limite superior de controle.....	117
Figura 39. Número Kappa medido e simulado em função do tempo para os 115 dados de validação.....	118
Figura 40. Grau de influência em ordem decrescente das variáveis na taxa de deslignificação. A cor cinza do gráfico refere-se ao modelo de 9 variáveis e cor preta refere-se ao modelo de 5 variáveis.....	121
Figura 41. Ordem de reação do número Kappa para vários modelos cinéticos. Os pontos preenchidos correspondem a número Kappa igual a 1 em modelos de pseudo-primeira ordem e os pontos vazados correspondem aos números Kappa determinados pela regressão.....	123
Figura 42. Análise de tendência dos parâmetros conforme se insere mais variáveis à equação empírica. a) gráfico da tendência do parâmetro A. b) gráfico da tendência do parâmetro B que está relacionado à vazão de oxigênio. c) gráfico da tendência do parâmetro C relacionado à vazão de polpa. d) gráfico da tendência do parâmetro D relacionado à vazão de soda. e) gráfico da tendência do parâmetro E relacionado à vazão de licor branco oxidado. f) gráfico da tendência do parâmetro F relacionado à pressão total do reator. g) gráfico da tendência do parâmetro G relacionado à consistência. h) gráfico da tendência do parâmetro H relacionado à temperatura. i) gráfico da tendência do parâmetro I relacionado ao número Kappa de entrada. j) gráfico da tendência do parâmetro J relacionado ao número Kappa de saída.....	125
Figura 43. Exemplo simples de uma carta de controle estatístico de processos (CEP) da variável número Kappa medido. O número Kappa é medido em média a cada Ψ minutos. O objetivo do modelo é justamente simular o número Kappa entre duas medidas.....	127
Figura 44. Aplicação industrial de um modelo matemático de previsão do número Kappa. As possíveis ações estão em ordem de influência da maior (vazão de polpa) para a menor (vazão de LBO) na taxa de deslignificação.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais produtores mundiais de papel.....	19
Tabela 2 – Principais produtores mundiais de celulose.....	20
Tabela 3 – Faixas de operação típicas de deslignificação com oxigênio.	31
Tabela 4 – Intervalos das variáveis investigadas em estudos anteriores e no estudo de Iribarne e Schroeder (1997).	60
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos da Equação 41.....	64
Tabela 6 – Resumo de modelos empíricos de deslignificação com oxigênio.....	69
Tabela 6 – Resumo de modelos empíricos de deslignificação com oxigênio.....	70
Tabela 6 – Resumo de modelos empíricos de deslignificação com oxigênio.....	71
Tabela 7 – Exemplo de valores de energias de ativação e fator pré-exponencial.....	77
Tabela 8 – Valores calculados da equação de Arrhenius com os parâmetros de Vincent et al. (1994).	77
Tabela 9 – Variáveis medidas do sistema analisado.....	84
Tabela 10 – Concentração dos compostos no licor branco e no licor branco oxidado (g/l).	89
Tabela 11 – Exemplos de equações empíricas considerando diferentes números de variáveis.....	103
Tabela 12 – Equações empíricas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 variáveis.	105
Tabela 12 – Equações empíricas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 variáveis. Continuação.	106
Tabela 13 – Equação empírica de 9 variáveis e 10 parâmetros. Menor função desvio e maior coeficiente de determinação de regressão.	111
Tabela 14 – Equação empírica com 4 (Equação 147) e 5 variáveis (Equação 148).	114
Tabela 15 – Confirmação de tendência da função desvio e do coeficiente de determinação de regressão pela inserção de mais uma variável no modelo.	116
Tabela 16 – Resumo das características do modelo de 5 variáveis.....	117
Tabela 17 – Equações empíricas para dois reatores CSTR em série.....	119

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>A</i>	Parâmetro a ser estimado pela otimização	$(\text{min}^{-1})(\text{g/L})^{-\gamma}(\text{MPa})^{-\beta}$
<i>B</i>	Parâmetro relacionado à vazão de oxigênio a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
<i>b₁</i>	Coeficiente estequiométrico da reação entre a lignina e o oxigênio	<i>g de O₂ consumido/ g de lignina removida</i>
<i>C</i>	Parâmetro relacionado à vazão de polpa a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
<i>CO</i>	Consistência	%
<i>CV</i>	Coeficiente de variação	<i>Adimensional</i>
<i>C_L</i>	Concentração de lignina	<i>mol/L</i>
<i>C_{O₂}</i>	Concentração de oxigênio	<i>Kg/m³ ou mol/L</i>
<i>C_{O₂,in}</i>	Concentração do O ₂ dissolvido que entra no elemento de volume	<i>mol/l</i>
<i>C_{O₂,out}</i>	Concentração do O ₂ dissolvido que sai no elemento de volume	<i>mol/l</i>
<i>C_{O₂,sat}</i>	Concentração do O ₂ no líquido em equilíbrio que existe em ΔV	<i>mol/l</i>
<i>C_s</i>	Concentração do soluto na interface líquido-sólido	<i>Kmol/m³</i>
<i>D</i>	Parâmetro relacionado à vazão de NaOH a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
<i>D_e</i>	Difusividade efetiva do soluto na fibra	<i>m²/s</i>

E	Parâmetro relacionado à vazão de licor branco oxidado a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
E_a	Energia de ativação	$J \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$
E_{a1}	Energia de ativação da fase rápida inicial	$J \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$
E_{a2}	Energia de ativação da fase lenta posterior	$J \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$
F	Parâmetro relacionado à pressão total do reator a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
FP	Vazão volumétrica de polpa	m^3/h
fd	Função desvio	<i>Adimensional</i>
G	Parâmetro relacionado à consistência a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
H	Parâmetro relacionado à temperatura a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
$HexA$	Conteúdo de ácidos hexenurônicos	<i>Adimensional</i>
I	Parâmetro relacionado ao número Kappa de entrada a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
J	Parâmetro relacionado ao número Kappa de saída a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
K	Número Kappa	<i>Adimensional</i>

K_c	Número Kappa corrigido	<i>Adimensional</i>
K_e	Número Kappa de entrada	<i>Adimensional</i>
K_{medido}	Número Kappa medido	<i>Adimensional</i>
K_s	Número Kappa de saída	<i>Adimensional</i>
K_{sim}	Número Kappa simulado ou predito	<i>Adimensional</i>
K_i	Número Kappa inicial	<i>Adimensional</i>
K_f	Número Kappa final	<i>Adimensional</i>
K_t	Número Kappa total	<i>Adimensional</i>
K_0	Soma do Número Kappa da fase rápida inicial mais o número Kappa da fase lenta posterior	<i>Adimensional</i>
K_{01}	Número Kappa da fase rápida inicial ou lignina facilmente removida	<i>Adimensional</i>
K_{02}	Número Kappa da fase lenta posterior ou lignina dificilmente removida	<i>Adimensional</i>
K_1	Número Kappa da lignina que não reage	<i>Adimensional</i>
K_2	Número Kappa da lignina que reage lentamente	<i>Adimensional</i>
K_3	Número Kappa da lignina que reage rapidamente	<i>Adimensional</i>
k	Termo relacionado à influências das variáveis sugeridas por Sarkanen e Johanson (1976)	min^{-1}
k_c	Constante de velocidade específica. Lei de Arrhenius	$(min^{-1})(g/L)^{-\gamma}(Mpa)^{-\beta}$

k_L	Termo relacionado à influências das variáveis sugeridas por Sarkanen e Johanson (1976)	min^{-1}
$k_l a_l$	Coefficiente volumétrico de transferência de massa do O ₂ do gás para o líquido	<i>Adimensional</i>
$k_s a_s$	Coefficiente volumétrico de transferência de massa do O ₂ do líquido para o sólido	<i>Adimensional</i>
k_0	Fator de frequência ou fator pré-exponencial	$(\text{min}^{-1})(\text{g/L})^{-\gamma}(\text{Mpa})^{-\beta}$
L	Conteúdo de lignina presente na polpa	<i>% ou mg de lignina/ grama de polpa</i>
LBO	Vazão volumétrica de licor branco oxidado	m^3/h
L_C	Conteúdo de lignina presente na polpa corrigido pelo conteúdo de HexA	<i>% ou mg de lignina/ grama de polpa</i>
L_r	Soma da lignina que não reage, lignina que reage lentamente mais a lignina que reage rapidamente	<i>mg de lignina/ grama de polpa</i>
M	Parâmetro relacionado à vazão de vapor a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
m_p	Massa de polpa	<i>Tonelada</i>
N	Comprimento característico das fibras	m
$[NaOH]$	Concentração de Hidróxido de Sódio	g/l
$[OH^-]$	Concentração de hidroxila	g/l
P	Pressão total do reator	Kgf/in^2
p	Carga de oxigênio	$\%$
pH	Potencial Hidrogeniônico	<i>Adimensional</i>
P_{O_2}	Pressão parcial de oxigênio	<i>Mpa ou Psig ou Psia</i>

QO	Vazão mássica de oxigênio	ton/h
QS	Vazão volumétrica de solução de $NaOH$	m^3/h
QSM	Vazão de solução de sulfato de magnésio	m^3/h ou ton/h
QV	Vazão mássica de vapor	ton/h
qv	Quantidade de variáveis das equações empíricas	<i>Adimensional</i>
R	Constante universal dos gases	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
R^2	Coeficiente de determinação	<i>Adimensional</i>
R^2r	Coeficiente de determinação de regressão	<i>Adimensional</i>
R^2v	Coeficiente de determinação de validação	<i>Adimensional</i>
r	Taxa geral de velocidade de reação	s^{-1} ou min^{-1} ou mg de lignina/ g de polpa/ min
r_c	Taxa de velocidade de reação em relação à concentração da lignina	$mol/l/min$
r_K	Taxa de velocidade de reação em relação ao número Kappa	s^{-1} ou min^{-1}
r_L	Taxa de velocidade de reação em relação à quantidade de lignina	mg de lignina/ g de polpa/ min
r_{Lc}	Taxa de velocidade de reação em relação à quantidade de lignina corrigida	mg de lignina/ g de polpa/ min
r_{O_2}	Taxa de velocidade de reação em relação ao consumo de oxigênio pelas fibras	$mol/l/min$

S	Parâmetro relacionado à vazão de sulfato de magnésio a ser estimado pela rotina de otimização	<i>Adimensional</i>
T	Temperatura	<i>K ou °C</i>
t	Tempo	<i>Min</i>
$u(t)$	Função unidade	<i>Adimensional</i>
V	Volume do reator	m^3
vp	Variável de processo	<i>Adimensional</i>
X_g	Fração de gás dentro do elemento de volume	%
Z	Vazão mássica da polpa	<i>Kg/s</i>
α	Parâmetro relacionado à quantidade de lignina	<i>Adimensional</i>
β	Parâmetro relacionado à pressão parcial de oxigênio	<i>Adimensional</i>
ρ	Densidade	<i>Kg/m³</i>
ε	Taxa de dissipação de energia por unidade de volume do misturador ou bomba de alto cisalhamento	<i>W/m³</i>
ΔV	Elemento de volume do CSTR	m^3
ω	Parâmetro relacionado às variáveis de processo em geral	<i>Adimensional</i>
γ	Parâmetro relacionado à concentração de <i>NaOH</i>	<i>Adimensional</i>
\emptyset	Número adimensional do critério de Weisz-Prater	<i>Adimensional</i>

Ψ	Intervalo de tempo entre duas medidas do número Kappa	<i>min</i>
τ	Tempo adimensional	<i>Adimensional</i>

LISTA DE SIGLAS

<i>CSTR</i>	<i>Continuous stirred-tank reactor</i>
<i>ECF</i>	Livre de cloro elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
<i>IBÁ</i>	Indústria Brasileira de árvores
<i>MISO</i>	<i>Multiple input, simple output</i>
<i>PLC</i>	<i>Programmable logic controller</i>
<i>SAPPI</i>	<i>South African Pulp and Paper Industries</i>
<i>TCF</i>	Totalmente livre de cloro (<i>Totally Chlorine Free</i>)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO	7
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SIGLAS.....	20
SUMÁRIO.....	21
1 INDRODUÇÃO.....	19
1.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CELULOSE KRAFT	21
1.1.1 Principal matéria-prima.....	21
1.1.2 O processo produtivo da pasta celulósica	22
1.2 A QUESTÃO AMBIENTAL DO PRÉ-BRANQUEAMENTO	24
1.3 HISTÓRICO DA UTILIZAÇÃO DO OXIGÊNIO.....	26
1.4 A LIGNINA E A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	28
1.5 DEFINIÇÃO DO NÚMERO KAPPA.....	30
1.6 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRÉ-BRANQUEAMENTO	30
1.7 OBJETIVO.....	34
1.7.1 Objetivo geral	34
1.7.2 Objetivos específicos.....	34
2 ANÁLISE CINÉTICA DE DESLIGNIFICAÇÃO	36
2.1 FATORES QUE AFETAM A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO..	40
2.1.1 Influência da carga de <i>NaOH</i>	41
2.1.2 Influência da pressão de oxigênio	43
2.1.3 Influência do tempo e da temperatura	44
2.1.4 Influência de outras unidades de processos na deslignificação.....	45
3 ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS.....	46
3.1 MODELO CINÉTICO EM UMA REGIÃO OU MODELO GERAL.....	48
3.1.1 O modelo de Agarwal, Genco, Cole e Miller (1999)	48
3.1.2 O modelo de Violette (2003).....	50
3.1.3 O modelo de Ji, Wheeler e Heiningen (2007).....	51
3.1.4 O modelo de Jafari, Nieminen, Sixta e Heiningen (2015).....	53

3.2	MODELO CINÉTICO DE DUAS REGIÕES.....	54
3.2.1	O modelo de Olm e Teder (1979).....	56
3.2.2	O modelo de Hsu e Hsieh (1988).....	57
3.2.3	O modelo de Iribarne e Schroeder (1997).....	59
3.3	MODELOS BASEADOS NA PARTIÇÃO DA LIGNINA	61
3.3.1	O modelo de Myers e Edwards (1989).....	61
3.3.2	O modelo de Sucilo e Bennington (2007).....	63
3.4	MODELOS CINÉTICOS ADIMENSIONAIS.....	64
3.5	MODELOS ASSOCIADOS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	66
3.5.1	O modelo de Heiningen, Krothapalli, Genco e Justason (2003) ...	67
3.6	DISCUSSÃO SOBRE OS MODELOS MATEMÁTICOS.....	69
4	MOTIVAÇÃO.....	79
5	METODOLOGIA.....	81
5.1	CONFIGURAÇÕES INVESTIGADAS	81
6	OBTENÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS.....	84
6.1	A VAZÃO DE POLPA CELULÓSICA	86
6.2	DOSAGEM DE OXIGÊNIO E PRESSÃO TOTAL DO REATOR	86
6.3	VAZÃO DE SOLUÇÃO DE $NaOH$ E LICOR BRANCO OXIDADO.....	88
6.3.1	Licor branco oxidado	88
6.4	CONSISTÊNCIA.....	90
6.5	NÚMERO KAPPA DE ENTRADA E SAÍDA	91
7	DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO.....	93
7.1	DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO FENOMENOLÓGICA.....	93
7.1.1	Desenvolvimento fenomenológico para dois reatores CSTR.....	96
7.2	DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES EMPÍRICAS	97
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES	108
8.1	VALIDAÇÃO DO MODELO	112
8.2	MODELO COM MAIOR CAPACIDADE DE PREDIÇÃO.....	116
8.3	ANALISE DO MODELO PARA DOIS REATORES EM SÉRIE.....	119
8.4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS PARÂMETROS.....	120
8.4.1	Considerando um reator CSTR	120
8.4.2	Considerando dois reatores	125

8.5	SUGESTÃO DE IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO HÍBRIDO.....	126
9	CONCLUSÃO.....	128

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o relatório de 2017 da indústria Brasileira de árvores (IBÁ), a produção brasileira de celulose cresceu 8,1% em relação a 2015, alcançando a segunda posição entre os maiores produtores mundiais de celulose. Em relação à produção de papel, apesar da produção estável em relação ao ano anterior (2015), o Brasil subiu uma posição em 2016, ocupando assim a oitava posição entre os maiores produtores mundiais. As Tabelas 1 e 2 apresentam os maiores produtores mundiais de papel e celulose.

Tabela 1 – Principais produtores mundiais de papel.

Posição	País	Produção (milhões de Toneladas)
1°	China	111,2
2°	EUA	72,4
3°	Japão	26,2
4°	Alemanha	22,6
5°	Índia	15,0
6°	Coréia do Sul	11,6
7°	Canadá	10,6
8°	Brasil	10,3
9°	Finlândia	10,3
10°	Indonésia	10,2

Fonte: adaptado de IBÁ. Indústria brasileira de árvores. Relatório 2017.

Tabela 2 – Principais produtores mundiais de celulose.

Posição	País	Produção (milhões de Toneladas)
1°	EUA	48,5
2°	Brasil	18,8
3°	Canadá	17,0
4°	China	16,8
5°	Suécia	11,1
6°	Finlândia	10,3
7°	Japão	8,7
8°	Rússia	8,0
9°	Indonésia	6,8
10°	Chile	5,1

Fonte: adaptado de IBÁ. Indústria brasileira de árvores. Relatório 2017.

De acordo com IBÁ (2017), o Brasil, em 2016, produziu o total de 18,8 milhões de toneladas de celulose fibra curta (eucalipto), fibra longa (pinus) e pasta de alto rendimento. Do montante total produzido de celulose em 2016, o Brasil exportou 12,9 milhões de toneladas significando um aumento de 11,9% em relação ao ano de 2015.

Já a produção brasileira de papel em 2016, retraiu 0,2% em relação ao ano anterior, registrando 10,3 milhões de toneladas produzidas. Esta retração foi devido ao recuo das vendas internas de 2016 as quais foram 0,3% abaixo das vendas internas de 2015. Mesmo assim, como já mostrado na Tabela 1, o Brasil subiu uma posição e ocupa a oitava posição entre os 10 maiores produtores de papéis no mundo. Como evidenciado na Figura 1, do montante total produzido de papel pelas indústrias brasileiras, 20% é destinada à exportação.

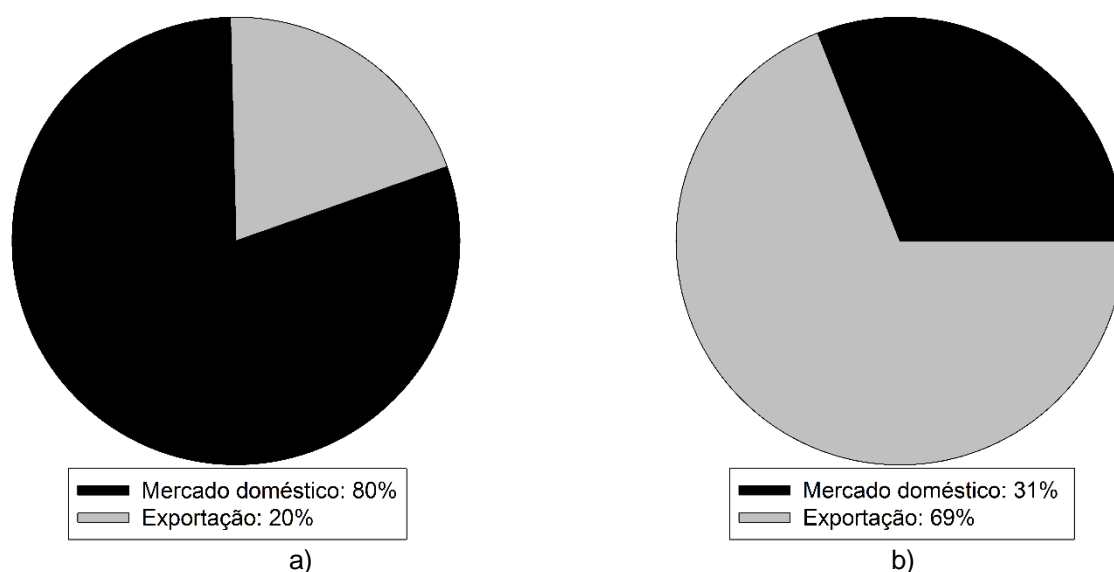


Figura 1. a) Destino dos papeis produzidos no Brasil. b) Destino da celulose produzida no Brasil. Fonte: adaptado de IBÁ. Relatório de 2017.

Nota-se que o Brasil está tendo um crescimento contínuo ao longo dos anos em relação à produção e exportação de celulose e papel. Isso justifica o investimento à pesquisa nesta área.

O foco deste trabalho é um subprocesso da cadeia produtiva da pasta celulósica que é denominado de pré-branqueamento. Para a compreensão deste subprocesso, faz-se necessário situá-lo no processo de produção de celulose, o que é realizado neste capítulo.

1.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CELULOSE KRAFT

1.1.1 Principal matéria-prima

A madeira é a principal matéria-prima utilizada como fonte de fibras da indústria de papel e celulose para a produção de pasta celulósica. Basicamente, as árvores que produzem madeira, podem ser classificadas em folhosas também chamadas de *hardwood* ou classificadas como resinosas também chamadas de *softwood*. Ambas as classes são constituídas por quatro substâncias principais em proporções diferentes: celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. De acordo com Cole (1999),

as composições típicas em porcentagem das folhosas e resinosas estão apresentadas nas Figuras 2.

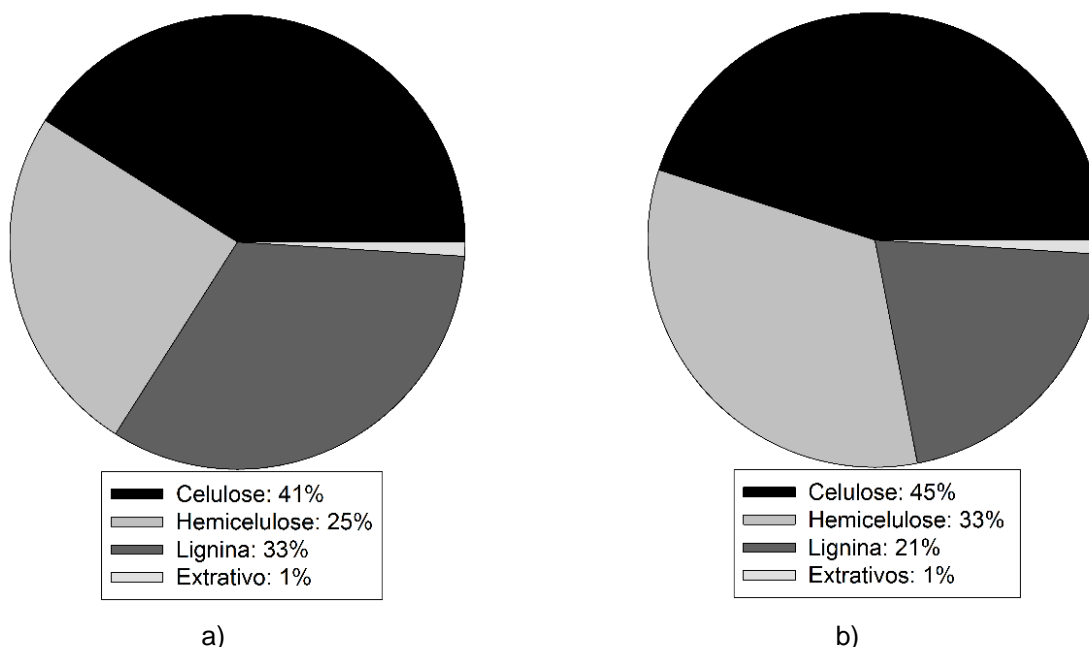


Figura 2. Composição típica de madeiras. a) Resinosas (softwood). b) Folhosas (Hardwood).
Fonte: adaptado de Cole (1999).

1.1.2 O processo produtivo da pasta celulósica

De acordo com D'almeida (1988), a madeira é constituída de fibras dispostas em múltiplas camadas que são ligadas pela lignina e por forças interfibrilares. Para separar ou desprender as fibras umas das outras é necessário submeter a madeira por um processo denominado de polpação, no qual é fornecido às fibras a energia necessária para tal separação. O processo de polpação ocorre em um reator denominado de digestor. Há vários tipos de processos de polpação e várias classificações destes processos quanto ao pH de operação, rendimento da madeira e cátions empregados nos processos. O processo de polpação mais utilizado no Brasil e no mundo para a produção de polpa celulósica é o processo denominado polpação *Kraft*. Este processo é classificado como polpação alcalina, pois as fibras de celulose são tratadas com solução alcalina aquosa. O pH do meio reacional é em torno de 11,0 a 14,0. Neste processo são empregados como reagentes, o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio. A utilização deste último reagente é que difere o processo *Kraft* do

processo soda no qual é utilizado o hidróxido de sódio juntamente com o carbonato de sódio.

Dentre as várias vantagens existentes do processo *Kraft*, as principais são a flexibilidade em relação às espécies de madeiras, ciclos de cozimentos mais curtos e a parte essencial deste processo: a etapa de recuperação. O processo *Kraft* permite a produção de um licor de cozimento com características adequadas ao seu reuso. E dentre as desvantagens, a baixa alvura da pasta não branqueada e o alto custo de branqueamento.

Após a madeira passar por um processo de picagem para fragmentá-la em tamanho adequado, essa segue para um sistema de estocagem. Deste sistema, como indicado na Figura 3, cavacos de madeira alimentam o digestor no qual em determinadas condições operacionais de pressão, temperatura e tempo de residência adequados produz a pasta marrom. Esta pasta é direcionada para um tanque de descarga no qual é retirado parte do licor preto de diluição utilizado no processo de cozimento de novos fragmentos de madeira no digestor. A pasta contida no tanque de descarga é enviada para os lavadores de pasta marrom para retirar o restante de licor preto fraco o qual é enviado para o sistema de recuperação para a produção de licor branco o qual será utilizado também no cozimento. A pasta lavada é enviada para um espessador para ajuste de porcentagem de sólidos (ajuste de consistência da pasta). Após a pasta marrom ser lavada e passar por um processo de ajuste de consistência ela é denominada de pasta depurada a qual é enviada para a planta de pré-branqueamento e desta para o branqueamento.

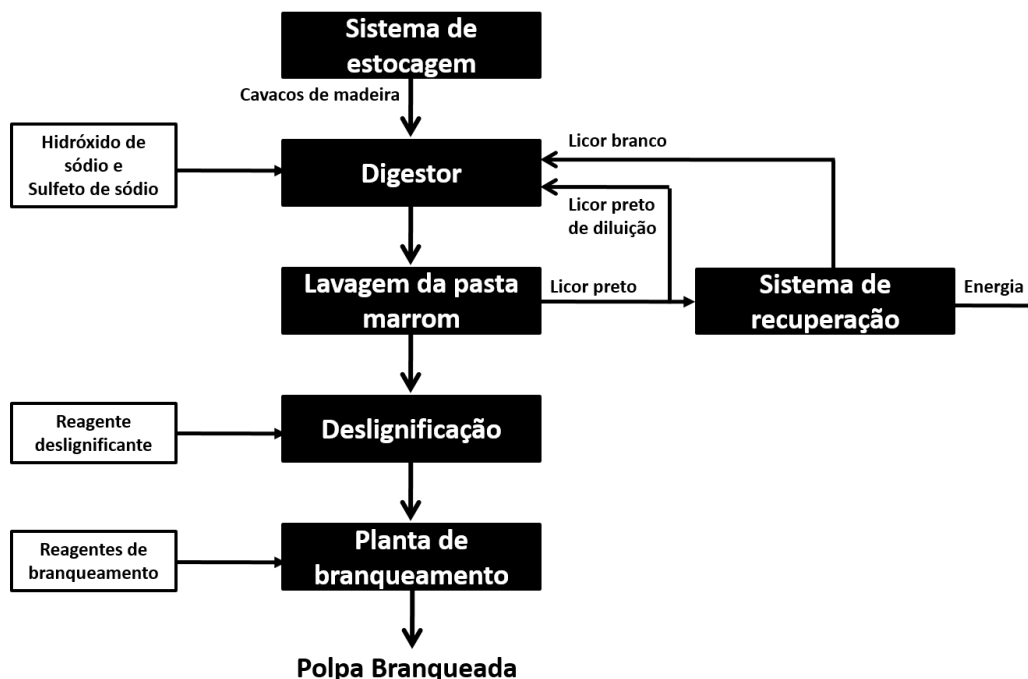


Figura 3. O processo de polpação Kraft com deslignificação.
Fonte: adaptado de Sucilo (2005).

1.2 A QUESTÃO AMBIENTAL DO PRÉ-BRANQUEAMENTO

Segundo Chen (2017), de acordo com o *Green Chemical Engineering*, processos químicos mais limpos, mais econômicos e mais eficientes têm sido desenvolvidos para atender as necessidades da sociedade concomitantemente com as do meio ambiente. De acordo com esse preceito, a indústria de papel e celulose tem desenvolvido tecnologias tais como a ECF (*Elemental Chlorine Free*) e a TCF (*Totally Chlorine Free*) os quais significam respectivamente “Livres de Cloro Elementar” e “Totalmente Livre de Cloro”. ECF é uma técnica de branqueamento de polpa celulósica que dispensa o uso do gás cloro, usando ao invés disso dióxido de cloro (ClO_2). O termo TCF visa remover qualquer composto de cloro do processo de branqueamento.

De acordo com Rabelo (2006) e Venson (2008), o processo de branqueamento deve ocorrer com o mínimo de consumo de produtos químicos, de degradação e de perda de rendimento da polpa, de formação de grupos carbonilas e com o mínimo de agressão e impacto ao meio ambiente, e que concomitantemente atendam ao mercado consumidor no que se refere aos custos de produção.

Até meados do século XX, o cloro elementar (Cl_2) foi utilizado pelas indústrias para branquear a polpa celulósica. O uso do cloro é eficiente, porém nocivo ao meio ambiente. Em função disso, iniciou-se um processo mundial de coibição do uso deste composto químico por meio de leis que pressionavam as indústrias a deixarem de usar completamente o cloro elementar. Estas indústrias tinham então que empregar compostos alternativos para o branqueamento. Portanto, para atender as leis vigentes e para mitigar o impacto e degradação ao meio ambiente, as indústrias eliminaram a utilização do cloro na sua forma elementar do processo de branqueamento. O cloro elementar foi sendo paulatinamente substituído por compostos clorados. Isso elevou os custos de produção e onerou o produto final. No intuito de diminuir a utilização de compostos clorados para assim diminuir os custos de produção surgiu a necessidade de se diminuir a quantidade de lignina e, conseqüentemente, o número Kappa antes da etapa de branqueamento. O propósito desta mudança é reduzir a quantidade de compostos utilizados na etapa de branqueamento. Ou seja, neste pré-processo, a quantidade de lignina presente na polpa celulósica é reduzida antes desta prosseguir para a etapa de branqueamento. Essas etapas são comumente chamadas de etapas de pré-branqueamento. Porém, apesar disso, vários compostos clorados ainda são muito utilizados neste processo.

As sequências de branqueamento responsáveis pela geração de polpas livres de cloro tais como ECF ou TCF se tornaram, ao longo dos anos, tecnologias comuns no cenário industrial para o branqueamento da pasta celulósica.

Diversas tecnologias livres de compostos clorados têm sido estudadas para essas etapas. E grande foco destas investigações vem sendo realizadas com a utilização de reagentes alternativos, tais como o oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio, com a necessidade da combinação de mais um agente oxidante.

Cada reagente alternativo possui suas vantagens e desvantagens. A principal vantagem da utilização do oxigênio como na etapa de pré-branqueamento é em relação às questões ambientais, tornando-se uma das principais alternativas para produção de polpa branqueada. E como desvantagem a baixa seletividade, pois o oxigênio oxida também a celulose.

De acordo com Venson (2008), os reagentes químicos aplicados e os materiais removidos da polpa celulósica são compatíveis com o sistema de recuperação química. Portanto, conforme Silva et al. (1998), o efluente gerado por um processo de deslignificação com oxigênio pode ser retornado ao sistema de recuperação química.

Esta é uma das razões pela qual esta tecnologia se destaca entre as demais para reduzir a carga poluente e o consumo de reagentes químicos no pré-branqueamento e também no branqueamento.

Portanto, seja por razões ambientais, de segurança, de se adequar à lei vigente, econômicas, produtivas e/ou de qualidade de processo, a técnica de pré-branqueamento com oxigênio tornou-se ao longo do tempo para muitas indústrias uma fase padrão do processo de polpação de celulose.

1.3 HISTÓRICO DA UTILIZAÇÃO DO OXIGÊNIO

De acordo com Hart e Rudie (2012), desde 1867 que o oxigênio é reconhecido como agente deslignificante, pois neste ano foi patenteado o *Improvement in Bleaching of Paper Pulp* por Joy e Campbell (1867, apud MITTAL, 2007, p. 3) que envolvia a passagem de ar aquecido na polpa agitada em suspensão. Este processo ocorreu à pressão atmosférica.

Em 1915, o estado da arte teve um avanço por Mueller (1915, apud MITTAL, 2007, p. 3) com sua patente que previa a operação pressurizada e a adição de um hidrato de metal alcalino terroso.

Porém, apesar destes avanços, a prática operacional na indústria de uma unidade de deslignificação com oxigênio não era viável economicamente, pois ainda havia algumas condições, obstáculos e entraves tecnológicos que precisavam ser superados.

Um desses entraves, segundo Doğan e Gürüz (2008), era a degradação da celulose durante a deslignificação, o que causava a diminuição da viscosidade da polpa. Esta degradação se deve à baixa seletividade do oxigênio. Este obstáculo foi superado por Robert et al. (1963, apud MITTAL, 2007, p. 3). Eles descobriram que a degradação dos polissacarídeos era mitigada pela adição de sais de magnésio no processo de deslignificação com oxigênio, segundo Mittal (2007).

Outro entrave era a dificuldade de separação do ar em seus constituintes. Esta dificuldade foi superada gradualmente através do desenvolvimento do processo criogênico industrial para a liquefação e fracionamento do ar. Os constituintes do ar foram comercializados por Georges Claude (1896, apud DENCE e REEVE, 1996, p.

82). Porém, de acordo com Hsu e Hsieh (1985), foi somente em 1950 que Nikitin e Akin pesquisaram o uso do oxigênio molecular como agente deslignificante de polpas.

Portanto, o desenvolvimento tecnológico gradual de pressurização de reatores, de separação e purificação do ar para a obtenção do oxigênio molecular e as descobertas de substâncias que protegem os carboitratos impulsionaram a aplicação prática operacional da deslignificação com oxigênio.

O primeiro projeto, implantação e comissionamento de uma unidade de deslignificação com oxigênio ocorreu na África do Sul, no final da década de 60 e início da década de 70, pela indústria SAPPI (*South African Pulp and Paper Industries*), segundo Rowlandson (1971, apud SUESS, 2010, p. 8). A motivação para o início dessa aplicação industrial foi a baixa disponibilidade de água juntamente com a característica do subprocesso de branqueamento por Cl_2 que era a relativa quantidade de efluente gerado que era superior à capacidade de alguns equipamentos localizados após esse subprocesso. Por isso viu-se a necessidade premente em se diminuir a carga de efluentes na recirculação. Logo depois, a Suécia instalou sua primeira planta (RAGNAR, 2002). Após essa aplicação prática industrial seria natural que se começasse uma investigação de fatores e variáveis que influenciam a taxa de deslignificação com oxigênio para identificar oportunidades de aumentar o rendimento do processo. Estas investigações culminaram no início de uma vasta e rica produção científica literária que visa descrever o processo de deslignificação com oxigênio através de equações matemáticas.

Desde essa primeira utilização comercial/industrial, o uso da deslignificação da polpa celulósica com oxigênio vem aumentando constantemente, segundo de Souza (2002). De fato, segundo Dence e Reeve (1996), através da análise da Figura 4, a produção mundial de pasta celulósica através da deslignificação com oxigênio tem aumentado desde 1970. Pode-se constatar também pela Figura 4 que no início era utilizado somente estágio simples e que no final da década de 80 e início da década de 90 começou a ser utilizado o pré-branqueamento em dois estágios.

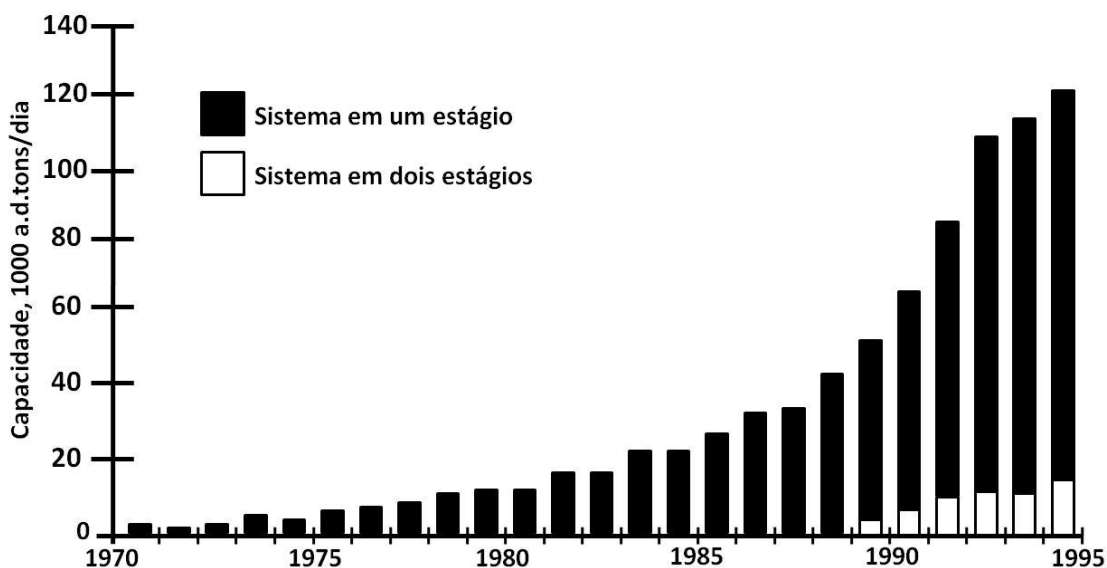


Figura 4. Aumento da produção mundial de polpa através da deslignificação com oxigênio. Fonte: adaptado de Dence e Reeve (1996).

Desde o início de sua utilização como agente de deslignificação, pesquisas tem sido feitas para aumentar o rendimento, intensidade e melhorar a seletividade, assim como a pesquisa de reagentes para serem utilizados juntamente com o oxigênio. Como estes não são tão específicos para remover somente a lignina, os carboidratos também são atacados, levando a uma queda no rendimento. Atualmente, de acordo com Giacomini (2015), a eficiência de deslignificação com oxigênio dificilmente ultrapassa a 30%, sendo que 40% a 60% seriam o esperado de unidades de deslignificação de indústrias de polpa *Kraft* de eucalipto modernas.

1.4 A LIGNINA E A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

De acordo com Carvalho et al. (2009), a lignina é uma macromolécula produzida a partir de três álcoois p-hidróxi-cinâmicos precursores. Os quais, segundo Piló-Veloso et al. (1993) são os álcoois: paracumarílico, coniferílico e sinapílico que estão representados na Figura 5. De acordo com D'almeida (2013), um dos grupos funcionais mais encontrados na lignina são os grupos hidroxilas que podem ser fenólicos ou alifáticos.

A lignina diminui a alvura da polpa celulósica e, portanto deve ser removida e/ou oxidada por reagentes oxidantes por um processo denominado de

deslignificação. Um dos reagentes utilizados na deslignificação é o oxigênio. De fato, de acordo com Dence e Reeve (1996), a deslignificação com oxigênio pode ser definida como o uso de oxigênio e $NaOH$ para remover a fração de lignina da polpa não branqueada.

De acordo com Zou (2002), a estrutura fenólica livre desempenha importante papel na deslignificação com oxigênio. Segundo Ventorim (2004) o grupo hidroxílico fenólico da molécula do lado esquerdo da equação presente na Figura 6 reage com a hidroxila proveniente do $NaOH$ para formar o íon fenolato. Este por sua vez, reage com o oxigênio para formar um hidroperóxido reativo intermediário, segundo Ventorim (2004). De acordo com Miller et al. (1995), os produtos provenientes da degradação da deslignificação com oxigênio são predominantemente ácidos orgânicos e dióxido de carbono.

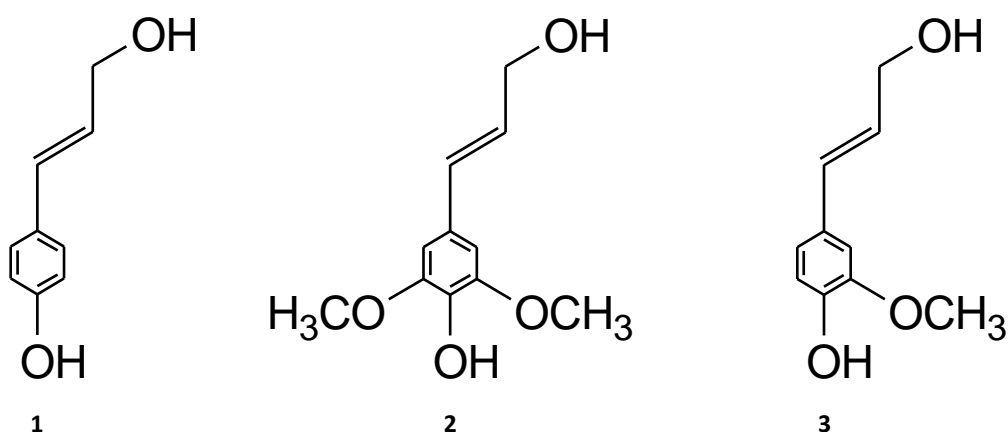


Figura 5. Estruturas dos álcoois precursores da lignina: 1-álcool paracumarílico, 2-álcool sinapílico, 3-álcool coniferílico. Fonte: adaptado de Piló-Veloso et al. (1993).

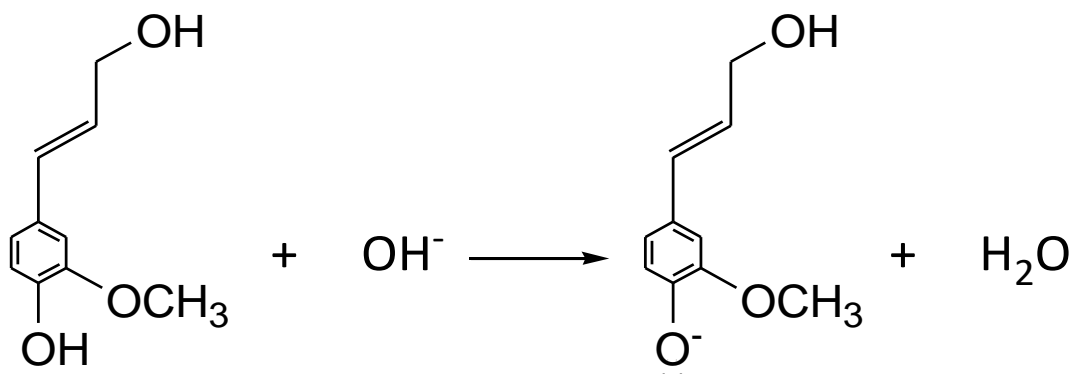


Figura 6. Reação do grupo hidroxílico fenólico com a hidroxila proveniente do $NaOH$ para formar o íon fenolato. Fonte: Ventorim (2004).

1.5 DEFINIÇÃO DO NÚMERO KAPPA

O número Kappa é um parâmetro adimensional que está inerentemente relacionado com a quantidade de lignina residual na polpa celulósica. De acordo com a norma ISO 302:2015, ele é definido como sendo a medida da quantidade de solução padrão de permanganato de potássio consumido pela polpa celulósica. Este adimensional representa a quantidade de lignina na polpa e o consumo desta substância significa imediatamente o consumo do adimensional. Esta relação é diretamente linear e proporcional.

1.6 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRÉ-BRANQUEAMENTO

O pré-branqueamento ou pós-polpação da polpa celulósica é a continuação do processo de polpação e também a primeira fase do branqueamento o qual tem como objetivo obter uma polpa com alvura adequada às exigências do mercado. Para isso, é necessária a remoção de alguns componentes, principalmente, a lignina. Logo, no pré-branqueamento ocorre o fenômeno da deslignificação. Este conceito, em sua essência, independente do processo ou reagente aplicado para separar a lignina residual da celulose, pois o processo de pré-branqueamento pode ser realizado por vários reagentes, como exemplo o oxigênio, o peróxido de hidrogênio e o ozônio. Cada reagente possui vantagens e desvantagens, sendo o aspecto econômico, aliado ao progresso de equipamentos eficientes a escolha de um determinado reagente ou a combinação destes.

Intensa pesquisa tem sido realizada sobre a deslignificação com o reagente oxigênio desde o final da década de 60. Desde esta década, várias indústrias tem utilizado este reagente para o pré-branqueamento.

Do ponto de vista econômico e da qualidade da polpa comercial produzida, é melhor realizar a deslignificação por oxigênio do que prolongar o cozimento, segundo Mattio et al. (2006).

A oxidação da polpa com este reagente é denominada de deslignificação com oxigênio ou simplesmente de pré-branqueamento com oxigênio.

O pré-branqueamento com oxigênio é um processo que ocorre sob altas pressões (400 a 1000 *KPa*) de oxigênio (O_2) e temperaturas de 80 a 100 °C que visa a remoção da fração da lignina remanescente na polpa após seu cozimento, através da oxidação da mesma, visando menor consumo de produtos químicos na etapa de branqueamento. É utilizado para polpas na consistência média (10 – 14% de sólidos), quanto para alta consistência (25 a 35%). A Figura 7 ilustra uma unidade de pré-branqueamento em duplo estágio.

As principais variáveis que afetam a deslignificação são: pressão de O_2 , temperatura, carga de *NaOH* e tempo de residência. As faixas de valores destas variáveis dependem da consistência da polpa a ser oxidada conforme a Tabela 3, que apresenta faixas de operação típicas de deslignificação com oxigênio de madeira *softwood* proveniente do processo *Kraft*, segundo Dence e Reeve (1996).

Tabela 3 – Faixas de operação típicas de deslignificação com oxigênio.

	Média consistência	Alta consistência
Consistência (%)	10 – 14	25 – 28
Tempo de Residência (<i>min</i>)	50 – 60	30
Temperatura (°C)	85 – 105	100 – 115
Deslignificação (%)	40 – 45	45 – 55
Consumo de álcali (<i>kg/t</i>)	18 – 28	18 – 23
Consumo de oxigênio (<i>kg/t</i>)	20 – 24	15 – 24

Fonte: Dence e Reeve (1996).

É utilizado normalmente o hidróxido de sódio como fonte de $[OH^-]$ na concentração de 1 a 4%. O Tempo de residência médio total é de 20 a 90 minutos dependendo se o processo é de simples ou estágio duplo. No estágio simples é utilizado um reator de deslignificação enquanto que no estágio duplo são utilizados dois reatores. No caso de estágio duplo, geralmente, o tempo de residência é de 20 a 30 minutos para o primeiro reator (também denominado comumente de pré-reator) e de 50 a 60 minutos para o segundo reator. Geralmente nas indústrias o projeto do primeiro reator é concebido de forma que suas dimensões são menores do que o segundo reator.

Considerando uma unidade de duplo estágio de pré-branqueamento, no ponto indicado por “A” na Figura 7, solução de $NaOH$, sulfato de magnésio e vapor são adicionados à polpa e seguem para a bomba de alto cisalhamento ou bomba *hi-shear* comumente denominada na indústria de misturador de oxigênio. Na zona de sucção desta bomba, indicado na Figura 7 por “B”, é adicionado o oxigênio. A bomba de alto cisalhamento é uma bomba de alta potência que pelo projeto incomum e especial de suas pás e pela quantidade destas promove o cisalhamento e a mistura da polpa e reagentes mais eficientes do que as demais bombas. Porém, de acordo com os resultados apresentados por Heiningen et al. (2003), misturadores de oxigênio industriais, mesmo operando em máxima potência, não são efetivos em dissolver completamente o oxigênio. A alta potência desta bomba é necessária, pois além de promover o cisalhamento, também é responsável por bombear a mistura em determinada vazão, porcentagem de sólidos, viscosidade e densidade pela parte inferior do primeiro reator (ou pré-reator) indicado na Figura 7 por “C”. O sentido do fluxo no pré-reator é ascendente. Após este reator, indicado na Figura 7 por “D”, o fluxo segue para uma segunda bomba de cisalhamento na qual é adicionada à mistura $NaOH$, oxigênio e vapor. Após esta bomba a mistura segue para o segundo reator, alimentando-o pela parte inferior indicado na Figura 7 por “E”. O fluxo no segundo reator também é ascendente, logo o fluxo de polpa deixa o segundo reator pela parte superior indicado na Figura 7 pela letra “F”. Depois, o fluxo de polpa alimenta o *blow tank* no qual a pressão é diminuída, a temperatura é maximizada para o ponto de ebulição atmosférico da suspensão e a polpa é armazenada para ser transferida para a próxima etapa do processo indicado na Figura 7 pela letra “G”. O oxigênio em meio alcalino forma uma dispersão gasosa na polpa e é consumido durante o processo de deslignificação. A lignina dissolvida segue para o forno de recuperação ao invés de ir para a unidade de branqueamento no qual acarretaria uma série de problemas ambientais.

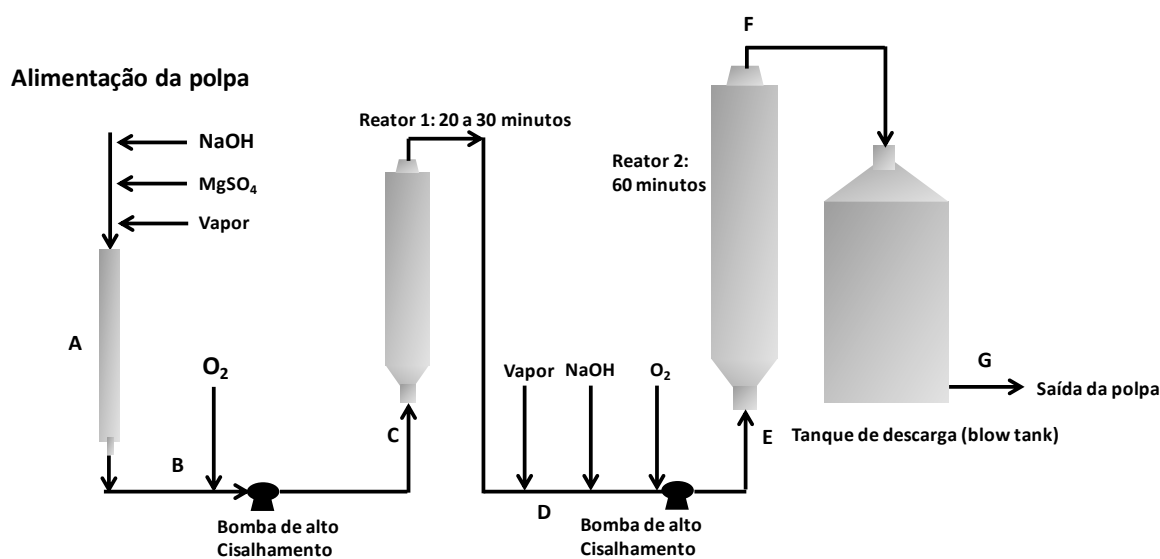


Figura 7. Sistema típico de pré-branqueamento com oxigênio em duplo estágio.
Fonte: adaptado de Zou (2002).

Apesar das vantagens da utilização do oxigênio no pré-branqueamento da polpa, após a sua primeira utilização na indústria, iniciaram-se várias pesquisas sobre a utilização de outros reagentes métodos e processos para melhorar a eficiência e seletividade da oxidação da polpa.

Venson et al. (2008) estudaram a lavagem intermediária convencional e ácida entre os dois estágios da deslignificação com oxigênio. De acordo com os resultados apresentados, a lavagem intermediária acarreta certo aumento da eficiência de deslignificação e aumento da alvura da polpa quando comparado com polpas que não sofreram lavagem intermediária.

A utilização de aditivos também é realizada pelas indústrias. O uso de sulfato de magnésio é comum. De acordo com Rabelo (2006), este aditivo, assim como o aditivo metanol, embora não tenha efeito significativo na taxa de deslignificação, aumenta a seletividade do processo, possuindo o efeito de preservação dos carboidratos. No entanto alguns aditivos possuem caráter ácido e em caso de *pH* baixo pode ocasionar a precipitação da lignina. De acordo com Zou (2002), o uso de aditivos é mais comum em madeiras resinosas (*softwoods*). No entanto o uso de aditivos não deve ser usado de forma deliberada, sendo específico para cada tipo de processo e madeira. Podem ser utilizados mais de um aditivo. De fato, de acordo com os resultados apresentados por Venson (2008) sobre deslignificação de polpas *Kraft*

de *Pinus ssp.*, os efeitos de cada aditivo devem ser combinados para um ou mais objetivos específicos.

Segundo Rabelo (2006), há uma grande quantidade de ácido hexenurônicos que não reagem com oxigênio em polpas *Kraft* de eucalipto originadas de processos de polpação modernos. Por isso a baixa eficiência de algumas indústrias, pois condições de cozimento estão cada vez mais utilizadas. Logo tem sido muito estudado a combinação de reagentes. De acordo com os resultados apresentados por Rabelo (2006), em polpas *Kraft* de *eucalyptus*, houve melhorias significativas na alvura da polpa quando utilizado o oxigênio juntamente com o peróxido de hidrogênio, embora não houve melhorias significativas na taxa de deslignificação. Venson (2008) apresentou resultados correlatos para polpas *Kraft* de *Pinus ssp.* De fato, o peróxido de hidrogênio pode ser mais bem utilizado como agente alvejante pós-deslignificação, não sendo, portanto, justificável seu emprego na deslignificação com oxigênio por não apresentar influência significativa na taxa de deslignificação.

1.7 OBJETIVO

Neste capítulo serão apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos.

1.7.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a modelagem fenomenológica e empírica do processo de pré-branqueamento com oxigênio da polpa celulósica produzida pelo processo industrial *Kraft* por meio da predição do número Kappa na saída do processo de deslignificação.

1.7.2 Objetivos específicos

Para se alcançar este objetivo geral, propõe-se os seguintes objetivos específicos:

- Revisão bibliográfica sobre os modelos cinéticos para a taxa de reação de deslignificação;
- Análise crítica e classificação dos modelos cinéticos para a taxa de reação;
- Aquisição e organização de dados operacionais do processo de deslignificação de uma planta industrial;
- Desenvolvimento de modelos híbridos para duas abordagens consideradas neste trabalho. A primeira considerando o sistema como um único reator CSTR e a segunda considerando dois reatores CSTR em série;
- Proposição de equações empíricas e proposta de desenvolvimento de uma estratégia de definição do modelo mais adequado;
- Estimativa dos parâmetros das equações empíricas através da minimização da função desvio e análise dos resultados obtidos para os dados de regressão e de validação;
- Análise da tendência dos parâmetros;
- Análise e comparação dos parâmetros encontrados com os da literatura;
- Sugestão de uma aplicação prática de um modelo na indústria.

2 ANÁLISE CINÉTICA DE DESLIGNIFICAÇÃO

Os primeiros pesquisadores a investigar os efeitos das variáveis de processo na taxa de deslignificação foram Hartler et al. (1970), no entanto eles não investigaram o efeito da qualidade da mistura. De acordo com Hsu e Hsieh (1988), Hartler et al. (1970) concluíram que a pressão parcial de oxigênio (variando na faixa de $3,1 \cdot 10^5$ a $1,7 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$) e a consistência da polpa (5 a 30%) não têm efeito na redução do número Kappa.

Edwards e Norberg (1973), considerando a pressão de oxigênio constante, desenvolveram um modelo cinético geral para o branqueamento com oxigênio. Para o desenvolvimento deste modelo foi assumido que o processo de deslignificação era controlado pela reação química, porém não houve verificação experimental, segundo Hsu e Hsieh (1988).

Para eliminar o efeito da diminuição da concentração de NaOH no meio reacional, Jarrehult e Samuelson (1978) realizaram experimentos em consistência extremamente baixa (0,2 e 1%). Porém, segundo Olm e Teder (1979), nenhum modelo foi desenvolvido. Segundo Heiningen et al. (2003), a taxa de deslignificação real não poderia ser obtida por causa da deslignificação detectada no período de pré-aquecimento da polpa. Porém, experimentos futuros de outros pesquisadores eliminaram a deslignificação no período de pré-aquecimento da polpa para melhor obter os resultados.

Evans et al. (1979) em seus estudos da cinética de deslignificação em baixa consistência concluíram que a transferência de massa pode ser importante devido à magnitude da energia de ativação predita para seu modelo. Isso contraria de certa forma os resultados de Hartler et al. (1970) e de Edwards e Norberg (1973) que concluíram que o processo é limitado pela taxa de reação química.

Basicamente em sua forma mais fundamental, de acordo com Hsu e Hsieh (1988), a cinética de reação de deslignificação da polpa celulósica com oxigênio é função da temperatura, pressão de oxigênio, concentração de NaOH , número Kappa inicial e da mistura adequada destes reagentes com as fibras. De acordo com Mcdonough (1989), a resposta do sistema de branqueamento com oxigênio é uma manifestação das cinéticas das reações químicas envolvidas e dos processos relacionados à resistência à transferência de massa devido às mudanças nas

variáveis do processo. Desta forma, de acordo com Hsu e Hsieh (1988), a taxa de velocidade de reação é formulada a partir da Equação 1.

$$r = f(k_l a_l, k_s a_s, k, T, [OH^-], P_{O_2}, K) \quad (1)$$

Na qual, r é a taxa de velocidade da reação, $k_l a_l$ e $k_s a_s$ são os coeficientes relacionados à resistência à transferência de massa do oxigênio no meio reacional, k é uma constante cinética, $[OH^-]$ é a concentração de $NaOH$, P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio e K é uma variável que representa proporcionalmente a quantidade de lignina residual na polpa celulósica o qual é denominado comumente de número Kappa.

No intuito de simplificar-se o modelo, considera-se uma mistura perfeita dentro do reator, logo, desconsideram-se os efeitos relacionados à resistência à transferência de massa do oxigênio. Consequentemente desconsideram-se os coeficientes relacionados à resistência à transferência de massa. Dessa forma, de acordo com Vincent et al. (1994), a cinética de reação de deslignificação do estágio com oxigênio é função de quatro variáveis de processo: temperatura, concentração de hidroxila, pressão parcial de oxigênio, e o número Kappa. A relação funcional destas variáveis com a taxa de reação simbolizada por r está explicitada na Equação 2.

$$r = f(k, T, [OH^-], P_{O_2}, K) \quad (2)$$

Assumindo que a decomposição da lignina ocorre através de um número infinito de reações paralelas de primeira ordem, Schön (1982) mostrou que a taxa de degradação polimérica simbolizada por r_L é proporcional à quantidade de lignina que, por sua vez, está relacionado a um parâmetro conforme Equação 3. Retirando-se o símbolo de proporcionalidade, inserindo-se o termo de proporcionalidade representado por k_L e inserindo-se um sinal negativo do lado esquerdo, a Equação 3 torna-se a Equação 4 também denominada de equação geral (*power law model*). O termo r é a derivada de uma curva decrescente de um gráfico da quantidade de polímero versus tempo e como o lado direito da Equação 4 provê valores de sinal positivo, é necessário a inserção do sinal negativo para indicar que o termo r represente uma taxa negativa, ou seja, que o polímero está sendo degradado ao longo

do tempo. No caso do polímero ser a lignina, a unidade de r é *mg de lignina/grama de polpa/min*. O termo r pode também ser representado por dL/dt . No entanto, neste trabalho adota-se o termo r para indicar a taxa de deslignificação. Segundo Schöön (1982), a Equação 4 é válida assumindo-se que não ocorre dilatação das fibras durante a reação e que as concentrações de reagentes são constantes. De acordo com Zou (2002), essa equação geral pode descrever adequadamente a taxa de deslignificação com oxigênio.

Sarkanen e Johanson (1976) sugeriram que o termo k_L incorporasse a dependência da temperatura, da concentração de *NaOH* e da pressão parcial de oxigênio conforme Equação 5.

$$r_L \propto L^\alpha \quad (3)$$

$$-r_L = k_L \cdot L^\alpha \quad (4)$$

$$k_L = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot [OH^-]^\gamma \cdot P_{O_2}^\beta \quad (5)$$

Na qual, L é o conteúdo de lignina presente na polpa em porcentagem ou *mg de lignina/g de polpa*, k_L é o termo relacionado às influências das variáveis sugeridas por Sarkanen e Johanson (1976) em min^{-1} , k_0 é o fator de frequência ou fator pré-exponencial em $(min^{-1}) \cdot (g/L)^{-\gamma} \cdot (MPa)^{-\beta}$, E_a é a energia de ativação em $J \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$, T é temperatura absoluta da reação em K , R é a constante universal dos gases ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), α é a ordem de reação (adimensional) relacionado à quantidade de lignina, γ é a ordem de reação (adimensional) relacionado à influência da concentração de *NaOH*, β é a ordem de reação (adimensional) relacionado à influência da pressão de oxigênio, $[OH^-]$ é a concentração de hidroxila em g/L e P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio em MPa . Alguns autores (MYERS e EDWARDS, 1989; SUCILO e BENNINGTON, 2007) utilizam a concentração de oxigênio (kg/m^3 de licor branco ou simplesmente mol/L) ao invés da pressão parcial de oxigênio, que neste caso a variável é indicada por C_{O_2} . Outros (EDWARDS e NORBERG, 1973; VIOLETTE, 2003), porém, propuseram modelos sem esta variável, pois a consideraram constante durante o experimento.

O conjunto de valores k_0 , E_a , α , β e γ são os parâmetros do modelo. Este conjunto de valores normalmente é obtido de forma empírica através de tratamento estatístico do conjunto de dados obtidos experimentalmente ou coletados no processo industrial. O tratamento estatístico para determinação desses parâmetros é a regressão não linear por meio da minimização da função somatório dos erros ao quadrado que será denominada deste ponto em diante no texto de função desvio, abreviada por fd . Após a obtenção do modelo se faz a validação deste através de outro conjunto de dados que não foi empregado na regressão.

Segundo Iribarne e Schroeder (1997) o número Kappa, representado pela letra K , é proporcional ao conteúdo de massa de lignina na polpa remanescente, conseqüentemente o número Kappa é comumente utilizado para determinar a quantidade de lignina. De acordo com Tasman e Berzins (1959, apud CAO et al., 2013, p. 6401), a relação entre a quantidade de lignina de polpa *Kraft* não branqueadas e o número Kappa pode ser expresso através da Equação 6. Combinando-se as Equações 4 e 6 obtém-se a Equação 7.

$$L = 0,15 \cdot K \quad (6)$$

$$-r_K = k' \cdot K^\alpha \quad (7)$$

$$k' = 0,15^{\alpha-1} \cdot k_L \quad (8)$$

Alguns autores consideram a equação geral da forma apresentada pela Equação 9 e o termo k pela Equação 10. O termo $0,15^{\alpha-1}$ presente na Equação 8 e o termo k_0 presentes na Equação 5 são incorporados em um novo fator pré-exponencial representado pela letra A conforme Equação 11. A Equação 10 é similar à Equação 5

$$-r_K = k \cdot K^\alpha \quad (9)$$

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot [OH^-]^\gamma \cdot P_{O_2}^\beta \quad (10)$$

$$A = 0,15^{\alpha-1} \cdot k_0 \quad (11)$$

Uma das vantagens da Equação 9 é que ela pode ser integrada resultando na Equação 12 com K_0 sendo o número Kappa inicial. Manipulando-se a Equação 12 obtemos a Equação 13 na qual o número Kappa está em função do tempo ($K = f(t)$) e que o mesmo pode ser estimado em várias condições de reações dependendo de k (ZOU, 2002). A Equação 12 é linear passando pela origem com inclinação igual a k e a Equação 13 é uma curva decrescente.

$$\frac{K^{1-\alpha} - K_0^{1-\alpha}}{\alpha - 1} = kt, \alpha \neq 1 \quad (12)$$

$$K = \left[\frac{1}{K_0^{(\alpha-1)}} + (\alpha - 1)kt \right]^{\frac{-1}{(\alpha-1)}}, \alpha \neq 1 \quad (13)$$

Vários pesquisadores propuseram modelos baseados na Equação 4 (JI e VAN HEININGEN, 2007; JAFARI et al., 2015) que representa a taxa de variação da quantidade de lignina no tempo ou baseados na Equação 9 (KOVASIN et al., 1987; IRIBARNE e SCHROEDER, 1997; AGARWAL et al., 1999) que representa a taxa de variação do Número Kappa com o tempo.

Há vários modelos existentes na literatura. O que difere um modelo de outro são os diferentes fatores as quais estão submetidos um determinado experimento. Estes fatores são as condições experimentais, valor de número Kappa inicial, tipo de reator utilizado no experimento, tipo e origem da madeira e variáveis de processo. Estes fatores juntos refletem no valor dos parâmetros de cada modelo em específico.

No próximo capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica dos modelos cinéticos da taxa de deslignificação com oxigênio. Analisam-se e discutem-se os níveis de complexidade de cada modelo e sua aplicabilidade, sendo os mesmos classificados segundo critérios estabelecidos neste trabalho.

2.1 FATORES QUE AFETAM A DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

Os fatores que podem afetar a unidade de deslignificação com oxigênio podem ser classificados como internos e externos. Fatores internos são as variáveis de processos, projeto e equipamentos da própria unidade de pré-branqueamento e os

fatores externos são os processos que ocorrem em outra unidade além da unidades de deslignificação, como por exemplo, a lavagem da polpa marrom e o cozimento.

Cada variável de processo influencia a taxa de deslignificação de forma diferente uma das outras. Algumas variáveis afetam de forma mais relevante a marcha da deslignificação do que outras.

2.1.1 Influência da carga de $NaOH$

Segundo Zou (2002), o aumento da carga de $NaOH$ acarreta o efeito de aumentar da taxa de deslignificação, no entanto diminui a seletividade, pois segundo Mcdonough (1989), ocorre concomitantemente a este efeito o aumento da taxa de degradação da celulose. De acordo com Iijima e Taneda (1996, apud RABELO, 2006, p. 49) a taxa de reação de deslignificação é diretamente proporcional ao aumento da carga de $NaOH$, sendo este aumento de forma linear até 2% de soda cáustica. A relação entre a carga de $NaOH$ e a diminuição do número Kappa está explicitada na Figura 8.

O aumento da carga de $NaOH$ acarreta um decréscimo na viscosidade. De forma geral, independente do processo de branqueamento, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deslignificação segundo Silva et al. (1998). E, de acordo com Mcdonough (1989), a perda de viscosidade é proporcional a extensão da deslignificação. A relação entre a carga de $NaOH$ e o decremento da viscosidade está explicitada na Figura 9.

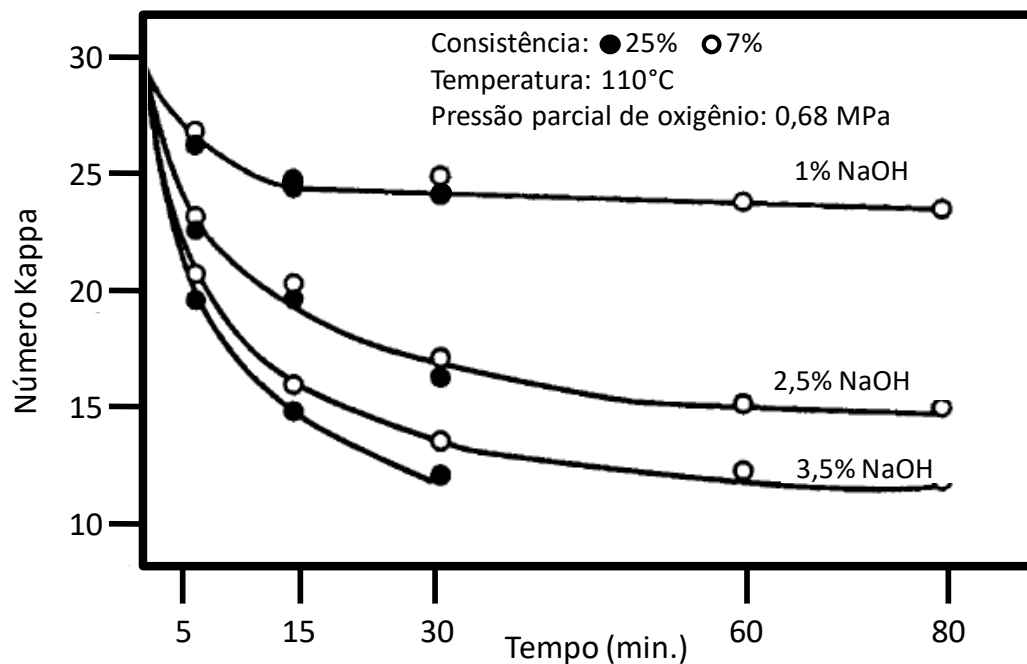


Figura 8. Efeito da carga de *NaOH* na deslignificação. Fonte: adaptado de Liebergott (1985).

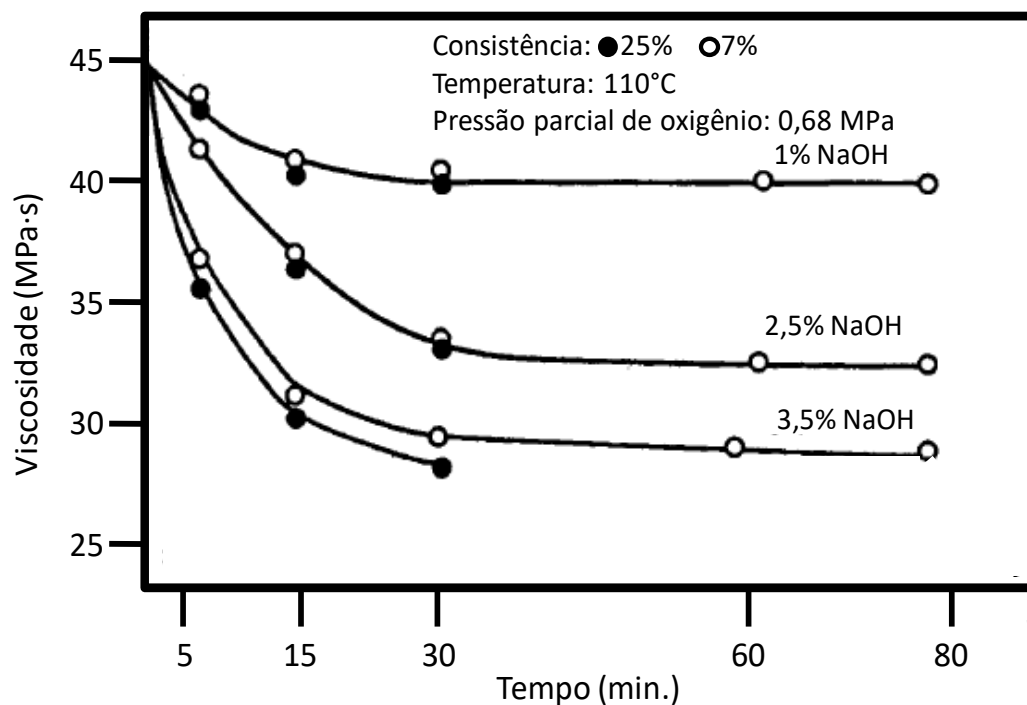


Figura 9. Efeito da carga de *NaOH* na viscosidade. Fonte: adaptado de Liebergott (1985).

2.1.2 Influência da pressão de oxigênio

Segundo Agarwal (1999), o efeito da pressão do reator não é grande quando comparado com a temperatura e carga de $NaOH$, os quais apresentam grande influência sobre a diminuição do número Kappa. Entretanto, segundo Sucilo (2005), a taxa de deslignificação é maximizada mantendo alta pressão de oxigênio, pois, a solubilidade deste na fase líquida é aumentada, forçando então a transferência de massa do mesmo para a fase sólida. O limite de pressão de oxigênio é limitado pelas especificações dos equipamentos da etapa de pré-branqueamento quanto à segurança de operação. A relação entre a pressão e o número Kappa está explicitada na Figura 10.

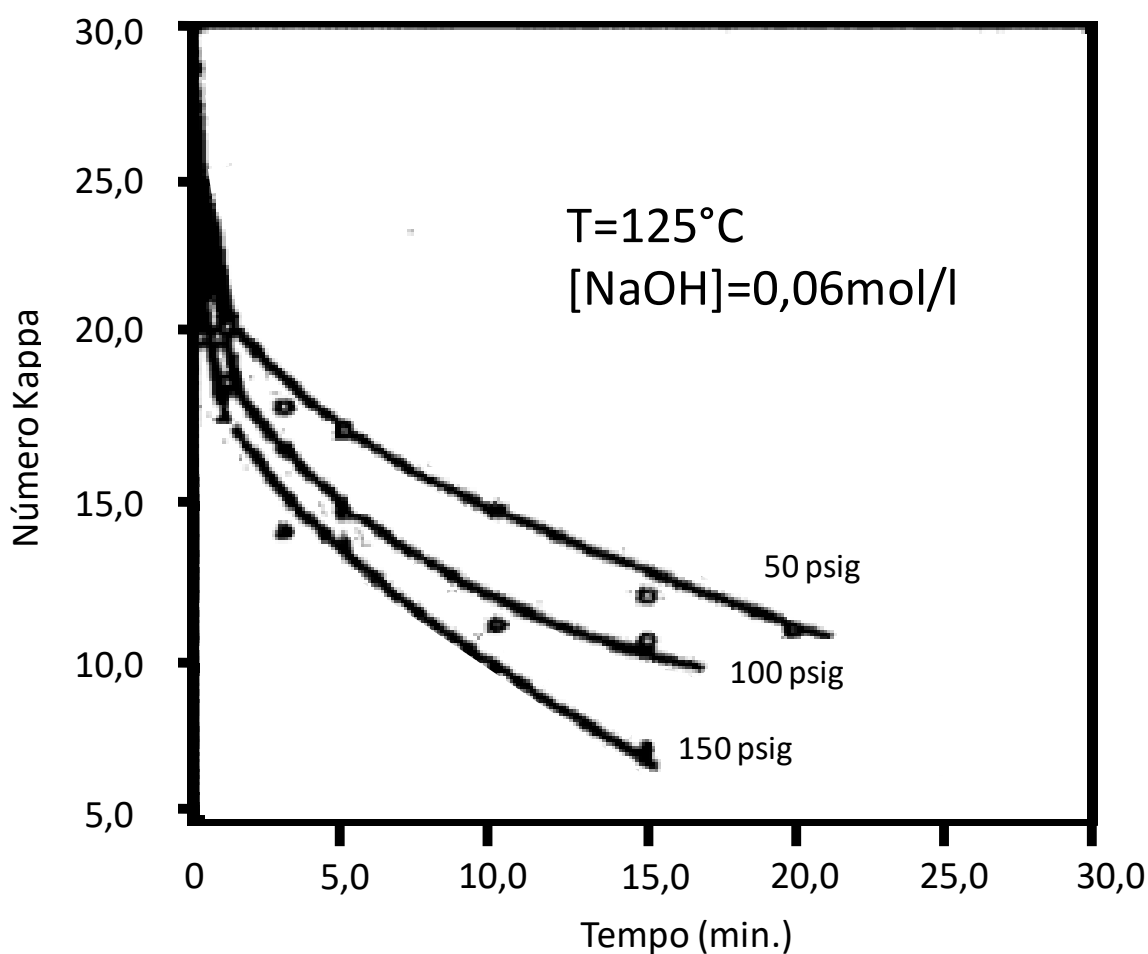


Figura 10. Efeito da pressão na taxa de deslignificação. Fonte: adaptado de Sucilo (2005).

2.1.3 Influência do tempo e da temperatura

Através da análise do gráfico da Figura 11, percebe-se que a taxa de deslignificação é intensificada com o aumento da temperatura. Porém, de acordo com Zou (2002), ocorre decremento da seletividade, pois em determinada temperatura há a degradação da celulose.

Segundo Venson (2008), a temperatura possui maior influência na taxa de deslignificação do que a carga de *NaOH*.

Em processos industriais, a faixa de temperatura para polpas em média consistência varia de 80 a 105 °C, e de 100 a 115 °C para polpas em alta consistência, segundo Bennington e Pineault (1999).

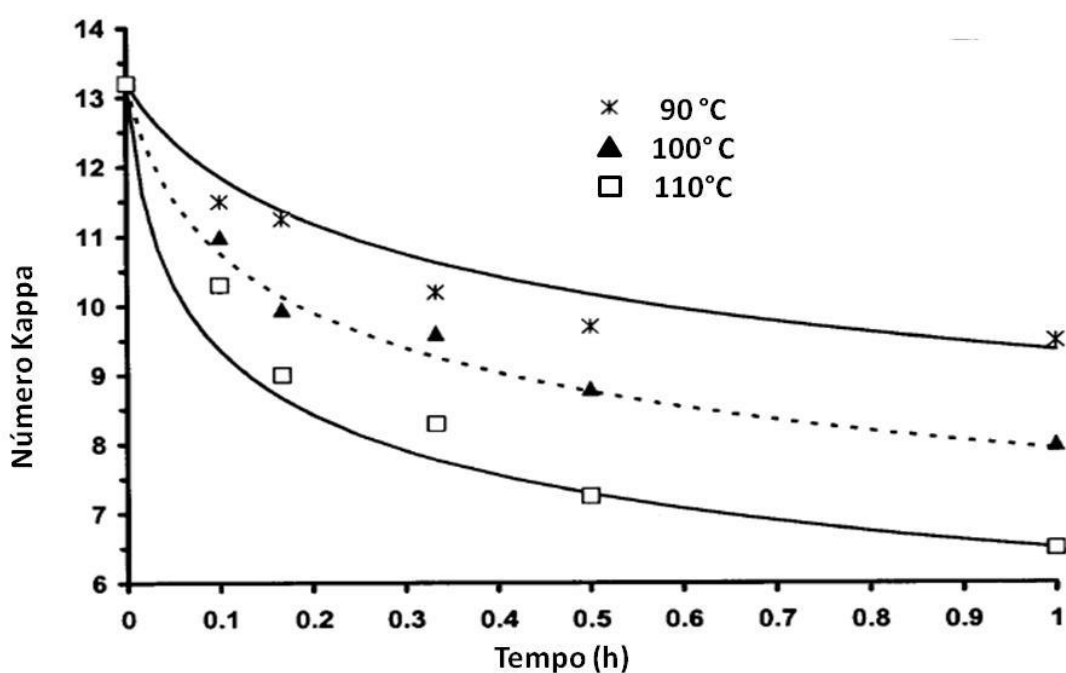


Figura 11. Influência do tempo e da temperatura na deslignificação de polpa proveniente de mistura de folhosas do sul. Fonte: adaptado de Agarwal (1999).

2.1.4 Influência de outras unidades de processos na deslignificação

Outros processos além da unidade de deslignificação pode influenciar no rendimento da mesma.

Como indicado na Figura 3, a lavagem da polpa marrom é um subprocesso que antecede à deslignificação com oxigênio. A qualidade da lavagem da polpa marrom é essencial para uma efetiva deslignificação com oxigênio, pois de acordo com Rabelo (2006), o arraste de sólidos durante a lavagem da polpa marrom pode prejudicar o pré-branqueamento. Conforme Shackford et al. (1999, apud RABELO, 2006, p. 5), esse efeito acarreta a redução da seletividade. Ademais, há consumo desnecessário do reagente oxigênio. O efeito do arraste de sólidos na lavagem da polpa marrom é denominado de *carryover*. De acordo com Mcdonough (1989), a realização de uma lavagem efetiva antes da etapa de deslignificação é imperativo para manter o potencial de redução de poluição da unidade de pré-branqueamento com oxigênio.

3 ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

Neste trabalho, os modelos cinéticos da taxa deslignificação com oxigênio foram divididos em cinco diferentes categorias. A primeira categoria é caracterizada por ser um modelo baseado na Equação geral 4 ou 9: (HSU e HSIEH, 1988; IRIBARNE e SCHROEDER, 1997; AGARWAL et al., 1999; JI e VAN HEININGEN, 2007; JAFARI et al., 2015). Este modelo também é denominado de “modelo em uma região” porque considera que a lignina possui somente um estágio de dissolução no meio reacional ao longo do tempo. Conseqüentemente, a taxa de reação é governada por uma única expressão do tipo da Equação 4 ou 9 em todo o intervalo de tempo da reação. O modelo pode ser assumido de pseudo-primeira ordem em relação à variável lignina (JI e HEININGEN, 2007) ou em relação ao número Kappa (KOVASIN et al. 1987), quando assume-se de antemão que $\alpha = 1$, antes da aplicação de técnicas estatísticas (minimização da função desvio) aos dados experimentais para a determinação de β e γ . Porém, quando o modelo não é assumido de pseudo-primeira ordem em relação à lignina ou Kappa, o valor da ordem de reação (α) destas variáveis geralmente está em torno do ponto médio do intervalo expresso pela Equação 16 (OLM e TEDER, 1981), na parte superior deste intervalo (HSU e HSIEH, 1987; PERNG e OLOMAN, 1994; JAFARI et al. 2015) ou sendo o próprio valor máximo do intervalo que foi atribuído por Agarwal et al. (1999).

A segunda categoria é caracterizada por um modelo que considera que a lignina é degradada em duas fases denominada de modelo de duas regiões. Cada fase é governada por uma expressão do tipo da Equação 9. Alguns autores consideram ordem de reação igual a 1 (pseudo-primeira ordem) em relação à lignina (ou ao número Kappa) para cada fase (OLM e TEDER, 1979; IRIBARNE e SCHROEDER, 1997) e outros consideram diferentes ordens de reação para a variável lignina (ou ao número Kappa) na equação do modelo matemático (HSU e HSIEH, 1988). Segundo Sucilo (2005), o coeficiente de correlação R^2 apresenta melhores resultados em modelos baseados em duas regiões do que modelos baseados em uma região.

A terceira categoria engloba os modelos que se baseiam no conceito de Ackert (1975) de que a lignina é particionada em frações dependendo de sua atividade (MYERS e EDWARDS, 1989; SUCILO e BENNINGTON, 2007).

A quarta categoria de modelos matemáticos engloba aqueles que são baseados em parâmetros adimensionais. O uso destes parâmetros tem como objetivo generalizar os efeitos do número Kappa inicial, viscosidade intrínseca, condições experimentais e condições de polpação antes da deslignificação com oxigênio (DOĞAN e GÜRÜZ, 2008).

A quinta categoria são modelos elaborados a partir de uma análise sistemática da resistência à transferência de massa do oxigênio da fase gasosa para a fase líquida e desta para o interior das fibras. São modelos que de acordo com Hsu e Hsieh (1988), a taxa de reação é função das variáveis de processo (temperatura, pressão parcial de oxigênio, concentração de $NaOH$), do número Kappa e dos efeitos relacionados à resistência à transferência de massa. Esses últimos são expressos pelos coeficientes volumétricos de transferência de massa do oxigênio do gás para o líquido ($k_l a_l$) e do líquido para o sólido ($k_s a_s$) conforme Equação 14. A Equação 14 é idêntica à equação 1.

$$r_K = f(k_l a_l, k_s a_s, k, T, [OH^-], P_{O_2}, K) \quad (14)$$

No entanto, de acordo com Sucilo (2007), alguns pesquisadores consideram que os efeitos associados a sistemas heterogêneos (i. e. transferência de massa entre fases) de baixa, média e alta consistência são simplesmente negligenciados, ou são simplificados os detalhes, ou estão de certa forma inseridos nas constantes cinéticas. Neste último caso, o modelo só é aplicável sob condições idênticas às aquelas usadas para gerar os dados experimentais. Depende do propósito específico de cada pesquisador em se adequar o uso do modelo a uma situação específica. Porém, de acordo com Heiningen et al. (2003), é improvável que as constantes cinéticas incorporem as limitações da resistência à transferência de massa do oxigênio quando se usa a oxigenação separada do liquor (OLM e TEDER, 1979; AGARWAL, 1999) nos experimentos. Logo, no ensejo de categorizar os modelos matemáticos de deslignificação com oxigênio, os modelos que consideram os efeitos e limitações da resistência à transferência de massa do oxigênio, constantes de difusão, entre outros no equacionamento para obtenção do modelo estarão na categoria de modelos associados à análise da resistência à transferência de massa de oxigênio no meio reacional.

3.1 MODELO CINÉTICO EM UMA REGIÃO OU MODELO GERAL

A deslignificação com oxigênio é uma reação heterogênea que ocorre em um sistema trifásico no qual estão presentes as fibras de celulose e oxigênio dissolvido em meio aquoso (RUBINI, 2006). Segundo Schmal (2009), a taxa de reação de sistemas heterogêneos pode ser expressa por uma função mais abrangente denominada de taxa de processo. Logo, os fenômenos relacionados às reações heterogêneas (como por exemplo, a transferência de massa, adsorção, convecção) podem ser simplificados através de uma abordagem homogênea a respeito do meio reacional (AGARWAL, 1999). Associando as Equações 9 e 10, a taxa de degradação polimérica da lignina proposta por Schön (1982) adaptada para a variável número Kappa (K) pode ser escrita pela Equação 15.

$$-r_K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot [OH^-]^\gamma \cdot P_{O_2}^\beta \cdot K^\alpha \quad (15)$$

Segundo Doğan e Gürüz (2008), as faixas dos parâmetros da Equação 15 variam geralmente, de acordo com os intervalos indicado pela Equação 16.

$$[(0,1 \leq \gamma \leq 2,0); (0,1 \leq \beta \leq 1,3); (1,0 \leq \alpha \leq 7,7)] \quad (16)$$

3.1.1 O modelo de Agarwal, Genco, Cole e Miller (1999)

Agarwal et al. (1999) realizaram uma pesquisa detalhada sobre a cinética de deslignificação com oxigênio para madeiras *southern hardwood* e propuseram um modelo cinético baseado em um único estágio para a taxa de deslignificação, conforme Equação 17. Os experimentos foram realizados numa ampla faixa de condições industriais significativas de temperatura, pressão e carga de álcali.

$$-r_K = 2,36 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{107,2}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,92} \cdot P_{O_2}^{0,53} \cdot K^{7,7} \quad (17)$$

Na qual, T é a temperatura em Kelvin, $[OH^-]$ é a concentração de hidroxila em g/L , P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio em KPa e K é o número Kappa. Os

experimentos iniciais foram conduzidos na consistência de 12% e número Kappa inicial de 13,2. O modelo proposto pela Equação 17 apresenta uma ordem de reação elevada em relação ao número Kappa evidenciando forte dependência em relação a esta variável. Agarwal et al. (1999) suspeitaram que a alta ordem em relação ao número Kappa poderia ser devido a certos obstáculos tal como a resistência ao transporte de oxigênio. Para verificar sua suspeita, experimentos adicionais foram conduzidos em consistência ultra baixa (0,5, 1 e 2%). Através dos resultados destes experimentos foi observado que a diluição não melhorou significativamente a taxa de deslignificação, sugerindo que a transferência de massa não interferiu na velocidade de reação nestes experimentos. Logo, Agarwal et al. (1999) concluíram que a resistência a transferência de massa não foi responsável pela alta ordem de reação em relação ao número Kappa. Porém, Agarwal et al. (1999) apontaram que Vincent et al. (1994) ao diluir a polpa de *eucalyptus* observaram aumento na taxa de deslignificação.

De acordo com Axegard (1979), a alta ordem de reação observada pode ser devido ao fato de que um grande número de reações de primeira ordem paralelas ocorrem simultaneamente. Schön (1982) apontou que existem situações similares em processos petroquímicos nos quais alta ordem de reações são também observadas. Nestes casos, a explicação é que ocorrem muitas reações de primeira ordem concomitantemente com a reação de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação do óleo. De acordo com Violette (2003), a explicação para alta ordem de reação em relação ao número Kappa é devido ao fato de diferentes espécies de lignina reagirem ao mesmo tempo em que a reação de primeira ordem. De acordo com Myers e Edwards (1989), as altas ordens de reação em relação à variável número Kappa refletem o uso de apenas um conteúdo de lignina inicial ao longo de todo o tempo de reação, por isso a minimização da função desvio na regressão fornece ordem de reação anormal para esta variável. Ademais, segundo Violette (2003), o modelo proposto por Agarwal (1999) seria mais um postulado descritivo de modelagem cinética do que atribuição à ordem de reação.

3.1.2 O modelo de Violette (2003)

No intuito de aumentar a seletividade pela implementação de novas tecnologias ou pela combinação de tecnologias existentes, Violette (2003) explorou a influência de aditivos poliméricos na reação de deslignificação com oxigênio. Um exemplo é o aditivo polimérico Galactomanano que está representado na Figura 12.

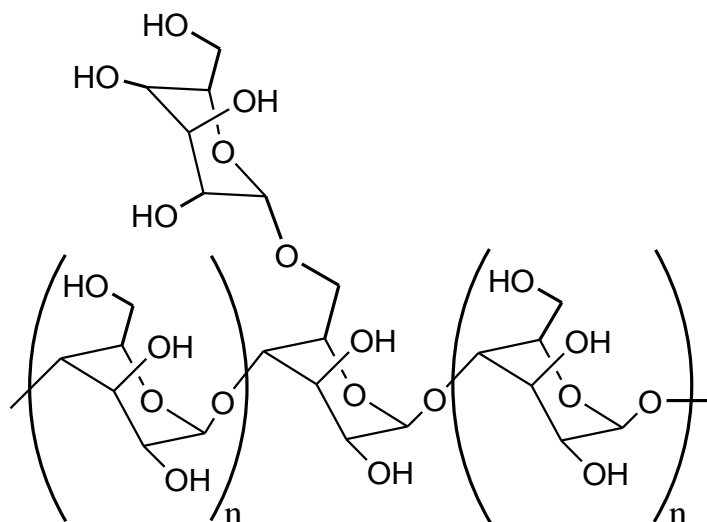


Figura 12. Fórmula estrutural do galactomanano. Fonte: o autor.

Ele fundamentou sua tese na hipótese que os radicais de oxigênio podem ser isolados ou presos por pequenas concentrações de aditivos poliméricos adsorvidos pela parede celulósica atuando como barreiras de proteção para a mesma, assim evitando sua degradação polimérica.

Violette (2003) testou sete modelos explorando as condições que poderiam influenciar o consumo de $NaOH$. Os dois modelos que mais adequadamente descrevem o consumo de $NaOH$ versus o número Kappa são representados pelas Equações 18 e 19.

$$\Delta[NaOH] = 0,139 \cdot \Delta K \quad (18)$$

$$\Delta[NaOH] = 0,168 \cdot \Delta K_c + 0,2 \quad (19)$$

A variável K_c é o número Kappa corrigido. Os modelos são lineares, não depende das condições de operação e depende somente do número Kappa. A Equação 18 considera que a variação de soda é diretamente proporcional à variação

do número Kappa. A equação 19 possui inclinação maior que a Equação 18 e intercepta o eixo y em 0,2. De acordo com Violette (2003), a pequena interceptação com o eixo y nesta equação significa o $NaOH$ consumido na extração de alguns dos componentes do número Kappa.

Violette (2003) testou vários tipos de modelos para a taxa de deslignificação. Dentre os modelos testados o que apresentou melhor coeficiente de determinação é da forma indicada pela Equação 20.

$$-r_{K_C} = 4,0 \times 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{7140}{T}\right) \cdot [NaOH]^{0,588} \cdot K_C^{3,12} \quad (20)$$

Na qual, T é a temperatura em Kelvin, $[NaOH]$ é a concentração de hidróxido de sódio em g/l e K_C é o número Kappa corrigido.

Violette (2003) não examina a interferência do oxigênio (em todos os experimentos a pressão parcial de oxigênio manteve-se a 100 Psig), no entanto afirma em suas recomendações que a utilização do oxigênio e de outros fatores tais como o tipo de polpa e o número Kappa inicial devem ser investigados para melhorar os modelos cinéticos de deslignificação com aditivos.

Violette (2003) concluiu que o aditivo polimérico galactomanano aumentou significativamente a seletividade. 2% em peso deste polímero aumentaram a seletividade da lignina-celulose em 30%. Outro aditivo polimérico testado foi o glucomannan que apresentou comportamento parecido com o galactomanano, porém os outros aditivos poliméricos testados não apresentaram resultados satisfatórios. Violette (2003) aponta que, embora o foco de seu trabalho fosse evitar a degradação da celulose através de aditivos poliméricos, estes aditivos também aumentaram a taxa de remoção da lignina.

3.1.3 O modelo de Ji, Wheeler e Heiningen (2007)

De acordo com Ji et al. (2007), vários estudos de deslignificação com oxigênio foram realizados em reatores batelada nos quais a concentração de oxigênio e $NaOH$ variava ao longo da reação. Ji et al. (2007) estudaram a deslignificação com oxigênio de polpa de número Kappa convencional 24,4 em um reator CSTR chamado de *Berty Reactor*. O trabalho envolveu uma comparação entre a eficiência de deslignificação

dos reatores batelada e dos reatores CSTR. O *Berty Reactor* também é denominado de reator *flow-through* e é projetado para manter a concentração de O_2 e $NaOH$ constante durante todo o experimento.

Um dos objetivos de se usar um reator desse tipo é determinar de forma independente a influência da concentração de $NaOH$ e da pressão de oxigênio na taxa de deslignificação.

Fez-se uma comparação entre a eficiência dos reatores batelada e CSTR. Nos primeiros 30 (trinta) minutos, os números Kappa da polpa dos dois experimentos são praticamente iguais. Após três horas de reação o número Kappa final da polpa residual do reator CSTR permaneceu a cinco pontos abaixo do número Kappa final da polpa residual do reator batelada. Isso evidencia uma taxa maior de deslignificação da polpa no reator CSTR. Ji et al. (2007) concluíram que é devido ao fato do reator CSTR ser alimentado continuamente com solução de $NaOH$ oxigenada fresca ao passo que no reator batelada a solução de $NaOH$ é continuamente consumida pelos ácidos carboxílicos proveniente da reação de deslignificação.

Um ponto a ressaltar do estudo de Ji et al. (2007) é que a quantidade de lignina foi corrigida pelo conteúdo de ácidos hexenurônicos.

O modelo para a taxa de deslignificação proposta por Ji et al. (2007) foi de pseudo-primeira ordem em relação ao teor de lignina residual livre, conforme Equação 21.

$$-r_{Lc} = 14,7 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{54,5}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,412} \cdot P_{O_2}^{0,305} \cdot L_c \quad (21)$$

Na qual, r_{Lc} é a taxa de deslignificação (mg de lignina/g de polpa/min), R é a constante universal dos gases ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T é a temperatura absoluta em Kelvin, $[OH^-]$ é a concentração de $NaOH$ em g/L, P_{O_2} é pressão parcial de oxigênio em Psia e L_c é o residual de lignina (mg de lignina/g de polpa) corrigida pelo conteúdo de ácido hexenurônicos conforme Equação 22. Essa equação foi proposta por Jääskeläinen et al. (2005) no intuito de tornar mais preciso a quantificação do número Kappa, pois expressa a quantidade de lignina em função do número Kappa levando em conta o fato de que ácidos hexenurônicos também consomem permanganato de potássio.

$$L_c = \left(K - \frac{HexA}{10}\right) \cdot 1,5 \quad (22)$$

L_c é o conteúdo de lignina corrigida em *mg de lignina/g de polpa*, $HexA$ é o conteúdo de ácidos hexenurônicos e K é o número Kappa, ambos adimensionais.

3.1.4 O modelo de Jafari, Nieminen, Sixta e Heiningen (2015)

Jafari (2015), analisou e determinou a cinética de reação para polpas em média consistência e com alto número Kappa inicial em reatores que foram projetados para manter a concentração de reagentes constantes ao longo do tempo.

De acordo com Jafari et al. (2015), a remoção de lignina de polpas *Kraft* de madeiras *softwood* é de 50 a 60% durante a deslignificação com oxigênio. Logo, se ao final de um processo convencional de polpação *Kraft*, a polpa possui o número Kappa de 25 a 30, então ao final do processo de deslignificação com oxigênio a polpa possui o número Kappa de 12 a 15 com perda de viscosidade. É notório que a seletividade reduz ao final do processo *Kraft*. Portanto se o processo *Kraft* é finalizado com o Kappa de 40 a 70, e depois disso a deslignificação com oxigênio é utilizada para se chegar ao número Kappa 15, é possível alcançar um rendimento relativo em que há menos perda de viscosidade em relação ao processo convencional. Isto tem motivado vários estudos com alto número Kappa (PARSAD et al., 1994). Porém estes estudos têm sido realizados em reatores batelada no qual há variação de concentração de soda ao longo do tempo através de sua neutralização pelos ácidos provenientes da reação de deslignificação (IRIBARNE e SCHROEDER, 1997; AGARWAL et al., 1999). Por causa deste fenômeno, a determinação da cinética intrínseca de deslignificação pode ser comprometida a menos que estes experimentos sejam realizados em consistências ultra baixas (OLM e TEDER 1979; HSU e HSIEH 1988).

No intuito de determinar a cinética de reação para números elevados de Kappa e em média consistência, Jafari et al. (2015), realizou experimentos com polpas na consistência de 10% e número Kappa inicial igual a 65 utilizando um reator do tipo *flow-through* que tem a característica de manter constante a concentração de reagentes ao longo do tempo. De acordo com Jafari et al. (2015) esta abordagem a respeito do tipo de reator foi realizada por Ji et al. (2007) porém com número Kappa inicial convencional igual a 24. O modelo apresentado por Jafari et al. (2015) é conforme Equação 23:

$$-r_{L_c} = 2,5 \cdot \exp\left(\frac{47}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,47} \cdot P_{O_2}^{0,47} \cdot L_c^{3,5} \quad (23)$$

De acordo com Jafari et al. (2015), a comparação entre seu modelo com o modelo de Ji et al. (2007) apresenta relativa concordância entre a energia de ativação (47 contra 54,5 *kJ/mol*) e as ordens de reação da concentração de $[OH^-]$ (0,47 contra 0,42) e da pressão de oxigênio (0,47 contra 0,305).

Entretanto, como o modelo de Ji et al. (2007) é de pseudo-primeira ordem em relação à variável lignina e o de Jafari et al. (2015) não o é, a comparação entre os dois vetores dos parâmetros de cada modelo pode se tornar comprometida.

O modelo de Jafari et al. (2015) prevê uma rápida deslignificação nos primeiros 10 a 20 minutos quando o número Kappa atinge o valor de 30 a 35. Porém, após este início a taxa de deslignificação diminui para valores tão baixos que se torna difícil alcançar números Kappa em torno de 15 a menos que aumente a temperatura para acima de 105°C. Jafari et al. (2015) discutiram que parece que a deslignificação de polpas com alto número Kappa não alcança valores em torno de 15 sem que se altere as condições de operação. Jafari et al. (2015) concluíram que enquanto que as ordens de reação para a concentração de $[OH^-]$ e pressão parcial de oxigênio para seu modelo ($K = 65$) e para modelos para polpas padrões ($K \sim 24$) são similares, a ordem de reação em relação à variável lignina são maiores para seu modelo.

3.2 MODELO CINÉTICO DE DUAS REGIÕES

De acordo com Sucilo (2005), a redução do número Kappa na deslignificação com oxigênio ocorre em dois períodos distintos de acordo com a velocidade de reação da degradação da lignina. Segundo D'almeida (1988), a reação rápida ocorre a reação da lignina facilmente removida, denominada de estágio inicial e a reação mais lenta ocorre a reação da lignina dificilmente removida denominada de segundo estágio. Olm e Teder (1979), ao grafarem o número Kappa em função do tempo com concentração de *NaOH*, pressão de oxigênio e temperatura constante, eles encontraram uma curva que possui uma reta decrescente inicial com inclinação maior que a segunda reta posterior também decrescente de acordo com o gráfico da Figura 13.

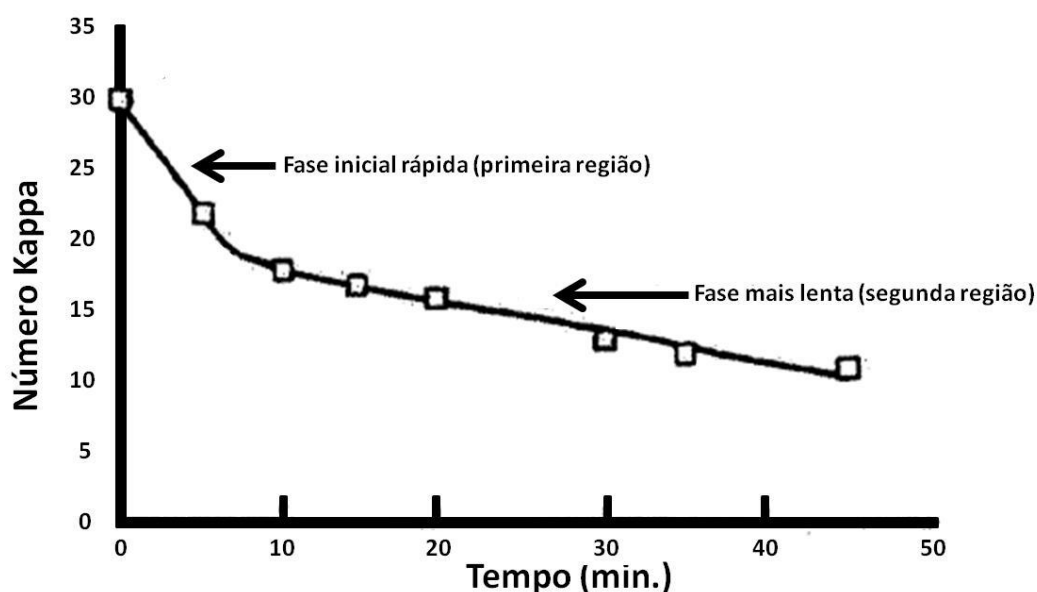


Figura 13. Dois períodos distintos de dissolução da lignina de acordo com sua velocidade de reação de degradação. Fonte: adaptado de Sucilo (2005).

A equação geral para a taxa de deslignificação para modelos considerando duas fases de dissolução da lignina é da forma explicitada na Equação 24. A equação para este modelo cinético é a combinação de duas expressões do tipo da Equação 15, cada uma representando uma fase de dissolução da lignina. A função unidade nesta equação é para indicar qual termo descreve a deslignificação em função do período em que se encontra a reação de deslignificação. A função unidade está esquematicamente representada pela Figura 14.

$$-r_K = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) \cdot [OH^-]^a \cdot P_{O_2}^b \cdot K_{O_1}^c \cdot [u(t) - u(t - t_i)] + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) \cdot [OH^-]^d \cdot P_{O_2}^e \cdot K_{O_2}^f \cdot [u(t)] \quad (24)$$

Na qual t_i é o tempo de reação (*min*) do primeiro período referente à cinética mais rápida. Logo desta forma a taxa de deslignificação da primeira etapa é descrita pelo primeiro termo, pois o termo $[u(t) - u(t - t_i)]$ é igual a um e o termo $[u(t - t_i)]$ é igual a zero quando t for menor que t_i . A reação mais lenta é descrita pelo segundo termo, pois t é maior que t_i , logo o termo $[u(t) - u(t - t_i)]$ é igual a zero e o termo $[u(t - t_i)]$ é igual a um.

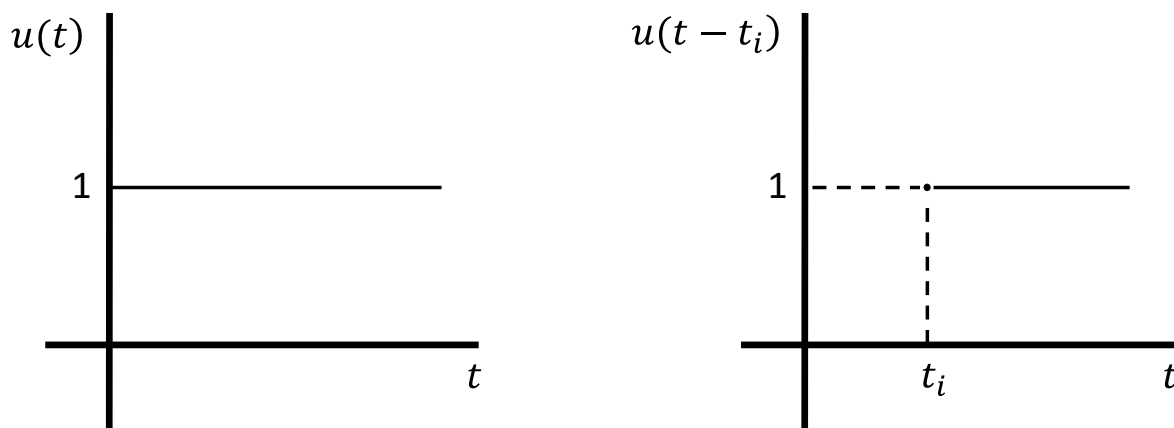


Figura 14. Função unidade presente na Equação 24. a) A função é igual a 1 para todo t . b) A função é igual a 0 para $0 \leq t < t_i$ e igual a 1, $\forall t \geq t_i$. Fonte: o autor.

3.2.1 O modelo de Olm e Teder (1979)

De acordo com Olm e Teder (1979), o número Kappa inicial K_0 , é a soma dos números Kappa, K_{01} da fase rápida inicial e K_{02} da fase lenta posterior, de acordo com a Equação 25. Desta forma Olm e Teder (1979), propõem o primeiro modelo de duas regiões para representar as duas fases de dissolução da lignina.

$$K_0 = K_{01} + K_{02} \quad (25)$$

Olm e Teder (1979) realizaram aproximadamente 500 experimentos em consistência de 0,3 e 8%. O modelo de duas regiões é de pseudo-primeira ordem em relação ao número Kappa das duas fases conforme Equação 26. Essa está grafada da forma como foi escrita no trabalho de Olm e Teder (1979), sem as funções unidades.

$$-r_K = A_1 \cdot \exp\left(\frac{10}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,1} \cdot P_{O_2}^{0,1} \cdot K_{01} + A_2 \cdot \exp\left(\frac{45}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,3} \cdot P_{O_2}^{0,2} \cdot K_{02} \quad (26)$$

De acordo com Olm e Teder (1979), a taxa de reação na fase inicial é cerca de 20 vezes mais alta do que a taxa de reação da fase final.

Segundo Olm e Teder (1979), a taxa de deslignificação é afetada na fase inicial pelo aumento da consistência de 0,3 para 8%. A taxa de deslignificação da segunda fase praticamente não é afetada pela variação da consistência.

De acordo com Zou (2002) e Doğan e Gürüz (2008), este modelo proposto é um dos mais bem aceitos modelos de duas regiões.

Kovasin et al. (1987), desenvolveram um algoritmo para dimensionamento de reatores para polpas em média consistência aplicando o modelo de uma região aos dados de Olm e Teder (1979).

3.2.2 O modelo de Hsu e Hsieh (1988)

O objetivo de Hsu e Hsieh (1988) foi discutir o fenômeno de transferência de massa do O_2 no processo de deslignificação e avaliar a cinética da reação de deslignificação com oxigênio de polpas na consistência ultra baixa agitadas por um misturador mecânico. Hsu e Hsieh (1988), analisaram e discutiram as etapas relacionadas à resistência à transferência de massa do oxigênio, principalmente as etapas: difusão inter-fibras e a difusão Intra-fibras.

De acordo com Hsu e Hsieh (1988), os efeitos relacionados à resistência à transferência de massa para dentro e através das fibras podem ser desprezados quando o sistema estiver sob agitação e consistência ultra baixa. Pois, de acordo com Hsu e Hsieh (1988), a taxa de transferência de massa entre a fase líquida e a fibra é cerca de 150 vezes mais rápida que a taxa de transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida, devido à área superficial líquido-fibra ser muito maior. Logo, supõe-se que a resistência de transferência de massa entre as fases líquida e a fibra é insignificante em comparação com a taxa de reação (HSU e HSIEH, 1988). De fato, diversos trabalhos científicos foram realizados em consistência ultra baixa e agitação necessária para desprezar os efeitos da resistência à transferência de massa para dentro das fibras (difusão Intra-fibras). Vide Tabela 6.

Por outro lado, a etapa de difusão intra-fibras, segundo Hsu e Hsieh (1988) é analisada segundo o critério de Weisz-Prater (1954, apud Froment, 2008, p. 213), reescrito por Thiele Modulus (apud Froment, 2008, p. 213), para reações de primeira ordem de acordo com a Equação 27.

$$\Phi = \frac{(r_a \rho)_{obs} N^2}{D_e C_s^s} \gg 1 \quad (27)$$

No qual, N é o comprimento característico das fibras em m , D_e é a difusividade efetiva do soluto na fibra em m^2/s , C_s é a concentração do soluto na interface líquido-sólido em $kmol/m^3$, r_a é a taxa de reação por unidade de volume em $kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ e ρ é a densidade em kg/m^3 .

Para $\Phi \gg 1$, há resistência à transferência de massa, ou seja, há limitação à difusão. Para $\Phi \ll 1$, a resistência à transferência de massa pode ser considerada insignificante, ou seja, sem limitação à difusão. Hsu e Hsieh (1988), realizaram uma análise da difusão Intra-fibras pela Equação 27 e calcularam o valor de Φ igual a 10^{-3} que é menor do que 1 concluindo que a resistência à transferência de massa intra-fibras é insignificante comparado à taxa de reação.

Logo, testes na consistência de 0,6 a 4% foram realizados porém a concentração de $NaOH$ na fase líquida não pode ser mantida constante. Testes na consistência de 0,6 a 0,15% foram realizados e foi percebido que a redução do número Kappa não se alterou. Desta forma foi concluído que o efeito do emaranhamento de fibras na taxa global de deslignificação foi eliminado nesta faixa de consistência ultra baixa. Como os coeficientes relacionados à resistência à transferência de massa de oxigênio puderam ser desprezados foi concluído que experimentos poderiam ser realizados na consistência de 0,4% para a obtenção de uma taxa de reação que neste caso é denominada de velocidade de reação intrínseca aparente.

Através de uma análise de transferência de massa eles puderam determinar uma faixa de consistência a qual é considerada ideal e que nesta região a influência da diminuição da concentração de $NaOH$ e do emaranhamento de fibras são pequenos e podem ser desprezados. Dessa forma a taxa de reação intrínseca aparente pode ser interpretada como taxa de reação ideal. Pelo fato da taxa de reação ideal ser obtida em um experimento de transferência de massa facilitado pela baixa consistência, em condições ideais, espera-se um valor acima do reportado na literatura para um experimento em consistência baixa, média ou alta.

Hsu e Hsieh (1988) calcularam as ordens de reação de um modelo de uma região (equação geral) e encontraram um valor de 6,27 para a ordem de reação do número Kappa. De acordo com os autores, a alta ordem de reação observada para o número Kappa resulta de um forte decaimento da taxa de deslignificação durante os experimentos o que sugere que um modelo de duas regiões pode ser melhor para descrever o fenômeno de deslignificação para seus experimentos.

De acordo com os resultados apresentados por Hsu e Hsieh (1988), a duração da primeira etapa de dissolução da lignina é igual 2 *min*. A equação completa do modelo está expressa pela Equação 28.

$$-r_K = 56 \cdot \exp\left(\frac{-8645,4}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,78} \cdot P_{O_2}^{0,35} \cdot K_{01}^{3,07} \cdot [u(t) - u(t - 2)] + 106,485 \cdot \exp\left(\frac{-16945,4}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,70} \cdot P_{O_2}^{0,74} \cdot K_{02}^{3,07} \cdot u(t - 2) \quad (28)$$

E corroborando a afirmação de Sucilo (2005) quanto ao coeficiente de determinação (R^2), a Equação 28 (duas regiões) melhor descreve os dados experimentais, com $R^2 = 0,97$, do que um modelo em um estágio proposto também por Hsu e Hsieh (1988), com $R^2 = 0,92$.

Hsu e Hsieh (1988) apontam que em consistência ultra baixa nenhum efeito significativo de transferência de massa do oxigênio na taxa de deslignificação foi observado. Porém quando a consistência do sistema aumentou de 0,4 para 4% houve diminuição da taxa de deslignificação. Eles concluem que esse efeito é devido à mistura inadequada de polpas em consistências maiores e também devido ao fato da diminuição da concentração do *NaOH* na fase líquida.

Finalmente, Hsu e Hsieh (1998) concluem que a taxa de deslignificação predita por seu modelo é maior do que o reportado na literatura por causa da transferência de massa facilitada dos reagentes químicos para o interior das fibras devido à consistências ultra baixas.

3.2.3 O modelo de Iribarne e Schroeder (1997)

No intuito de investigar a influência de altas pressões de oxigênio na deslignificação e seletividade, Iribarne e Schroeder (1997) realizaram experimentos explorando a faixa de pressão de 0 a 18,4 *MPa*. Estudos anteriores exploraram a pressão de oxigênio até 1,5 *MPa* que implica em uma concentração máxima possível de oxigênio de 0,012 *mol/L* e a concentração de *NaOH* cerca de 30 vezes essa concentração máxima de oxigênio.

Utilizando técnicas experimentais apresentadas por Diamond (1989, apud IRIBARNE et al., 1997), Iribarne e Schroeder (1997) realizaram 32 ensaios para testar cinco fatores em cinco níveis. Os fatores são: conteúdo de lignina inicial, tempo de

reação, temperatura, pressão parcial de oxigênio e concentração de $NaOH$. As amplitudes de cada variável investigadas estão na tabela 4.

Tabela 4 – Intervalos das variáveis investigadas em estudos anteriores e no estudo de Iribarne e Schroeder (1997).

Variáveis	Estudos anteriores	Investigado por Iribarne et al.
$k_0, ml/g$	30 – 40	20 – 60
$\Delta t, min$	0 – 360	1 – 21
$T, ^\circ C$	75 – 130	50 – 150
P_{O_2}, MPa	0 – 1,5	0 – 18,4
$[OH^-], mol/L$	0,005 – 0,4	0 – 0,4

Fonte: Iribarne e Schroeder (1997).

O objetivo deste experimento foi estudar a taxa de deslignificação, degradação da celulose e seletividade em condições operacionais diferentes do que era realizado. A variável que chama mais a atenção é a pressão de oxigênio cujo valor máximo praticado neste experimento foi de 18,4 MPa que é aproximadamente doze vezes maior do que é normalmente praticado. Em seus estudos, esses autores propuseram um modelo de uma região representado pela Equação 29 e outro modelo de duas regiões de pseudo-primeira ordem representado pelas Equações 30 e 31.

$$-r_K = 3 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{51}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,7} \cdot P_{O_2}^{0,7} \cdot K^{2,0} \quad (29)$$

$$-r_{K_i} = 6 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{67}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{1,2} \cdot P_{O_2}^{1,3} \cdot K_i \quad (30)$$

$$-r_{K_f} = 6 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{40}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,3} \cdot P_{O_2}^{0,2} \cdot K_f \quad (31)$$

K_i refere-se ao Kappa inicial e K_f refere-se ao Kappa final. Nota-se que esse modelo de duas regiões foi proposto com as equações referente a cada fase de dissolução da lignina separadas, sem as funções unidades.

Era de certa forma esperado que a ordem de reação em relação à variável pressão parcial de oxigênio apresentasse um resultado ligeiramente maior do que a média reportada na literatura. De fato, o valor de 1,3 para a ordem de reação β em

relação à pressão parcial de oxigênio é o extremo direito do intervalo ($0,1 \leq \beta \leq 1,3$) da Equação 16. No entanto, observa-se que no modelo de Sucilo e Bennington (2007) o valor da ordem de reação em relação à variável concentração de oxigênio (mol/L) apresenta valores maiores que 1,3, tais como 1,37 para a lignina reativa, 1,46 para a lignina lentamente reativa e 1,73 para a lignina muito lentamente reativa.

Observa-se que a ordem de reação da variável número Kappa para o modelo de uma região representado pela Equação 29 é menor que a ordem de reação para o modelo de Agarwal (1999) representado pela Equação 17.

Uma realização a ressaltar a cerca do trabalho destes pesquisadores é o fato de que em um tempo máximo de apenas 21 minutos de reação a quantidade de lignina final nos experimentos variou de 2 a 33 ml/g .

O modelo de uma região apresentou o $R^2 = 0,92$ enquanto que o modelo de duas regiões apresentou o $R^2 = 0,97$.

De acordo com Iribarne e Schroeder (1997), o modelo apresentado pela Equação 29 é similar ao modelo de uma região proposto por Olm e Teder (1981) para a pressão parcial de oxigênio representado pela Equação 32 e que a diferença está na ordem de reação para a variável número Kappa e para a energia de ativação.

$$-r_K = A \cdot \exp\left(-\frac{70}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,6} \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot K^{3,2} \quad (32)$$

3.3 MODELOS BASEADOS NA PARTIÇÃO DA LIGNINA

Estes modelos se baseiam no conceito de Ackert (1975) de que a lignina é particionada em três categorias dependendo de sua atividade (MYERS e EDWARDS, 1989). Sucilo e Bennington (2007) expandiram o conceito de Ackert (1975) e criaram um modelo que considera o particionamento da lignina em 5 categorias.

3.3.1 O modelo de Myers e Edwards (1989)

Myers e Edwards (1989) propuseram um modelo que tem como fundamento o conceito de Ackert (1975) de que a lignina é particionada em três categorias dependendo de sua atividade: lenta, não reativa e rápida.

Estes autores consideram que o oxigênio dissolvido depende somente da temperatura e pressão do sistema (desconsideram a influência da carga de álcali na solubilidade do O_2 e propõe um modelo que utiliza a concentração de oxigênio dissolvido ao invés de sua pressão parcial.

No intuito de criar um modelo geral expandido, esses autores utilizaram grande variedade e amplitude de dados em simulações dinâmicas e em estado estacionário em torres de deslignificação para que o modelo se ajustasse a sistemas consistindo de polpas provenientes do processo *Kraft* de madeiras *softwood* e *hardwood*, consistências de até 30% e número Kappa de 11 a 128.

Eles consideram que a polpa é uniformemente distribuída através da seção transversal do reator resultando em um tempo de residência da polpa uniforme dentro do mesmo. O número Kappa total (K_t) é a soma dos números Kappa das ligninas que não reagem (K_1), reagem lentamente (K_2) e reagem rapidamente (K_3) de acordo com a Equação 33. As Equações 34, 35 e 36 são as taxas de deslignificação das três categorias de lignina. A Equação 37 é o somatório das taxas de deslignificação que fornece a taxa de deslignificação total.

$$K_t = \sum_{j=1}^3 K_j = K_1 + K_2 + K_3 \quad (33)$$

$$-r_{K_1} = 0 \quad (34)$$

$$-r_{K_2} = 1,68 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{61,4}{RT}} \cdot [OH^-]^{0,875} \cdot C_{O_2}^{0,43} \cdot K_2 \quad (35)$$

$$-r_{K_3} = 1,51 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{31,6}{RT}} \cdot C_{O_2}^{0,43} \cdot K_3 \quad (36)$$

$$-r_{K_t} = \sum_{j=1}^3 \frac{-dK_j}{dt} \quad (37)$$

No qual, $[OH^-]$ é a concentração de *NaOH* e C_{O_2} é a concentração de oxigênio, ambos expressos em kg/m^3 de licor branco. Estes autores propuseram uma taxa de consumo não linear de álcali e consumo linear de oxigênio de acordo com as Equações 38 e 39 respectivamente.

$$\frac{\% \text{ de NaOH}}{m_p} = \frac{K_i \cdot \left(\frac{K_i}{K_f - 1} \right)}{19,6} \quad (38)$$

$$\text{Consumo de } O_2 = \emptyset \cdot L_r \quad (39)$$

No qual m_p é a massa de polpa (tonelada), K_i é o número Kappa inicial do sistema e K_f é o número Kappa final do sistema. L_r é a soma da lignina que não reage, lignina que reage lentamente mais a lignina que reagem rapidamente. O \emptyset é um parâmetro a ser determinado para o sistema.

Myers e Edwards (1989) assumem que a resistência à difusão do O_2 é insignificante. O modelo apresenta um erro relativo médio dentro dos limites encontrados na literatura que é de 8 a 20% (VIANNA, 2009).

3.3.2 O modelo de Sucilo e Bennington (2007)

Sucilo e Bennington (2007) expandem o conceito de Ackert (1975) e particiona a lignina em cinco categorias dependendo de sua atividade: não reativo, muito lentamente reativo, lentamente reativo, reativo e altamente reativo. A concentração total é a soma da concentração de cada categoria particionada conforme Equação 40.

A novidade do modelo é que ele usa a concentração da lignina em mol/L ao invés de quantificação pelo número Kappa e assim como Myers e Edwards (1989) não foi utilizado pressão parcial de oxigênio e sim concentração de oxigênio (mol/L).

O modelo para cada categoria de lignina é de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de lignina conforme Equação 41.

$$\frac{-dC_{L,total}}{dt} = \sum_{i=1}^5 \frac{-dC_{L_i}}{dt} \quad (40)$$

$$-\frac{dC_{L_i}}{dt} = k_i \cdot e^{\frac{-E_{a_i}}{RT}} \cdot C_{OH^-}^{m_i} \cdot C_{O_2}^{n_i} \cdot C_{L_i} \quad (41)$$

Um das considerações de seu modelo é a não segregação de compostos dentro do reator, dissipação de energia uniforme fornecido por um misturador ideal simples, cinética de reação química baseada em um modelo não polimérico. Sucilo e

Bennington (2007) afirmam que essas suposições podem afetar a acurácia do modelo proposto quando submetido a sistemas industriais.

Testes foram realizados em três sistemas de deslignificação com oxigênio que cobrem certo espectro de possibilidades de práticas industriais. Os sistemas são: mini sistema de deslignificação com oxigênio, sistema de deslignificação em um estágio e sistema de deslignificação em dois estágios. Os parâmetros da Equação 41 estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos da Equação 41.

Tipo de lignina	Ordens de reação			E_{a_i} (kJ/mol)	k_i^*
	$C_{OH^-}^{m_i}$	$C_{O_2}^{n_i}$	C_{L_i}		
Altamente reativa ($i = 1$)	0,28	0,62	1	77	$1,21 \cdot 10^{15}$
Reativa ($i = 2$)	0,44	1,37	1	80,1	$2,19 \cdot 10^{15}$
Lentamente reativo ($i = 3$)	0,31	1,46	1	56,1	$3,17 \cdot 10^{10}$
Muito lentamente reativo ($i = 4$)	0,12	1,73	1	43,3	$3,25 \cdot 10^8$
Não reativa ($i = 5$)	–	–	–	–	0

* ($L^{(m+n)} mol^{-(m+n)} min^{-1}$)

Fonte: Sucilo e Bennington (2007).

Finalmente, o modelo de Sucilo e Bennington (2007) associa a cinética de reação e a resistência à transferência de massa do oxigênio utilizando o particionamento expandido da lignina de massa para prever o curso da deslignificação em uma gama considerável de sistema industriais.

3.4 MODELOS CINÉTICOS ADIMENSIONAIS

Doğan e Gürüz (2008), em uma análise cinética da deslignificação de madeiras folhosas, propuseram um modelo matemático no qual o tempo de reação e as viscosidades intrínsecas foram expressas em formas adimensionais.

A razão disso é generalizar os resultados e torná-los independentes das condições experimentais, valores iniciais e condições de polpação antes da deslignificação com oxigênio.

Seus experimentos foram realizados em 0,5% de consistência para eliminar a limitação da transferência de massa do oxigênio entre as fibras e o efeito da diminuição da concentração de soda.

Um das contribuições de Doğan e Gürüz (2008) é a determinação estatística, baseado no algoritmo de Yates, da ordem do grau de influência das três variáveis de processo na taxa de deslignificação. Na sequência de maior importância para a menor: temperatura, concentração de $[OH^-]$ e pressão de oxigênio. Essa ordem de influência já foi determinada experimentalmente e discutida (MCDONOUGH, 1989).

Os três modelos adimensionais propostos estão representados pelas Equações 42, 43 e 44 e seus coeficientes de determinação (R^2) são respectivamente 0,9953; 0,9947 e 0,9857. Nota-se através da comparação entre os valores de R^2 que estes são muito próximos. Portanto, o modelo expresso pela Equação 44 parece ser uma escolha mais viável entre praticidade da aplicabilidade do modelo e acurácia.

$$K = \frac{[-0,00131 + 0,5827\tau^{0,738}]}{[2,7836 + \tau^{0,738}]} \quad (42)$$

$$K = \frac{[-0,00231 + 0,2928\tau]}{[1 + 0,8962\tau - 0,02916\tau^2]} \quad (43)$$

$$K = 0,31408 \cdot (1 - e^{-0,6761\tau}) \quad (44)$$

Nessas equações a variável τ é o tempo adimensional. Doğan e Gürüz (2008), concluem que a resistência à transferência de massa no seio reacional é insignificante em baixas consistências (0,5%) e que a resistência à transferência de massa dentro das fibras é negligenciável mesmo para polpas não diluídas. Finalmente, Doğan e Gürüz (2008) concluem que as Equações 42, 43 e 44 podem ser utilizadas para dimensionamento e controle de reatores de deslignificação.

Os modelos adimensionais poderiam ser muito bem aplicados por dois motivos: simplicidade da equação e, como discutido acima, quando há a intenção de generalizar os resultados e torná-los independentes das condições experimentais, valores iniciais e condições de polpação antes da deslignificação com oxigênio. A desvantagem é a complexibilidade para a obtenção do modelo.

3.5 MODELOS ASSOCIADOS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

São modelos matemáticos que consideraram o fenômeno da transferência de massa do oxigênio no meio reacional para obter o equacionamento da deslignificação.

De acordo com Dence e Reeve (1996), a resistência à transferência de massa do oxigênio é uma consideração relevante, pois os estágios do branqueamento com oxigênio ocorrem em sistemas contendo três fases. A importância de se considerar a transferência de massa na deslignificação com oxigênio foi demonstrada por Berry et al. (2002) que obteve uma faixa de deslignificação de 30 a 55% em ensaios de laboratório dependendo das condições de mistura. Em função da qualidade da mistura, Berry et al. (2002) obtiveram uma taxa maior de deslignificação. Segundo Berry et al. (2002), os misturadores industriais não são efetivos em dissolver o oxigênio no meio reacional mesmo operando em máxima potência de acordo com os resultados apresentados por Heiningen (2003).

Geralmente, os fundamentos de transferência de massa são aplicados quando há necessidade de modelagem de uma situação mais próxima do contexto industrial (SUCILO e BENNINGTON, 2007).

Para que ocorra a reação de deslignificação, o oxigênio deve chegar às fibras, conforme Figura 15. Para tanto, de acordo com Hsu e Hsieh (1988), o oxigênio sofre as seguintes etapas:

1. Transferência do oxigênio da fase gasosa através de um filme de gás na fronteira interfacial gás-líquido.
2. Transferência de oxigênio do limite interfacial através de um filme líquido na fase líquido.
3. Difusão e convecção de moléculas de oxigênio da fase líquida para a camada líquida que envolve a fibra.
4. Difusão de íons hidroxila e moléculas de oxigênio através da camada líquida que envolve as fibras.
5. Transferência de massa para dentro e através das fibras. Etapa denominada de difusão inter-fibras (*Inter fiber mass transfer*).
6. Transferência de massa de oxigênio e $[OH^-]$ para os sites onde ocorre a reação de deslignificação. Etapa denominada de difusão Intra-fibras (*Intra fiber mass transfer*).

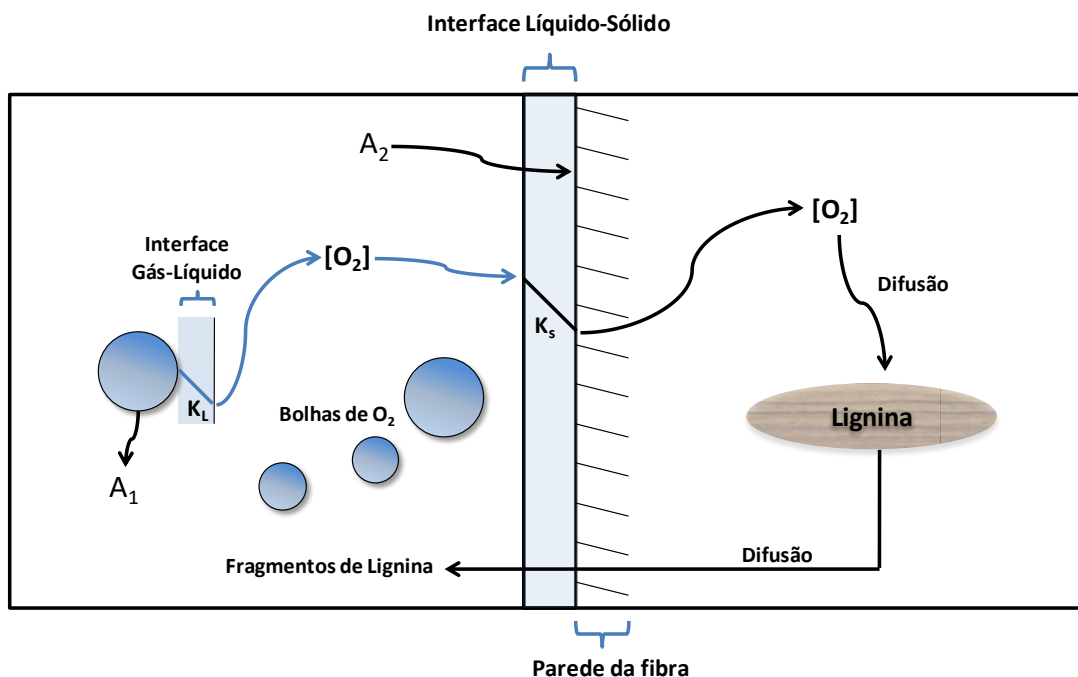


Figura 15. Transferência de massa do oxigênio para a lignina. Fonte: o autor.

3.5.1 O modelo de Heiningen, Krothapalli, Genco e Justason (2003)

Heiningen et al. (2003) modelaram um sistema de deslignificação levando em conta a resistência à transferência de massa de oxigênio, a cinética de deslignificação e a performance da bomba de alto cisalhamento. Para testar a simulação, a previsão do modelo foi comparada com os dados industriais de um sistema em dois estágios. A eficiência de deslignificação foi calculada como uma função da carga de $NaOH$, carga e pressão de oxigênio, consistência e temperatura.

Heiningen et al. (2003), assumiram que a passagem da polpa em suspensão através do reator é da forma: escoamento tipo pistão (*plugflow*). O comportamento *plugflow* pode ser modelado dividindo o reator em várias camadas de volume (ΔV). Cada camada comporta-se como um reator de mistura contínua (CSTR). Aplicando o balanço de massa do oxigênio para cada camada e considerando estado estacionário tem-se a Equação 45. A taxa de consumo de oxigênio é relacionada com a diminuição do número Kappa conforme Equação 46. A taxa de variação do número Kappa é descrita pela Equação 47, de acordo com Iribarne e Schroeder (1997). No entanto, ressalta-se que Heiningen et al. (2003) utilizaram-se de $C_{O_2,out}^{0,7}$ ao invés de $P_{O_2}^{0,7}$ na Equação 47. Talvez seja pela necessidade do tipo de considerações assumidas na passagem da polpa no reator, divisão do reator em várias camadas de volume (ΔV) e

transferência de massa. A taxa de transferência de massa do oxigênio da fase gasosa para a fase líquida é obtido através da correlação de Rewatkar e Bennington (2002), explicitada pela Equação 48 e a fração de volume de gás é calculado pela Equação 49. Esse modelo assume que não há resistência à transferência de massa do oxigênio da superfície da fibra para os sites de reação da lignina no interior das fibras.

$$Z \left(\frac{100-CO}{CO} \right) \cdot (C_{O_2,in} - C_{O_2,out}) + (k_l a_l) \cdot (C_{O_2,sat} - C_{O_2,out}) \cdot (\Delta V) = r_{O_2} (1 - X_g) \cdot (\Delta V) \quad (45)$$

$$r_{O_2} = \frac{1,5b_1}{32} \cdot \left(\frac{z}{100-0,333z} \right) \cdot (-r_K) \quad (46)$$

$$-r_K = \frac{3 \times 10^6}{60} \cdot e^{\frac{51000}{8,314T}} \cdot [OH^-]_{out}^{0,7} \cdot C_{O_2,out}^{0,7} \cdot K^{2,0} \quad (47)$$

$$k_l a_l = 1,17 \cdot 10^{-4} \cdot \varepsilon^{1,0} \cdot (X_g)^{2,6} \cdot e^{-0,386z} \quad (48)$$

$$X_g = \frac{1,206 \cdot CO \cdot p \cdot T}{1,206z p T + 3,2(100-0,333z) P_{O_2}} \quad (49)$$

Onde, Z é a taxa de produção (kg/s), CO é a consistência da polpa (%), $C_{O_2,in}$ e $C_{O_2,out}$ é a concentração do oxigênio dissolvido ($moles O_2/L$), respectivamente entrando e saindo do elemento de volume ΔV , $k_l a_l$ é a taxa de transferência de massa volumétrica do oxigênio da fase gasosa para a fase líquida, $C_{O_2,sat}$ é a concentração do oxigênio ($moles O_2/L$) no líquido em equilíbrio que existe em ΔV , r_{O_2} é a taxa de consumo de oxigênio pelas fibras ($mol/L/s$), b_1 é o coeficiente estequiométrico da reação entre a lignina e o oxigênio (g de O_2 consumido/ g lignina removida), ε é a concentração de hidróxido de sódio (mol/L), X_g é a fração de gás dentro do elemento de volume ΔV , ε é taxa de dissipação de energia por unidade de volume do misturador ou bomba de alto cisalhamento (W/m^3), p é a carga de oxigênio (%).

Heiningen et al. (2003) testaram a influência do efeito da dissipação de energia (ε) do misturador na faixa de $1 \cdot 10^6$ e $1 \cdot 10^7 W/m^3$, e a taxa de transferência de massa ($k_l a_l$) no reator na faixa de 0,002 a 0,01 s^{-1} .

Através da simulação utilizando o modelo, Heiningen et al. (2003) concluem que os misturadores de alto cisalhamento não são muito efetivos em dissolver o

oxigênio mesmo operando na potência máxima. Desde que a distribuição do oxigênio não pode ser mantida depois da bomba de alto cisalhamento, a deslignificação é determinada pelo projeto do reator e dos parâmetros de operação. A maior parte da oxigenação e essencialmente toda deslignificação ocorre no reator e não antes.

Os modelos cinéticos associados à análise da resistência à transferência de massa do O_2 tendem a se aproximar mais da realidade industrial.

3.6 DISCUSSÃO SOBRE OS MODELOS MATEMÁTICOS

Há vários modelos cinéticos de deslignificação com oxigênio que abrangem uma ampla variedade de sistemas, tipos de reatores, condições iniciais, tipos de madeira, compreendendo polpas em consistências ultra baixa, baixa, média e alta.

Na revisão bibliográfica desta dissertação foram analisados 11 modelos cinéticos sobre deslignificação de oxigênio: quatro modelos de uma região, 3 modelos de duas regiões, dois modelos explorando a atividade da lignina, um modelo adimensional e um modelo cinético associado à análise da resistência à transferência de massa do oxigênio. É apresentado em ordem cronológica na Tabela 6 um resumo desses e de outros modelos cinéticos de deslignificação com oxigênio.

Tabela 6 – Resumo de modelos empíricos de deslignificação com oxigênio.

Referência	Ano	Madeira	Consistência (%)	Tipo de modelo		R ²	Ordens de reação			Ea (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	Observações
				I – Uma região	II – Duas regiões		γ	$^b\beta$	$^a\alpha$			
Hartler	1970	<i>Pine</i>	5-30	-			n.a.	n.a.	n.a.	69	n.a.	O primeiro a investigar os efeitos das variáveis de processo
Edwards e Norberg	1973	<i>Hemlock</i>					2	n.a.	1	48,6	4,0·10 ³	Sem verificação experimental
Jarrehult e Samuelson	1978	<i>Pine</i>	0,2 e 1				1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1° exp. em consistências ultra baixas.
Evans et al.	1979	<i>Southern</i>					1	1,23	1	49,1	1,0·10 ⁵	Afirmou que a difusão pode ser relevante.
Olm e Teder	1979	<i>Softwood</i>	0,3 e 8	II			0,1	0,1	1	10	n.a.	Segundo Zou (2002), este é um dos mais bem aceitos modelos de duas regiões
Olm e Teder	1981	<i>Nordic Softwood</i>		I			0,6	0,5	3,2	70	n.a.	

Tabela 7 – Resumo de modelos empíricos de deslignificação com oxigênio.

Schöön	1982	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Assumi que a decomposição da lignina ocorre através de um número infinito de reações paralelas de primeira ordem	
Kovasin	1987	<i>Eucalyptus</i>		I		0,13	0,5	1	18,6	n.a.	Utilizou para dimensionamento de reatores	
Hsu e Hsieh	1987	<i>Southern pine</i>	0,4	II		0,78	0,35	3,07	8645,4	56	Avaliaram a cinética de reação em consistência ultra baixa.	
						0,70	0,74	3,07	16,954	106,485		
Hsu e Hsieh	1988	<i>Southern pine</i>	0,4	I		0,92	1	0,89	6,27	8,3·10 ⁷	0,24	Avaliaram a cinética de reação em consistência ultra baixa (0,4%)
						II	0,97	0,78	0,35	3,07	3,6·10 ⁷	
Myers and Edwards	1989	<i>Softwood e Hardwood</i>	Até 30	Particionamento Da lignina		0	0,43	1	31,6	1,51·10 ⁵	Baseou-se no fundamento de Ackert (1975) de que a lignina é particionada.	
						0,875	0,43	1	61,4	1,68·10 ⁷		
Vincent et al.	1994	<i>Eucalyptus</i>				0	0,4	1	24,2	27,5		
						0,39	0,38	1	46,3	7667		
Perng e Oloman	1994	<i>Softwood</i>	2	I		0,4	0,5	4,8	60	1,8	Exame dos efeitos das variáveis de processo na cinética e seletividade promovido pelo ferricianeto gerado eletroquimicamente in situ	
Iribarne e Schroeder	1997	<i>Pine Taeda</i>		II	0,97	1,2	1,3	1	67	6·10 ¹¹	Investigam a influência de altas pressões de oxigênio na deslignificação e seletividade	
						0,3	0,2	1	40	6·10 ⁴		
Iribarne e Schroeder	1997	<i>Pine Taeda</i>		I	0,92	0,7	0,7	2	51	3·10 ⁶		
Agarwal, Genco, Cole e Miller	1999	<i>Southern Hardwood</i>	12	I		0,92	0,53	7,7	107,2	2,36·10 ⁶	Alta ordem de reação em relação ao Kappa.	
Violette	2003	<i>Softwood</i>	10 a 33	I	0,919	0,588	-	3,12		4,4·10 ³	Explora aditivos poliméricos e não investiga a pressão de O ₂ pois a manteve constante.	
Ji, Wheeler e Heiningen	2007	<i>Southern Pine</i>	10	I		0,412	0,305	1	54,5	14,7·10 ⁴	Evita variação da concentração de NaOH no experimento utilizando reatores CSTR do tipo Berty-reactor.	

Tabela 8 – Resumo de modelos empíricos de deslignificação com oxigênio.

Sucilo e Bennington	2007		8 -12	Particionamento Da lignina	Altamente reativa (i=1)	0,74	0,28	0,62	1	77	1,2·10 ¹⁵	Explora a atividade da lignina. Fundamento expandido de Ackert (1975)
					Reativa (i=2)	0,74	0,44	1,37	1	80,1	2,2·10 ¹⁵	
					Lentamente reativo (i=3)	0,95	0,31	1,46	1	56,1	3,2·10 ¹⁰	
					Muito lentamente reativo (i=4)	0,95	0,12	1,73	1	43,3	3,25·10 ⁸	
					Não reativa (i=5)	-	-	-	-	0	0	
Doğan e Gürüz	2008	<i>Eucalyptus</i>	0,5		0,995							Modelos Adimensionais
Jafari, Nieminen, Sixta e Heiningen	2015	<i>Softwood pine sylvestris</i>	51	I		0,47	0,47	3,5	47	2,5		Investiga alto número Kappa inicial

$a-r_{L,L_C,C,K,K_C} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot [OH^-]^\gamma \cdot P_{O_2}^\beta \cdot (\text{variável relacionada à lignina: } L, L_C, C, K, K_C)^\alpha$. Ji *et al.* (2007) e Jafari *et al.* (2015) referem-se à concentração de lignina corrigida em mg de lignina/g de polpa (L_C). Sucilo *et al.* (2007) referem-se à concentração de lignina em mol/L (C). Violette (2003) refere-se ao Kappa Corrigido (K_C).^b Myers *et al.* (1989) refere-se à concentração de oxigênio e NaOH em kg/m³ de licor branco e Sucilo *et al.* (2007) refere-se à concentração de oxigênio em mol/L. Fonte: o autor .

Vários modelos propostos possuem ordem de reação em relação ao número Kappa menor do que o modelo de Agarwal *et al.* (1999) o qual atribuiu a ordem de reação máxima em relação ao número Kappa. Apesar deste fato ainda é possível perceber a forte influência do número Kappa na taxa de reação em todos os modelos.

Os modelos de duas regiões possuem geralmente ordem de reação em relação ao número Kappa menor que os modelos de uma região. Isso pode ser devido ao fato de que o modelo de duas regiões, por considerar as duas fases de dissolução da lignina, se ajusta melhor aos dados do que o modelo de uma região que considera somente uma fase. Isso é corroborado pela afirmação já citada anteriormente de Sucilo (2005) quanto ao coeficiente de determinação R^2 que apresenta melhores resultados em modelos baseados em duas regiões do que modelos baseados em uma região. Um exemplo disso é o modelo apresentado por Hsu e Hsieh (1988).

Por considerar somente uma fase de dissolução da lignina, os modelos de uma região possuem ordem elevada em relação ao número Kappa. Porém, se os experimentos são conduzidos em reatores CSTR (*Berty Reator*), como realizado por Ji *et al.* (2007) e Jafari *et al.* (2015), as ordens de reação em relação ao número Kappa são menores do que as ordens de reação em relação ao número Kappa dos modelos obtidos através dos experimentos realizados em reatores batelada.

Também é possível inferir que o tipo de experimento interfere na taxa de deslignificação. Ji et al. (2007) demonstrou que quando o experimento é realizado em reatores CSTR obtém-se maiores rendimentos na taxa de deslignificação do que em reatores batelada.

Nota-se que a magnitude das variáveis no início do experimento interferem nos valores dos parâmetros obtidos. Jafari et al. (2015) obtiveram uma ordem de reação em relação ao número Kappa de 3,5. Isso pode ser devido à influência do alto número Kappa inicial utilizado em seu experimento. De forma análoga Iribarne et al. (1997) obtiveram uma ordem de reação em relação à pressão parcial de oxigênio de 1,3 explorando em seus experimentos a influência de altas pressões de oxigênio.

Para uma análise mais próxima do contexto industrial, devem-se considerar os efeitos à resistência à transferência de massa nos modelos quando houver a necessidade de modelar torres de deslignificação. No entanto, apesar da abordagem realizada por Heiningen et al. (2003) e por Sucilo et al. (2007) em relação à resistência à transferência de massa do oxigênio em seus modelos, esta torna-se mais difícil implementação no seio industrial devido à sua complexibilidade de aplicação, pois se obtém sistemas complexos de equações e necessidade de mais variáveis como “fração de gás dentro do elemento” e “taxa de dissipação de energia por unidade de volume do misturador”. Logo, neste trabalho, por questões práticas, a resistência à transferência de massa do oxigênio será abordada de forma mais simples no modelo.

Excetuando Rubini (2006), a maioria dos modelos propostos até o momento são puramente empíricos, não havendo uma análise fenomenológica dos mesmos. A contribuição fenomenológica no modelo permite uma maior segurança na previsão do número Kappa na saída do último reator. Essa antecipação do número Kappa no contexto industrial é necessária. A finalidade é visualizar ou prever um possível cenário futuro. Esta previsão possibilita aos gestores de processo planejar, antever ações e auxiliar na tomada de decisões para mitigar e/ou evitar futuros cenários indesejados, como por exemplo: valores do número Kappa fora dos limites operacionais de controle, baixo rendimento da unidade de deslignificação e/ou gasto desnecessário de reagentes. Modelos puramente empíricos não fornecem tais características, são rígidos em suas aplicações, podendo ser somente aplicados naquelas condições experimentais nas quais tais modelos foram gerados. Uma mudança sequer no processo representado por um modelo puramente empírico acarreta desvios significativos comprometendo as ações baseadas nas simulações.

De acordo com Sucilo e Bennington (2007), pelo fato da resistência à transferência de massa ser negligenciada ou considerada inclusa nas constantes cinéticas, os modelos são somente aplicados sob as condições idênticas àsquelas usadas para gerar os dados experimentais. Afinal, de acordo com Montgomery e Runger: “modelos de regressão não são necessariamente válidos para finalidades de extrapolação”. Logo, há baixa confiabilidade na região extrapolada em modelos puramente empíricos. Portanto, há a necessidade de incorporar ao modelo empírico uma característica proveniente da abordagem fenomenológica que possibilite ao gestor de processos fazer simulações e previsões com maior segurança. Tal incorporação conferirá ao mesmo a definição de modelo híbrido.

Uma vez que as taxas de deslignificação disponíveis baseadas na Equação 15 foram obtidas através da regressão de dados obtidos através de experimentos realizados em reatores batelada (AGARWAL, 1999) ou *flow-through* (JI, 2007 e JAFARI, 2015) é necessário discutir e analisar amplamente a Equação 15 quanto ao seu uso na indústria no que tange a reatores contínuos e se possível ser adaptada para este fim.

Excetuando-se os modelos de Edwards et al. (1973) e Violette (2003), que não apresentam no equacionamento a pressão parcial de oxigênio (pois a pressão parcial de oxigênio foi mantida constante durante todo experimento), constata-se que os modelos baseados na Equação 15 dependem necessariamente da variável pressão parcial ou concentração de oxigênio. Porém em um contexto industrial, nem sempre se tem acesso fácil e rápido a valores dessa variável, pois teria que se instalar um medidor específico para essa variável.

Uma unidade de pré-branqueamento poderia tê-lo instalado na fase que antecede à operação ou instalados em uma planta já em operação. Para tanto, o tipo de modelo já teria que ter sido definido. No entanto, para se iniciar investigações e análise de processo, equações de modelos industriais, principalmente em fase piloto, devem permitir ser adaptadas com variáveis que são mensuradas com os medidores que a planta se dispõe no momento.

Para utilizar industrialmente um modelo da forma da Equação 15, pode ser que seja necessário enviar amostras para o laboratório da indústria em questão para a realização das devidas análises químicas para obtenção dos valores das variáveis. Coleta, transporte, preparação e análise de amostras demandam tempo que muitas vezes a operação não se dispõe. Logo, decisões a cerca do processo são tomadas

baseadas em resultados de análise de amostras coletadas em um determinado tempo passado.

Para driblar o envio de amostras, economizando tempo, pode-se calcular a concentração de hidroxila mediante Equação 50. Nesta, a concentração de hidroxila está em função do pH que pode ser medido através de um medidor industrial.

$$[OH^-] = 10^{-(14-pH)} \quad (50)$$

No entanto, o cálculo de $[OH^-]$ através da Equação 50 para calcular a taxa de deslignificação pode acumular erros no resultado final da taxa de deslignificação. Os erros podem ser causados pelas variabilidades e flutuações que são inerentes à medição industrial e nem sempre correspondem a uma variação real do sistema e potencializados pela forma da Equação 50 que possui uma potência. Considerando a Equação 50 para o cálculo de $[OH^-]$, uma flutuação de 0,3 em torno de um determinado set point de pH acarreta em uma variabilidade da taxa de deslignificação de aproximadamente 2 vezes. Logo, torna-se mais interessante o uso da medição de pH de forma qualitativa e/ou indicativa do que quantitativa para esta finalidade.

Talvez, portanto, uma forma de adaptar a Equação 15 quanto à influência do $[OH^-]$ seja substituí-lo pelo pH . O pH é uma medida direta do $[OH^-]$. Na deslignificação, a curva referente à faixa em torno do ponto de operação do pH tende a ser suave. Há também outras variáveis que se relaciona com o $[OH^-]$ que é a vazão de soda e a vazão de licor branco oxidado. Uma variação na vazão de soda e do licor branco oxidado remete a uma variação da carga de $NaOH$ dentro do reator. O licor branco oxidado é muito utilizado pelas indústrias, pois segundo Suess (2010), a fonte de $[OH^-]$ é o licor branco oxidado que é gerado pela oxidação do licor branco com oxigênio. De acordo com Mattio (2006), é possível substituir a soda cáustica pelo licor branco oxidado como opção economicamente favorável. Ressalta-se de que há custo na oxidação do licor branco, porém este custo é inferior à soda equivalente.

Fazendo-se a variável $[OH^-]$ da Equação 15 uma função de outras variáveis de acordo com a Equação 51, pode-se relacionar, a taxa de deslignificação como uma função da vazão de $NaOH$ simbolizada por QS , do licor branco oxidado simbolizado por LBO e do pH .

$$[OH^-] = f(QS, LBO, pH) \quad (51)$$

A Equação 15 foi elaborada partindo do suposto que o termo K se refere ao número Kappa residual da polpa ao longo do tempo. Em um experimento de laboratório é retirada a amostra inicial, as amostras intermediárias e também a amostra final. O número Kappa destas amostras é de certa forma decrescente ao longo da marcha de deslignificação. Logo é possível saber como a marcha de deslignificação se desenvolve ao longo do tempo dentro do reator de bancada. Esse aspecto fornece justamente a característica curvilínea decrescente da função $K = f(t)$.

No entanto, em um reator industrial de deslignificação em fluxo permanente, tem-se apenas a medida do número Kappa da polpa que alimenta o reator e a medida do número Kappa da polpa que deixa o reator.

Logo, em relação ao número Kappa poderia ser realizada a adaptação da Equação 15 e utilizar o número Kappa de saída (Equação 52), ou o número Kappa de entrada (Equação 53) ou os dois números Kappa simultaneamente (Equação 54), para construir um modelo que descreva a taxa de deslignificação para tal reator industrial.

$$K = f(K_s) \quad (52)$$

$$K = f(K_e) \quad (53)$$

$$K = f(K_e, K_s) \quad (54)$$

Isso acarreta certas implicações, pois se propusermos um modelo da forma da Equação 15, com o K sendo sempre o Kappa de entrada a taxa de deslignificação seria sempre um valor referente à taxa de deslignificação em um ponto específico: a entrada do reator. E esse valor seria de certa forma um valor máximo. E as variações da taxa de deslignificação se devessem somente às flutuações e variações do número Kappa de entrada, inerentes a um processo industrial. Logo o número Kappa não seria uma variável ao longo da marcha da reação e sim uma variável em relação ao Kappa de entrada. Da mesma forma, porém de maneira inversa para o número Kappa de

saída. Logo, a variável K da Equação 15, sendo utilizado somente com o número Kappa de entrada forneceria uma taxa de deslignificação superdimensionada para todo o reator. De maneira contrária, a variável K da Equação 15, sendo utilizado somente com o número Kappa de saída forneceria uma taxa de deslignificação subdimensionada para todo o reator. A aplicação da Equação 15 da forma adaptada seria bem diferente da forma e conceito original aplicada dessa equação, pois como foi mencionado acima, de acordo com a marcha de deslignificação o número Kappa diminui com o tempo.

Geralmente em uma planta industrial tem-se a pressão total do reator no qual ocorre a reação de deslignificação ao invés da pressão parcial de oxigênio. Esta pressão é medida por um manômetro localizado no costado do reator. Logo, em relação à pressão parcial de oxigênio poderia ser realizada a adaptação da Equação 15 e utilizar outras variáveis que se relacionam com esta variável como por exemplo a vazão mássica de oxigênio (dosagem de oxigênio) e a pressão total do reator. Neste caso, para se ter uma variação na pressão parcial de oxigênio mudar-se-á a vazão de oxigênio. Logo, industrialmente, pode-se relacionar a pressão parcial de oxigênio em uma função da vazão mássica de oxigênio e pressão total do reator, conforme Equação 55.

$$P_{O_2} = f(FO, P) \quad (55)$$

Os efeitos relacionados à resistência a transferência de massa, na indústria, pode ser representado pela variável de processos consistência da polpa (%). De acordo com Rubini (2006), a consistência é uma variável importante na indústria papeleira por quantificar a razão de quantidade de reagentes em relação à quantidade de fibras e é definida como a porcentagem, em peso, de material fibroso seco ou a densidade de sólidos na polpa.

Esta variável possui uma influência considerável na taxa de deslignificação. Logo poderíamos inferir que os efeitos relacionados à resistência à transferência de massa é uma função da consistência da polpa, conforme Equação 56.

$$\text{Efeitos relacionados à transferência de massa} = f(\text{consistência}) \quad (56)$$

A contribuição da temperatura na taxa de deslignificação se dá pela equação de Arrhenius conforme Equação 57.

$$k_C = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (57)$$

Na Tabela 7 há exemplos de parâmetros da equação de Arrhenius que são a energia de ativação e fator de frequência. Nesta estão exemplificadas dois autores que obtiveram os parâmetros através de experimentos realizados com madeira *Eucalyptus*.

Tabela 9 – Exemplo de valores de energias de ativação e fator pré-exponencial.

Autor	Ano	Energia de ativação (KJ/mol)	Fator pré-exponencial (min⁻¹)(g/L)^{-γ}(Mpa)^{-β}
Kovasin	1987	18,6	Na
Vincent et al.	1994	46,3	7667

Fonte: o autor.

Considerando a energia de ativação e o fator de frequência prevista no modelo de Vincent et al. (1994), conforme Tabela 7 a equação de Arrhenius é conforme Equação 58.

$$k_C = 7667 \cdot \exp\left(\frac{-46300}{8,314 \cdot (t+273,15)}\right) \quad (58)$$

Calcula-se o valor da Equação 58 para os valores de temperatura de 90, 100, 110 e 120°C que são valores de *set point* para situações operacionais. No entanto, os valores de 108 e 112°C são variações/flutuações de temperatura em torno do *set point* 110°C. Vide Tabela 8.

Tabela 10 – Valores calculados da equação de Arrhenius com os parâmetros de Vincent et al. (1994).

Temperatura (°C)	90	100	108	110	112	120
Constante de velocidade ($\times 10^{-3}$)	1,678	2,53	3,461	3,735	4,028	5,406

Fonte: o autor.

Em experimentos de bancada a temperatura é bem controlada, o erro em relação às medidas é menor do que comparadas aos erros associados ao âmbito

industrial. Nem sempre uma variação de temperatura significa uma variação real de temperatura no seio da reação. Esta variação pode ser devido às flutuações do instrumento, erros.

A Figura 16 representa o gráfico gerado pela Equação 58. A curva compreendida pela região do gráfico em torno de 110 °C, uma temperatura de *set point* na qual se opera o reator, é íngreme. Essa é a característica do processo nesta região de temperatura modelada pela equação de Arrhenius. Pode ser, porém, que a curva nesta região, por ser íngreme, não suaviza uma variação inerente ao processo industrial ou uma flutuação do instrumento em torno do *set point*. Uma variação de temperatura de 110 °C para 108°C ou de 110°C para 112°C, significa uma variação de aproximadamente 7,3% na taxa de deslignificação, considerando a Equação 58. Essa variação pode prejudicar a obtenção de parâmetros através da regressão. Se considerarmos no modelo apenas a variável de pseudo-primeira ordem temperatura ($T^H, H = 1$), uma variação de temperatura de 110°C para 108°C ou de 110°C para 112°C significa uma variação de aproximadamente 1,8% na taxa de deslignificação. Desde que o valor do parâmetro H não seja relativamente alto, a variável temperatura relacionada a um parâmetro da forma T^H na equação do modelo pode representar os efeitos relacionados à temperatura e ao mesmo tempo atenuar variabilidades, pois esse formato tende a suavizar flutuações do processo e de medição.

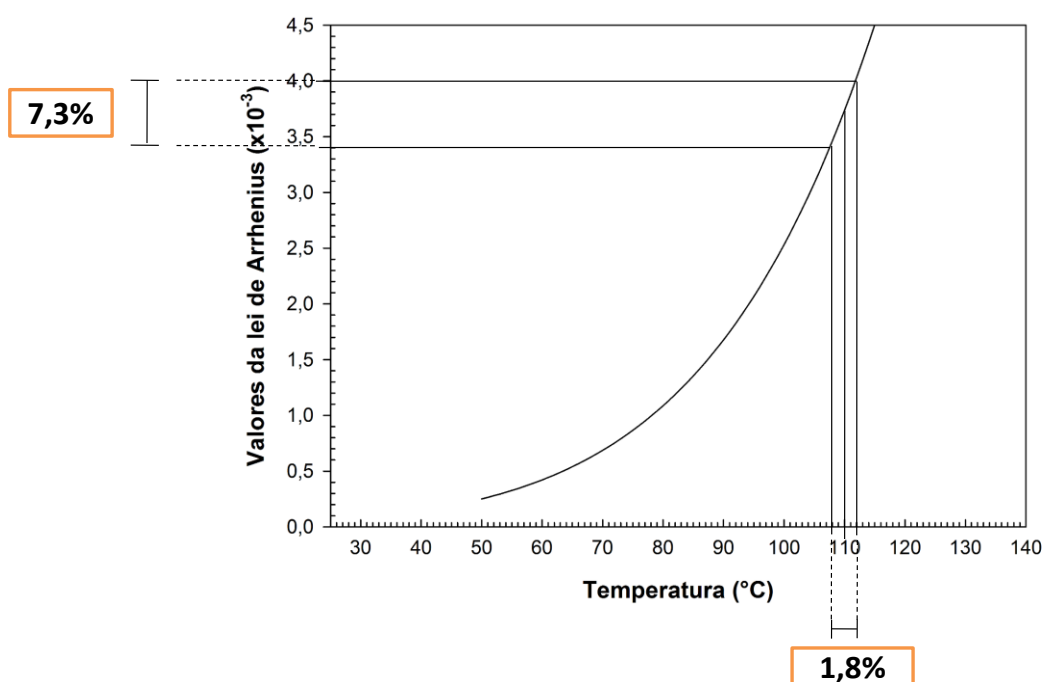


Figura 16. Lei de Arrhenius considerando energia de ativação e fator de frequência do modelo de Vincent et al. (1994). Fonte: o autor.

É necessário um modelo que englobe os efeitos da temperatura e da consistência de uma forma mais simples e que com os dados industriais e com uma ferramenta estatística de regressão é possível gerar os parâmetros do modelo.

É necessário também um modelo que utilize variáveis que o processo industrial se dispõe no momento desde que estejam relacionadas de alguma forma ao número Kappa. Um modelo industrial exige flexibilidade e agilidade na retirada e/ou inserção de variáveis no equacionamento, pois pode haver indústrias que não possuem uma ou outra determinada medição ou variável ou até mesmo uma situação em que um determinado instrumento de medição esteja em manutenção ou há falha de comunicação com o PLC do supervisor.

Logo é necessário um modelo que una as características de modelos empíricos e fenomenológicos para simular o número Kappa de saída de uma torre de deslignificação com variáveis que a indústria se dispõe no momento com rapidez (de preferência menor que o tempo de residência do reator) e que forneça valores relativamente próximos aos valores reais.

4 MOTIVAÇÃO

A finalidade prática dos modelos matemáticos propostos neste trabalho é fornecer uma previsão do número Kappa de saída utilizando variáveis de processo que são de fácil acesso e controle pelo operador de processos do painel de controle. O número Kappa é medido em média a cada 40 minutos por um analisador instalado no processo. O modelo fornece os números Kappa simulados a cada 1 minuto. Dessa forma o modelo simula os números Kappa intermediários, ou seja, entre duas medidas dessa variável. O modelo pode ser comparado a um medidor virtual do número Kappa.

Considere que o termo $i + 1$ é o tempo presente e o termo i é o tempo anterior. O operador de posse da informação do Kappa simulado no tempo $i + 1$ na saída do reator terá a possibilidade de avaliar se o valor desta variável está dentro dos limites superior e inferior de controle. Sendo esta previsão insatisfatória, o gestor do processo terá a possibilidade de tomar uma ação para mitigar e/ou evitar um cenário futuro inadequado. Esta ação normalmente é o ajuste de variáveis operacionais, por exemplo, a temperatura ou uma vazão específica de algum reagente. Esta ação é baseada também na notória informação que toda previsão fornecida por modelos é

sempre acompanhada de um erro associado. O erro tem que ser conhecido e devem-se ter critérios para o valor mínimo o que não será discutido neste trabalho. O erro neste trabalho é denominado de resíduo e é calculado como a média dos resíduos absolutos entre os dados medidos e simulados.

Uma novidade do modelo que será proposto é a possibilidade de utilização concomitante do número Kappa de entrada e saída na mesma equação. A maioria dos modelos para a taxa de consumo do número Kappa propostos até então são baseados em dados experimentais obtidos de reatores batelada nos quais é notória a ausência de entrada e saída de fluxos de matéria. Nestes modelos são utilizados o número Kappa residual da polpa celulósica. O caráter dinâmico dos modelos propostos neste trabalho imprime a necessidade de se utilizar o número Kappa de entrada no tempo i e $i + 1$ e o número Kappa de saída no tempo i .

Portanto, o modelo matemático proposto abrange fatores operacionais e práticos para a previsão do Kappa de saída no tempo $i + 1$ para cada modelo testado em função de um conjunto de variáveis de processo: vazão de polpa (FP), vazão de oxigênio (QO), pressão total do reator (P), vazão de soda (QS), vazão de licor branco oxidado (LBO), consistência (CO), número Kappa de entrada no tempo i , número Kappa de entrada no tempo $i + 1$, número Kappa de saída no tempo i e temperatura (T), conforme Equação 59.

$$K_s(i+1)=K_{\text{simulado}} = f(FP, QO, P, QS, LBO, CO, K_e(i), K_e(i + 1), K_s(i), T) \quad (59)$$

5 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento dos modelos matemáticos, primeiramente, serão apresentadas algumas características do sistema e uma descrição de duas configurações abordadas para representá-lo. A primeira é considerando somente um reator CSTR e a outra que é considerando dois reatores CSTR em série.

5.1 CONFIGURAÇÕES INVESTIGADAS

A unidade industrial de pré-branqueamento analisada é formada por dois reatores em série. Logo, o processo de deslignificação é classificado como de estágio duplo. O volume útil do primeiro reator é de 335 m³ e o volume do segundo reator é de 461 m³, sendo então o volume total útil igual a 796 m³. O tempo de residência médio de uma partícula que entra no primeiro reator e sai pelo segundo reator é de 1,22 horas. Neste trabalho serão considerados dois tipos de configurações para representar o sistema. A primeira será considerada somente um reator CSTR com o volume igual à soma dos dois reatores industriais, conforme Figura 17 a). E, a segunda será considerada dois reatores em série, com o volume útil do primeiro reator de 335 m³ e o volume do segundo reator de 461 m³ conforme Figura 17 b). Nota-se que a segunda configuração representa o sistema como os reatores foram realmente projetados *in loco* na indústria em questão e que independentemente do tipo de configuração abordada o tempo de residência é o mesmo. Os resultados dos dois tipos de configurações consideradas neste trabalho serão comparados. O critério de escolha da melhor configuração será baseado no coeficiente de determinação de validação.

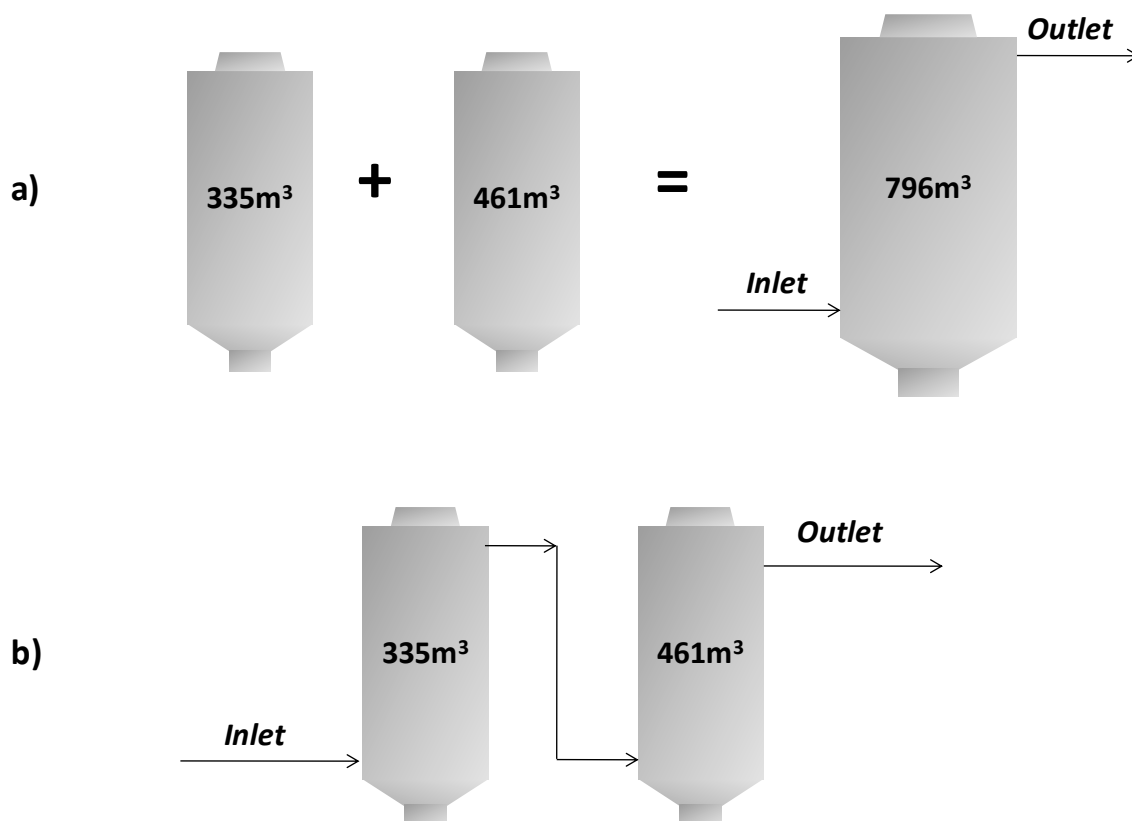


Figura 17. Reator de pré-desnitrificação mostrando o número Kappa de entrada no tempo i e no tempo $i + 1$ e o número Kappa de saída no tempo $i + 1$. A letra r dentro do reator representa a taxa de desnitrificação. a) Considerando 1 reator *CSTR*. b) Considerando 2 reatores *CSTR* em série.
Fonte: o autor.

Primeiramente será desenvolvido a parte fenomenológica do modelo aplicando um balanço de massa diferencial em um certo volume de controle. Para a resolução desta equação utilizou-se de recursos matemáticos. A parte empírica do modelo foi desenvolvida aplicando técnicas de otimização para estimar os parâmetros da equação cinética. Na parte empírica, devido ao tipo geral de equação empírica proposta e pela quantidade de variáveis consideradas neste trabalho, há uma quantidade considerável de equações empíricas possíveis. Logo a definição das equações empíricas mais adequadas para representar o sistema se fez em duas etapas. A primeira etapa é a realização de uma estratégia para reduzir a quantidade de equações empíricas possíveis criando-se um conjunto reduzido de equações. A segunda etapa é a aplicação de um critério de escolha neste grupo reduzido para a definição das equações empíricas mais adequadas. O critério de escolha dos modelos mais adequados é pelo coeficiente de determinação de validação (R^2v).

Uma rotina de otimização foi implementada em pacote computacional comercial. É definido como função objetivo deste problema de otimização como o

somatório dos resíduos ao quadrado denominada como função desvio (fd) conforme Equação 60.

$$fd = \sum_{i=1}^n (K_{i,\text{medido}} - K_{i,\text{simulado}})^2 \quad (60)$$

Os recursos matemáticos utilizados neste trabalho foram: técnicas de aproximação por diferenças finitas da derivada de primeira ordem pela frente da derivada primeira ou método de Euler explícito, técnica de aproximação da derivada de primeira ordem por diferenças centrais e médias aritméticas simples. Os dois primeiros recursos são métodos numéricos para a solução de equações diferenciais ordinárias. De acordo com Pinto e Lage (2001), a aproximação da derivada de primeira ordem pela frente da derivada primeira e a técnica de derivada central podem ser expressas conforme Equações 61 e 62 respectivamente.

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (61)$$

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad (62)$$

6 OBTENÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS

As variáveis de processo utilizadas neste trabalho são: vazão de polpa (FP), dosagem de oxigênio (QO), pressão total do reator (P), vazão de soda cáustica (QS), vazão de licor branco oxidado (LBO), consistência (%) número Kappa de entrada (K_e), número Kappa de saída (K_s) e temperatura (T). Na Tabela 9 estão presentes as variáveis de processo e suas respectivas unidades e na Figura 18 está presente a indicação dos locais de medição dessas variáveis. Na Figura 18, FP indica o local de medição da vazão de polpa celulósica. QS indica o local de medição da vazão de solução de $NaOH$. LBO indica o local de medição da vazão de licor branco oxidado. K_e indica o local de medição do número Kappa de entrada. QO indica o local de medição da vazão de oxigênio. P_1 indica o local de medição da pressão do reator 1. P_2 indica o local de medição da pressão do reator 2. CO indica o local de medição da consistência da polpa. T indica o local de medição da temperatura da polpa e K_s indica o local de medição do número Kappa de saída.

Os dados relativos a cada uma destas variáveis foram obtidos de uma planta industrial de uma empresa de obtenção de celulose. Os dados são organizados em uma planilha de controle diário feito pelo próprio sistema de controle da indústria. A cada um minuto, com exceção dos números Kappa de entrada e saída, é realizado um registro automático do valor de cada uma das variáveis.

Tabela 11 – Variáveis medidas do sistema analisado.

Variável medida	Unidade
Vazão de polpa na entrada do tanque (FP)	m^3/h
Vazão mássica de oxigênio (QO)	ton/h
Pressão total (P)	Kgf/in^2
Vazão de soda cáustica (QS)	m^3/h
Vazão de licor branco oxidado (LBO)	m^3/h
Consistência (CO)	%
Kappa de entrada (K_e)	<i>Adimensional</i>
Kappa de saída (K_s)	<i>Adimensional</i>
Temperatura (T)	$^{\circ}C$

Fonte: o autor.

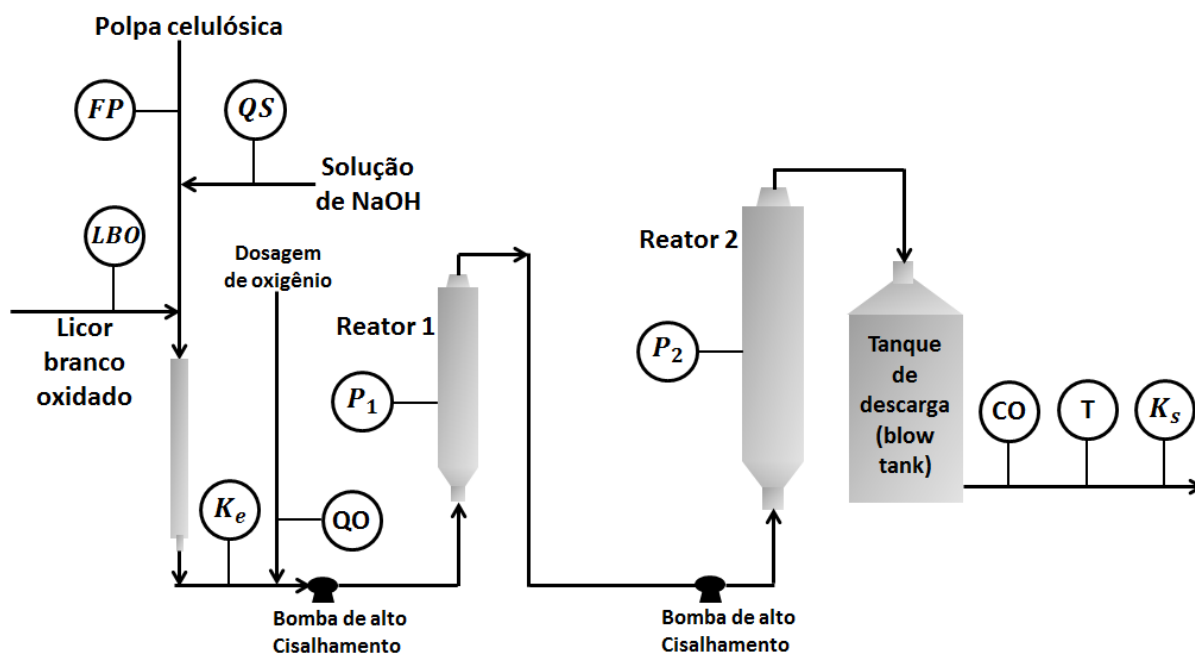


Figura 18. Locais de medição das 9 variáveis de processo consideradas neste trabalho.
Fonte: o autor.

O tempo total considerado para a coleta de dados utilizados na regressão para obtenção dos parâmetros do modelo foi de 32 dias (15/08 a 15/09), compreendendo 46080 dados de cada uma das variáveis da Tabela 9. Desta quantidade de medidas realizadas, o número Kappa de saída foi medido 1295 vezes, pois o número Kappa de entrada e saída foram medidos em média a cada 34,47 minutos.

Para validar o modelo foram utilizados 4021 dados, e, desta quantidade de número de pontos foram realizadas 115 medidas do número Kappa.

Talvez por uma questão de flutuação ou de ruído do instrumento de medição alguns dados fornecidos por esse registraram valores negativos quando a variável foi igual a zero. Esse fato ocorreu com a vazão de $NaOH$. Somente neste caso os valores negativos foram igualados a zero para não prejudicar a obtenção de parâmetros através da regressão não linear. Todos os outros dados foram utilizados na regressão da forma como comportaram no período analisado, pois a intenção é que o modelo seja versátil expressando uma situação real compreendendo as oscilações cotidianas dos valores das variáveis de um processo industrial.

6.1 A VAZÃO DE POLPA CELULÓSICA

Para o período analisado, o valor máximo de vazão volumétrica de polpa celulósica, a média e o desvio padrão foram respectivamente 920,89, 712,64 e 78,30 m^3/h . O gráfico da vazão de polpa do período analisado está na Figura 19. Nota-se através do mesmo que na maioria do tempo a vazão foi mantida entre 600 e 800 m^3/h .

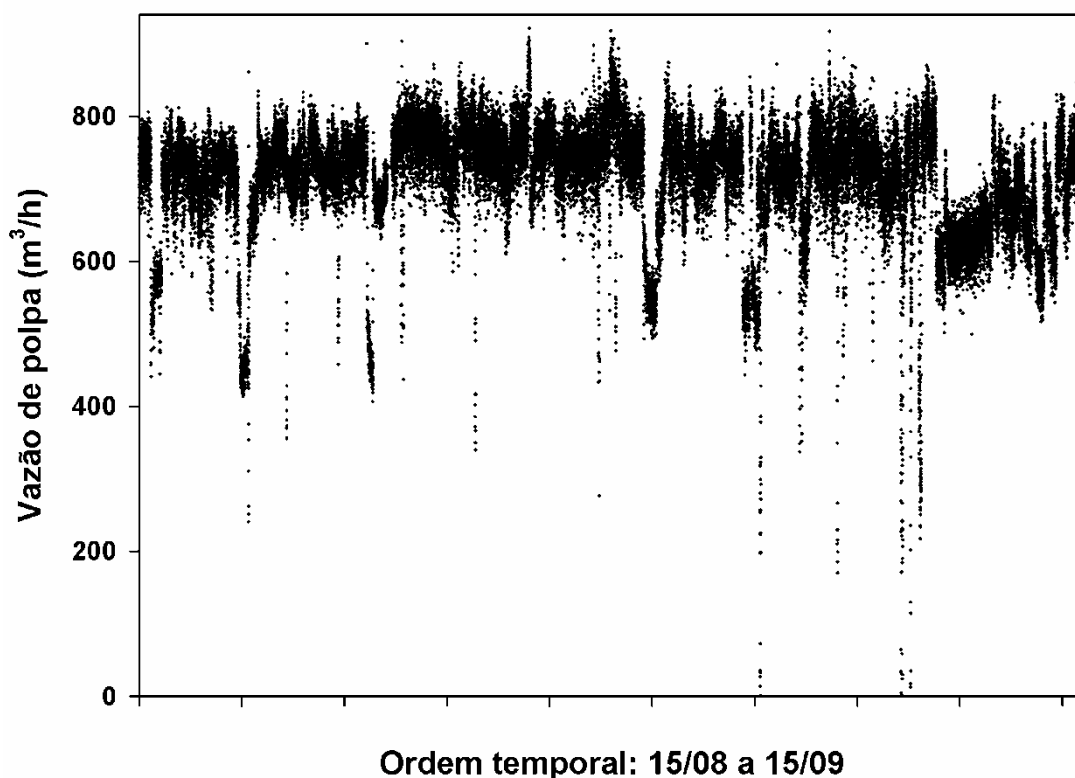


Figura 19. Medições de vazão de polpa celulósica. Fonte: o autor.

6.2 DOSAGEM DE OXIGÊNIO E PRESSÃO TOTAL DO REATOR

Os dados relativos à dosagem de oxigênio (QO) e a pressão total do reator (P) no período analisado estão grafados nas Figuras 20 e 21 respectivamente. O valor máximo, a média e o desvio padrão da dosagem de oxigênio foram 2,05, 1,38 e 0,1597 ton/h respectivamente. O valor máximo, a média e o desvio padrão da pressão total do reator no período analisado foram de 7,46, 6,45 e 0,3093 Kgf/in^2 respectivamente.

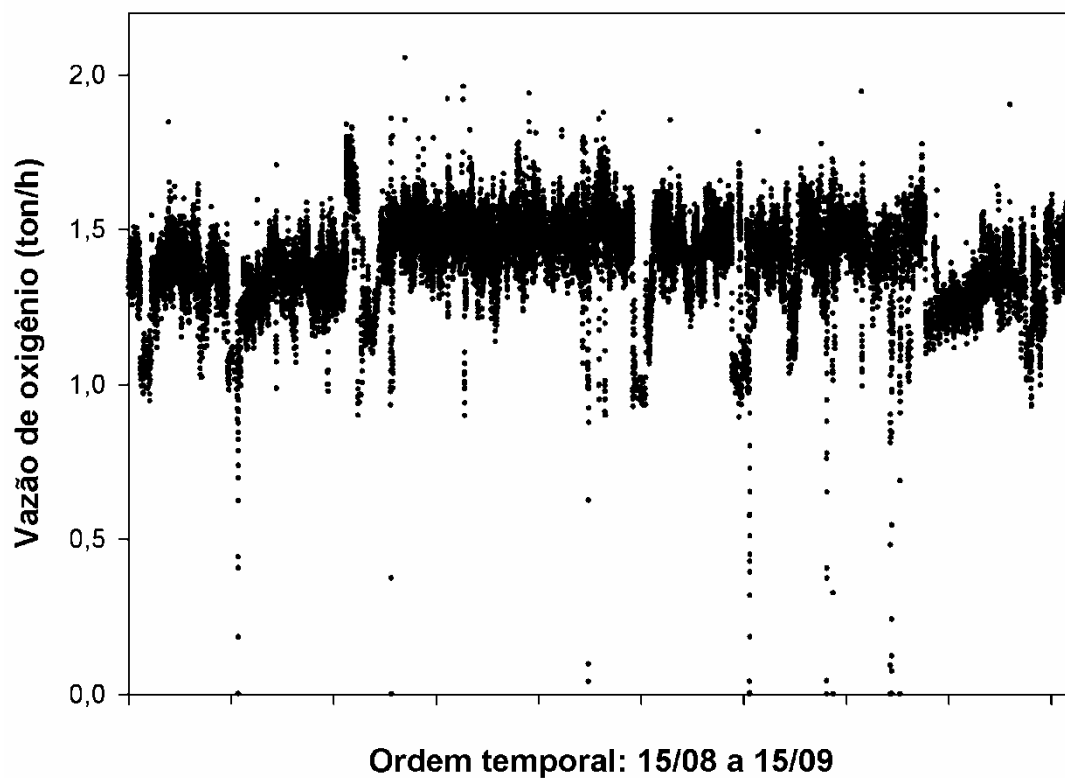


Figura 20. Medições da vazão de oxigênio. Fonte: o autor.

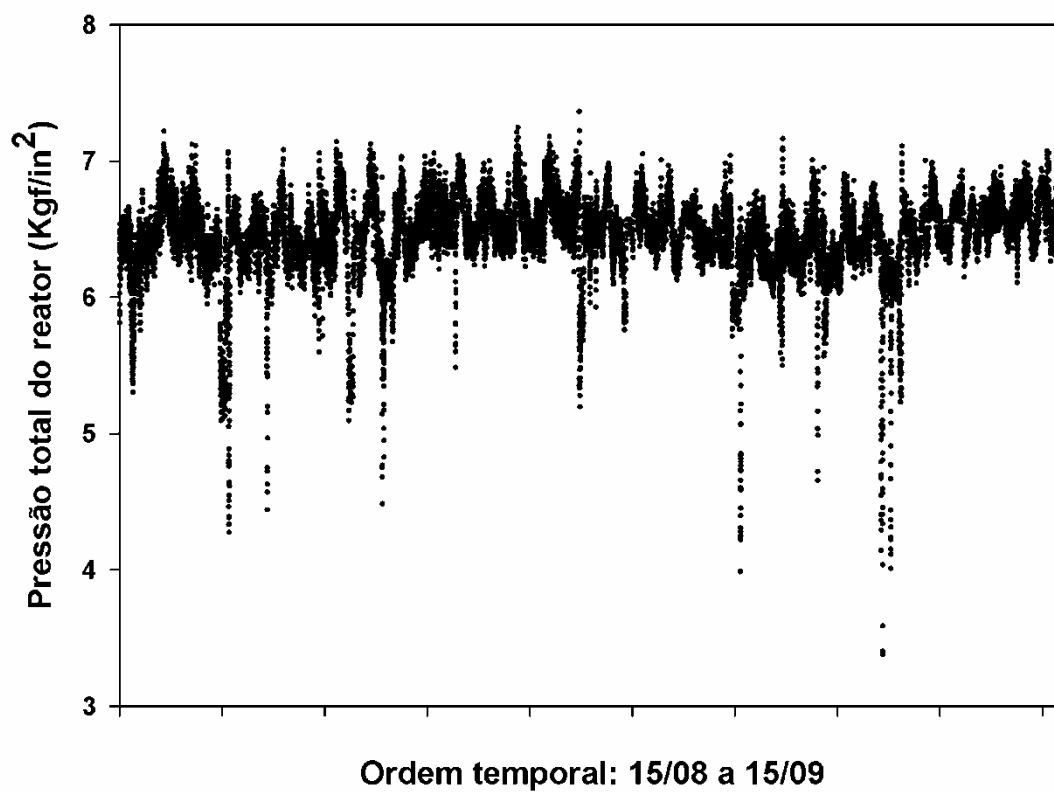


Figura 21. Medições da pressão total do reator. Fonte: o autor.

6.3 VAZÃO DE SOLUÇÃO DE $NaOH$ E LICOR BRANCO OXIDADO

Os dados relativos à vazão de solução de $NaOH$ no período considerado estão grafados na Figura 22. O valor máximo, a média e o desvio padrão da vazão de $NaOH$ no período analisado foi de 15,56, 2,60 e 3,88 m^3/h respectivamente. Ressalta-se que em determinados momentos o valor da vazão da solução de $NaOH$ é igual a zero.

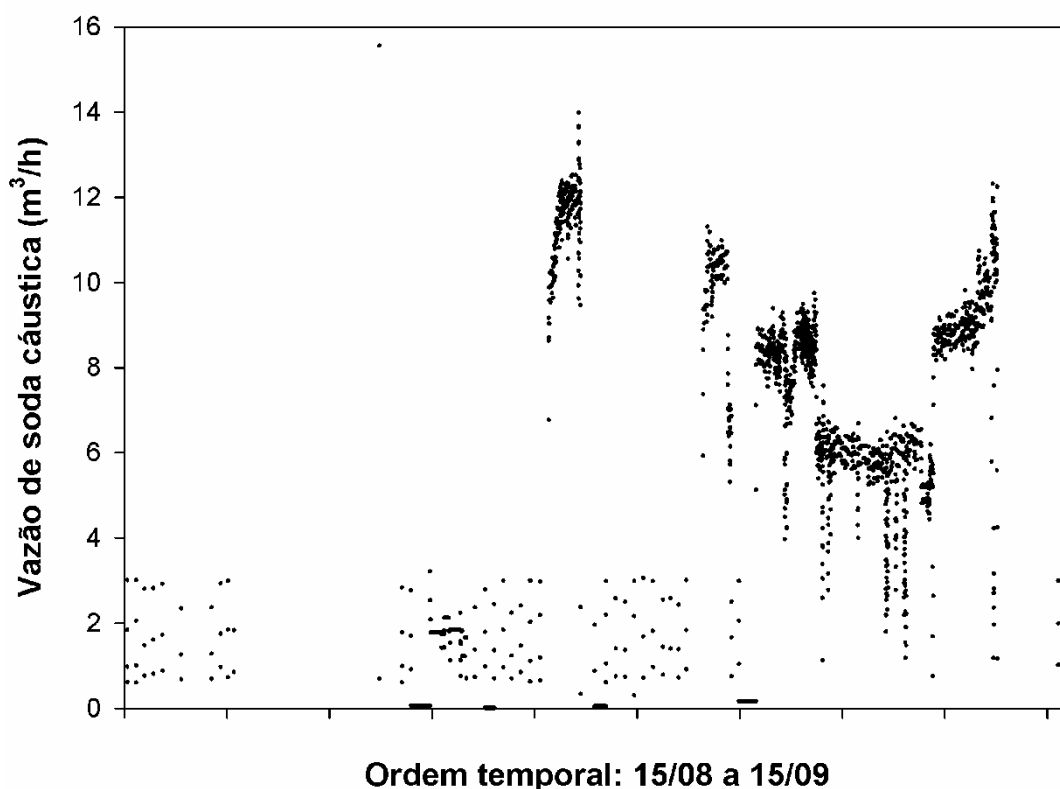


Figura 22. Medições de vazão de solução de $NaOH$. Fonte: o autor.

6.3.1 Licor branco oxidado

Segundo Suess (2010), em muitas indústrias, a fonte de álcali é o licor branco oxidado que é gerado pela oxidação do licor branco com oxigênio. De acordo com Mattio (2006), é possível substituir a soda cáustica pelo licor branco oxidado como opção economicamente favorável. Ressalta-se de que há custo na oxidação do licor branco, porém este custo é inferior ao $NaOH$ equivalente.

O licor branco poderia ser utilizado diretamente na deslignificação se não fosse pela forte característica redutora do sulfeto de sódio o que acabaria por competir pelo oxigênio juntamente com a lignina que é o principal alvo da oxidação. Logo, se faz

necessário oxidar previamente o licor branco. Quantum tech (apud SUESS, 2010, p. 38) apresenta na Tabela 10 a composição de um licor branco e deste mesmo licor branco oxidado.

Tabela 12 – Concentração dos compostos no licor branco e no licor branco oxidado (g/l).

	<i>NaOH</i>	<i>Na₂S</i>	<i>Na₂S₂O₃</i>	<i>Na₂SO₃</i>	<i>Na₂SO₄</i>
Licor branco	58,9	30,8	1,61	1,5	3,54
Licor branco oxidado	62,0	0	2,81	1,7	30,5

Fonte: adaptado de Suess (2010).

Outro ponto, de acordo com McDonough (1989), se somente hidróxido de sódio fosse utilizado como fonte de álcali na etapa de pré-branqueamento, a quantidade de sódio excederia o requerido no sistema de recirculação de licor. Por isso, geralmente é adicionado licor branco como fonte de $[OH^-]$. Por outro lado, se fosse utilizado somente licor branco como fonte de álcali, seria necessário um aumento de capacidade do evaporador, possível aumento da capacidade do sistema de lavagem e aumento de cerca de 7% na capacidade dos sistemas de caustificação.

O valor máximo, a média e o desvio padrão da vazão de licor branco oxidado foi de 28,24, 12,54 e 5,68 m³/h respectivamente. Nota-se através da análise dos gráficos das Figuras 22 e 23 que a frequência de utilização do licor branco oxidado é maior que a frequência de utilização da solução de *NaOH*. Nota-se também que em vários momentos a vazão de *NaOH* e licor branco oxidado alimentam o reator concomitantemente.

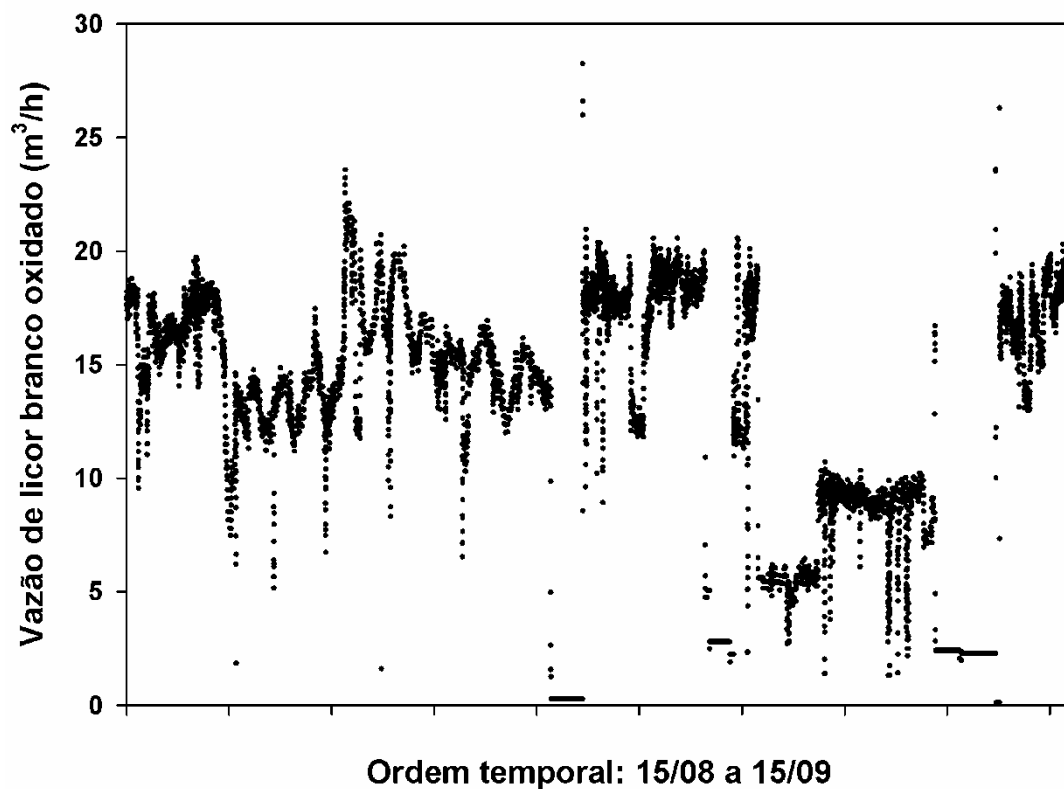


Figura 23. Medições de vazão de licor branco oxidado. Fonte: o autor.

6.4 CONSISTÊNCIA

Os valores de consistência no período analisado estão grafados na Figura 24. O valor máximo, a média e o desvio padrão da consistência para o período analisado foi de 13,5, 9,9 e 0,23%, respectivamente. A adição de água de processo no sistema diminui a consistência.

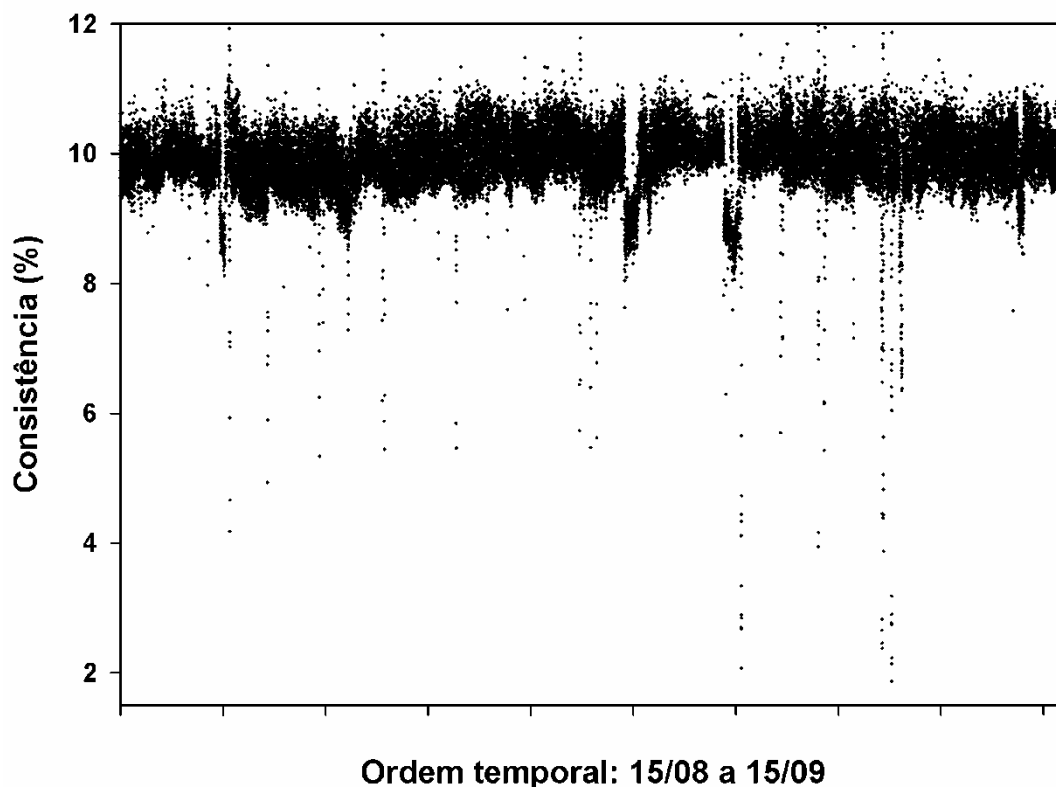


Figura 24. Medições da consistência da polpa. Fonte: o autor.

6.5 NÚMERO KAPPA DE ENTRADA E SAÍDA

Os valores de número Kappa de entrada e saída da unidade de deslignificação no período analisado estão apresentados nos gráficos das Figuras 25 e 26. O valor máximo, a média e o desvio padrão do número Kappa de entrada foi 18,49, 15,22 e 0,85 respectivamente. O valor máximo, a média e o desvio padrão do número Kappa de saída foi 13,66, 9,69 e 1,05 respectivamente. Embora visualmente o conjunto de números Kappa de entrada aparenta ter maior variabilidade, o conjunto de números Kappa de saída apresentou maior coeficiente de variação (CV), logo maior variabilidade.

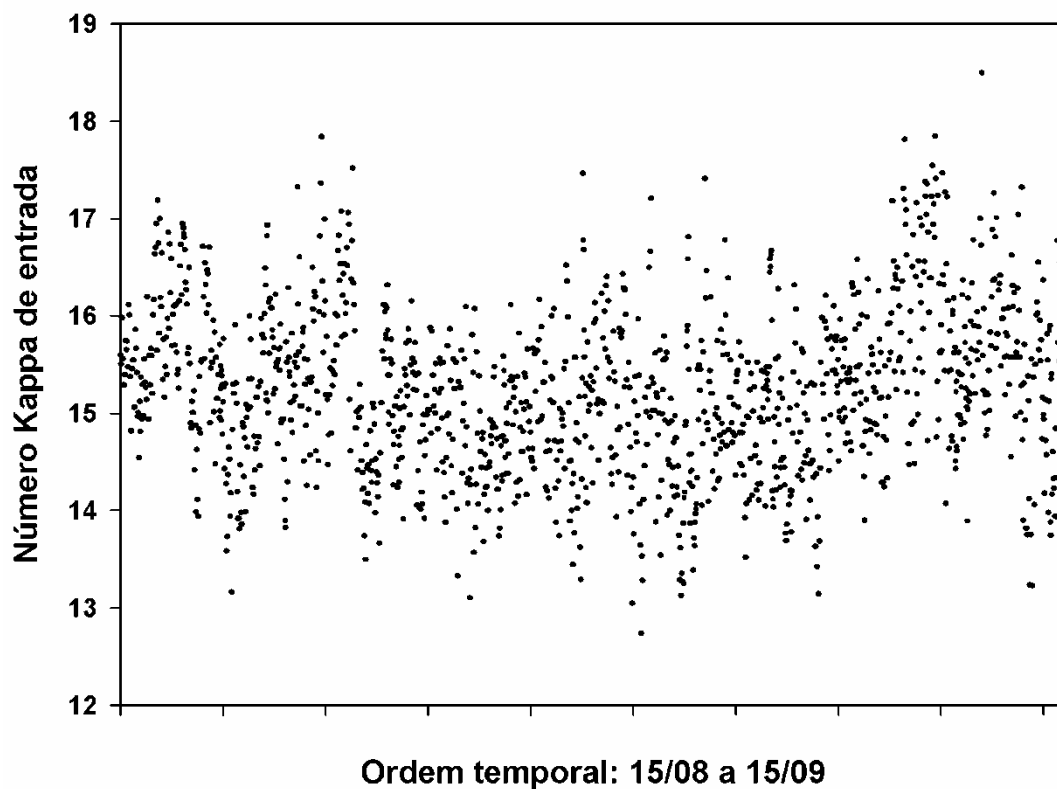


Figura 25. Medições do número Kappa de entrada. Fonte: o autor.

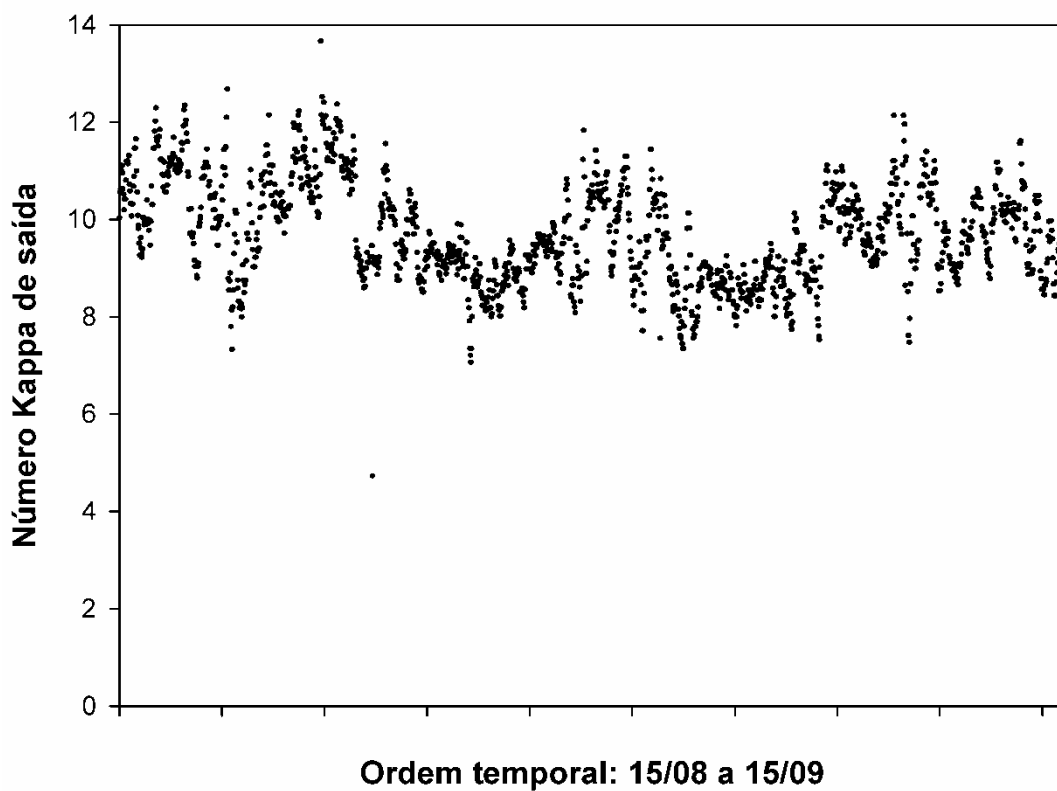


Figura 26. Medições do número Kappa de saída. Fonte: o autor.

7 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO

Os modelos propostos neste trabalho utilizam características de modelos fenomenológicos, através do balanço de massa dinâmico diferencial do número Kappa e também características de modelos empíricos, através da estimação de parâmetros da equação cinética utilizando-se de dados industriais. Os modelos propostos são considerados dinâmicos, contínuos, híbridos, determinísticos e multivariáveis do tipo *MISO (multiple input, single output)*. Como as propriedades e variáveis de estado são consideradas homogêneas através de todo o sistema, as variáveis espaciais são desconsideradas, ou seja, trata-se de um modelo a parâmetros concentrados. Na elaboração do modelo, também considera que o sistema possui massa específica não variável e volume constante. Não será considerada nenhuma influência externa na taxa de deslignificação, seja de equipamentos, de projeto ou de outros processos na unidade de deslignificação analisada.

Outra consideração importante neste trabalho é que embora o número Kappa seja definido pela norma ISO 302:2015, como sendo a medida da quantidade de solução padrão de permanganato de potássio consumida pela polpa celulósica, os resultados apresentados por Li (1999, apud, JI, 2007, p. 2681) evidenciaram que ele não representa corretamente a quantidade de lignina residual, pois os ácidos hexenurônicos e outras substâncias também consomem permanganato de potássio. No entanto, no presente trabalho, considera-se que o adimensional número Kappa representa corretamente e exatamente a quantidade de lignina residual

7.1 DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO FENOMENOLÓGICA

Como foi definido no capítulo 1.5 desse presente trabalho, o número Kappa é um parâmetro adimensional que está relacionado com a quantidade de lignina residual da polpa celulósica. Esta relação é diretamente linear e proporcional. Desta forma, o número Kappa representado por K , pode ser equacionado através de um balanço de massa sendo fundamentado pela lei da conservação aplicado ao volume de controle como indicado pela Figura 27 considerando apenas um CSTR.

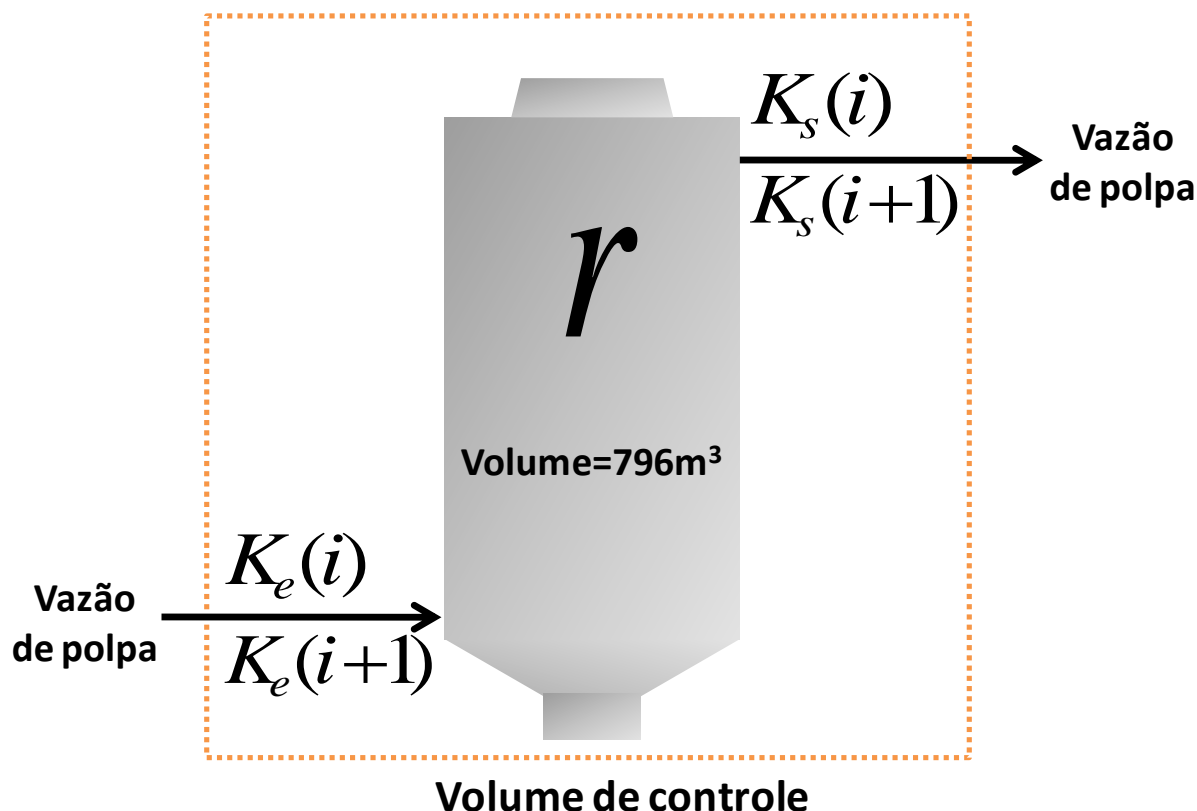


Figura 27. Volume de controle aplicado a um CSTR. Fonte: o autor.

Se considerarmos que K_e é o número Kappa de entrada, K_s é o número Kappa de saída e r é a taxa de consumo de Kappa por unidade de volume durante a reação de deslignificação, a equação de balanço material fundamental é da forma descrita pela Equação 63. Esta igualdade é uma equação diferencial ordinária.

$$\frac{dK}{dt} = \frac{FP}{V} (K_e - K_s) - r \quad (63)$$

Na qual dK/dt é a variação do número Kappa e sua unidade é s^{-1} . FP é a vazão de polpa em m^3/h e V é o volume do reator em m^3 . Logo o termo FP/V , tem unidade s^{-1} e r é a taxa de reação e sua unidade é s^{-1} . A taxa de reação expressa o quanto a lignina oxidou no meio reacional.

Baseando-se no método explícito de Euler, conforme Equação 61, a relação dK/dt pode ser aproximada por diferenças finitas conforme Equação 64.

Nas equações seguintes o índice $i + 1$ se refere ao tempo presente e o termo i se refere ao tempo anterior.

$$\frac{dK}{dt} \approx \frac{K_s(i+1) - K_s(i)}{\Delta t} \quad (64)$$

Os valores das vazões de polpa e dos Números Kappa de entrada e saída do reator foram aproximados pela média aritmética entre os valores do tempo i e no tempo $i + 1$, de acordo com as Equações 65, 66 e 67.

$$FP = \frac{FP(i) + FP(i+1)}{2} \quad (65)$$

$$K_e = \frac{K_e(i) + K_e(i+1)}{2} \quad (66)$$

$$K_s = \frac{K_s(i) + K_s(i+1)}{2} \quad (67)$$

Substituindo-se as Equações 64, 65, 66 e 67 na Equação 63, obtém-se a Equação 68.

$$\frac{K_s(i+1) - K_s(i)}{\Delta t} = \frac{\Delta FP}{2V} \left[\frac{K_e(i) + K_e(i+1)}{2} - \frac{K_s(i) + K_s(i+1)}{2} \right] - r \quad (68)$$

Manipulando-se a Equação 68 para se isolar o termo $K_s(i + 1)$, tem-se:

$$K_s(i+1) - K_s(i) = \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} [K_e(i) + K_e(i+1)] - \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} [K_s(i) + K_s(i+1)] - r \cdot \Delta t \quad (69)$$

$$K_s(i+1) + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} \cdot K_s(i+1) = K_s(i) + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} [K_e(i) + K_e(i+1) - K_s(i)] - r \cdot \Delta t \quad (70)$$

$$K_s(i+1) \cdot \left(1 + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V}\right) = K_s(i) + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} [K_e(i) + K_e(i+1) - K_s(i)] - r \cdot \Delta t \quad (71)$$

$$K_s(i+1) = K_{sim} = \frac{K_s(i) + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} [K_e(i) + K_e(i+1) - K_s(i)] - r \cdot \Delta t}{\left(1 + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V}\right)} \quad (72)$$

Na qual K_{sim} é o número Kappa simulado ou predito. A Equação 72 é a mesma para todos os modelos, pois o fundamento fenomenológico até este ponto do equacionamento é idêntico. No entanto, a taxa de deslignificação representada pelo termo r , que é a parte empírica do modelo, é que diferencia um modelo do outro, pois pode ser proposto equações empíricas diferentes para este termo de acordo com as necessidades e disponibilidades das variáveis industriais no momento.

7.1.1 Desenvolvimento fenomenológico para dois reatores CSTR

O desenvolvimento das equações fenomenológicas considerando dois reatores em série é o mesmo. No entanto, aplica-se a Equação 72 para cada um dos dois reatores separadamente, tendo-se o cuidado de observar que o número Kappa de saída no tempo i e $i + 1$ para o primeiro reator corresponde ao número Kappa de entrada no tempo i e $i + 1$ para o segundo reator, conforme Figura 28 e Equações 73 e 74.

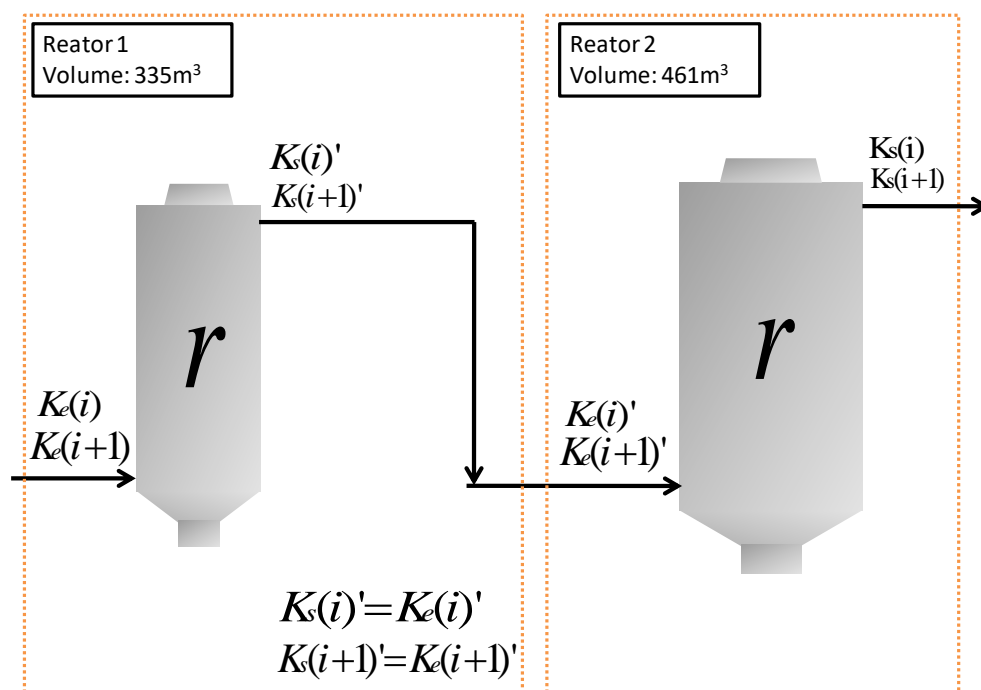


Figura 28. Balanço de massa aplicado aos volumes de controle de cada reator separadamente.
Fonte: o autor.

$$K_s(i+1)' = \frac{K_s(i)' + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} [K_e(i) + K_e(i+1) - K_s(i)'] - r \cdot \Delta t}{\left(1 + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V}\right)} \quad (73)$$

$$K_s(i+1) = K_{sim} = \frac{K_s(i) + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} [K_e(i)' + K_e(i+1)' - K_s(i)] - r \cdot \Delta t}{\left(1 + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V}\right)} \quad (74)$$

7.2 DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES EMPÍRICAS

Para propor um modelo que atenda um reator industrial, utilizar-se-á a estrutura da equação de Schön (1982) de acordo com a Equação 9, com o termo k sendo proposto por Sarkanen e Johanson (1976) de uma forma expandida. Embora Sarkanen e Johanson (1976) sugeriram que k incorporasse a dependência da temperatura, pressão parcial de oxigênio e da concentração de $NaOH$ conforme Equação 10, sugere-se uma equação mais geral para k que se adapta-se aos reatores industriais de deslignificação. Essa sugestão pode ser interpretada como sendo uma ampliação (*scale up*) do modelo representado pela Equação 4 ou 9. Logo, propõe-se equações empíricas nas quais a taxa de deslignificação está em função de variáveis industriais de processo. Essas variáveis de processo se relacionam com a taxa de deslignificação de acordo com a Equação 75.

$$-r_k \propto \text{variáveis de processo que se relacionam com a deslignificação} \quad (75)$$

O termo r é obtido de forma empírica através do tratamento de dados obtidos industrialmente, pois como foi afirmado acima o termo r é a parte empírica do modelo. Neste trabalho, faz-se a diferenciação entre variáveis de processo e variáveis operacionais. O termo r depende das variáveis de processo que influenciam na taxa de deslignificação, que são: vazão de polpa (FP), vazão de oxigênio (QO), pressão total do reator (P), vazão de solução de $NaOH$ (QS), vazão de licor branco (LBO), consistência (CO), número Kappa de entrada (K_e), número Kappa de saída (K_s) e temperatura (T), totalizando 9 variáveis de processo. Do conjunto das 9 variáveis de processo acima listadas, nomeia-se de variáveis operacionais 7 delas que são: QO , FP , QS , LBO , P , CO e T de acordo com a Equação 76.

$$-r_k = f(\text{variáveis operacionais, número Kappa}) \quad (76)$$

O modelo será construído de forma semelhante ao modelo de Schön (1982) que considere-se que a taxa de deslignificação é proporcional à variável lignina. Neste caso parte-se diretamente que a taxa de deslignificação é proporcional à variável número Kappa relacionado a um parâmetro conforme Equação 77.

$$-r_k \propto K^\alpha \quad (77)$$

A letra K refere-se à variável número Kappa. Retirando-se o símbolo de proporcionalidade, inserindo-se o termo de proporcionalidade representado por k e inserindo-se o sinal negativo do lado esquerdo, a Equação 77 torna-se a Equação 78.

$$-r_k = k \cdot K^\alpha \quad (78)$$

Nota-se que a estrutura da Equação 78 se assemelha com a Equação 9, porém há diferenças. O termo K , no caso do modelo expandido proposto industrial, representa duas variáveis: a variável número Kappa de entrada (K_e) e saída (K_s). O termo k se refere à contribuição das variáveis operacionais na taxa de deslignificação, de acordo com a Equação 78.

$$k = f(FP, QO, P, QS, LBO, CO, T) \quad (78)$$

Propõe-se que a vazão de polpa celulósica influencia a taxa de deslignificação de forma proporcional de acordo com a Equação 80. Espera-se um valor positivo para o parâmetro C , pois em termos gerais a taxa de deslignificação aumenta com o aumento da vazão. No entanto, a análise da influência da vazão de polpa celulósica no número Kappa de saída simulado ou medido deve ser mais elaborada, pois a variável vazão de polpa FP está presente nos termos $\frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V}$ e r da Equação 71 (modelo geral híbrido). O termo $\frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V}$ está concomitantemente presente no numerador e no denominador da Equação 71. Além desse fato, o aumento da vazão ocasiona diminuição do tempo de residência.

Influenciando a taxa de deslignificação de forma proporcional de acordo com a Equação 80, a taxa de deslignificação dentro do reator é zero quando a vazão de polpa celulósica for zero.

$$-r_k \propto FP^C \quad (80)$$

Propõe-se que a dosagem de oxigênio e a pressão total do reator influenciam a taxa de deslignificação da forma indicada nas Equações 81 e 82 respectivamente. Esperam-se valores positivos para os parâmetros B e F .

$$-r_k \propto QO^B \quad (81)$$

$$-r_k \propto P^F \quad (82)$$

O aumento da dosagem de oxigênio aumenta a pressão total, ou seja, há uma relação funcional entre as duas variáveis de forma que a alteração de uma altera a outra de acordo com a Equação 83. Embora uma esteja relacionada à outra, que talvez pudesse ser utilizado só uma no modelo, haverá casos em que as duas variáveis estarão presentes na mesma equação empírica.

$$P = f(QO) \quad (83)$$

A solução de $NaOH$ e o licor branco oxidado contribuem para o aumento do pH do meio. A vazão de solução de $NaOH$ e o de licor branco podem entrar juntas ou separadas. No modelo proposto é considerado a influência dessas variáveis de acordo com as Equações 84 e 85, ou seja, com termos exponenciais: $e^{D \cdot QS}$ e $e^{E \cdot LBO}$. Se fosse considerado da forma QS^D e LBO^D , a taxa de deslignificação seria zero quando QS e/ou LBO fosse zero, o que não é verdade. Da forma exponencial, quando QS e/ou LBO for zero os termos $e^{D \cdot QS}$ e $e^{E \cdot LBO}$ são iguais a 1, logo a taxa de deslignificação não resultaria em zero. A escolha do número neperiano foi opcional, poderia ser da forma: $2^{D \cdot QS}$ e $2^{E \cdot LBO}$ ou $\pi^{D \cdot QS}$ e $\pi^{E \cdot LBO}$. Esperam-se que os parâmetros D e E sejam positivos de forma que a taxa de deslignificação aumente com o aumento da quantidade de $NaOH$ no sistema.

$$-r_k \propto e^{D \cdot QS} \quad (84)$$

$$-r_k \propto e^{E \cdot LBO} \quad (85)$$

A consistência da polpa é medida como a porcentagem, em peso, de material fibroso seco. Ela está relacionada com a resistência à transferência de massa do oxigênio. Em outras palavras, os sólidos presentes na polpa dificultam a difusão do oxigênio no meio reacional para o interior das fibras para oxidar a lignina. Aumentando-se a consistência a deslignificação fica comprometida, logo, a consistência influencia a taxa de deslignificação.

Para desconsiderar os efeitos da resistência a transferência de massa do oxigênio, vários experimentos foram realizados em consistência ultra baixa (HSU e HSIEH, 1988). Porém na indústria opera-se em média consistência, logo esta variável assume papel relevante. Portanto, no ensejo de considerarmos os efeitos da transferência de massa do oxigênio no processo de deslignificação vamos inserir a porcentagem de sólidos no equacionamento da taxa ao invés de considerar os coeficientes volumétricos de acordo com a Equação 86.

$$-r_k \propto CO^G \quad (86)$$

No qual CO é a porcentagem de sólidos em porcentagem. Espera-se que após a regressão o parâmetro representado pela letra G na Equação 86 seja um número negativo, de modo que o aumento da consistência implica em uma diminuição da taxa de deslignificação.

Como o Kappa pode ser medido antes e depois, podem-se propor equações que tenha o número Kappa na entrada do reator, somente com o número Kappa na saída do reator ou um modelo que tenha o produto entre o número Kappa de entrada e saída. A Equação 87 utiliza somente o K_e , A Equação 88 utiliza somente o K_s , e a Equação 89 utiliza o produto entre o K_e e o K_s . O Kappa de saída não mais interfere na taxa de deslignificação, pois o elemento de massa já saiu da zona de reação do reator. No entanto pode-se considerá-lo no modelo, porém espera-se para o parâmetro J um número negativo. Para o parâmetro I , espera-se um número positivo e que após regressão para obtenção dos parâmetros ele seja o maior de todos, pois

de acordo com a literatura a variável que mais influencia a taxa de deslignificação é o número Kappa.

$$K^\alpha = K_e^I \quad (87)$$

$$K^\alpha = K_s^J \quad (88)$$

$$K^\alpha = K_e^I \cdot K_s^J \quad (89)$$

Propõe-se que a temperatura influencia a taxa de deslignificação de forma proporcional de acordo com a Equação 90. Espera-se um valor positivo para o parâmetro H , pois a taxa de deslignificação é aumentada com o aumento da temperatura.

$$-r_k \propto T^H \quad (90)$$

De fato, o modelo proposto pode ser interpretado como um modelo de potências. Neste, cada variável está multiplicando a outra e cada uma está relacionado a um parâmetro que será o expoente da mesma. Este parâmetro indica o grau de influência desta variável na taxa de deslignificação. Logo, retirando o sinal de proporcionalidade, a Equação 75 se torna a Equação 91.

$$-r_k = A \cdot \prod_{i=1}^n vp_i^{\omega_i} \quad (91)$$

No qual vp_i significa as variáveis de processo, ω_i os parâmetros de cada variável e n é o total de variáveis de processo disponíveis no momento. Desta forma, constrói uma equação mais geral para inserir outras variáveis industriais de processo que afetam a taxa de deslignificação. Logo, equações empíricas que possui em sua estrutura combinações das variáveis de processo são casos da Equação 91.

Logo, para a Equação 78 ou 91 podem ser propostas várias equações empíricas combinando as n variáveis de processo discutido acima. Não necessariamente o modelo deve contemplar todas as variáveis de processo. Para o caso deste estudo em específico em que n contempla o total de 9 variáveis de

processo, podem ser propostas equações para r de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 variáveis. Equação de zero variável significa que a taxa de deslignificação é um valor constante (1 parâmetro), ou seja, a taxa não é influenciada pelas variáveis de processos do sistema. Para equações de uma variável tem-se 9 equações empíricas possíveis, para equações de duas variáveis tem-se 36 equações empíricas possíveis, para equações de 3 variáveis tem-se 84 equações empíricas possíveis, para equações de 4 variáveis tem-se 126 equações empíricas possíveis, para equações de 5 variáveis tem-se 126 equações empíricas possíveis, para equações de 6 variáveis tem-se 84 equações empíricas possíveis, para equações de 7 variáveis tem-se 36 equações empíricas possíveis, para equações de 8 variáveis tem-se 9 equações empíricas possíveis e para a equação de 9 variáveis tem-se 1 equação empírica possível. Considerando que o total de equações empíricas possíveis é o somatório da combinação de n elementos tomados de p a p de acordo com as Equações 92 e 93, há um total de 512 equações empíricas possíveis considerando todas as 9 variáveis. A Tabela 11 apresenta exemplos de equações empíricas de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 variáveis.

$$\text{Quantidade de equações empíricas} = f(n) = \sum_{p=0}^n C_{n,p} = \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} = 2^n \quad (92)$$

$$C_{n,p} = \binom{n}{p} = \frac{n!}{p!(n-p)!} \quad (93)$$

Tabela 13 – Exemplos de equações empíricas considerando diferentes números de variáveis.

	Exemplos de equações empíricas	Possibilidades
0 variável	$-r_k = A$	$\binom{9}{0} = 1$
1 variável	$-r_k = A \cdot QO^B, -r_k = A \cdot P^F, -r_k = A \cdot FPC$	$\binom{9}{1} = 9$
2 variáveis	$-r_k = A \cdot CO^G \cdot P^F, -r_k = A \cdot T^H \cdot QO^B$	$\binom{9}{2} = 36$
3 variáveis	$-r_k = A \cdot FPC \cdot CO^G \cdot e^{D \cdot QS}, -r_k = A \cdot T^H \cdot FPC \cdot e^{D \cdot QS}$	$\binom{9}{3} = 84$
4 variáveis	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot CO^G \cdot e^{D \cdot QS} \cdot e^{E \cdot LBO}$	$\binom{9}{4} = 126$
5 variáveis	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot CO^G \cdot P^F \cdot FPC \cdot e^{D \cdot QS}$	$\binom{9}{5} = 126$
6 variáveis	$-r_k = A \cdot T^H \cdot QO^B \cdot CO^G \cdot P^F \cdot FPC \cdot K_e^I$	$\binom{9}{6} = 84$
7 variáveis	$-r_k = A \cdot T^H \cdot QO^B \cdot CO^G \cdot P^F \cdot FPC \cdot K_e^I \cdot K_s^J$	$\binom{9}{7} = 36$
8 variáveis	$-r_k = A \cdot T^H \cdot QO^B \cdot CO^G \cdot P^F \cdot FPC \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot K_e^I \cdot K_s^J$	$\binom{9}{8} = 9$
9 variáveis	$-r_k = A \cdot T^H \cdot QO^B \cdot CO^G \cdot P^F \cdot FPC \cdot e^{D \cdot QS} \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot K_e^I \cdot K_s^J$	$\binom{9}{9} = 1$
		$\sum_{p=0}^9 \binom{9}{p} = 512$

Fonte: o autor.

A Equação 94 é a forma mais simples, pois apresenta somente 1 parâmetro a se estimado. A Equação 95 é a forma mais complexa deste conjunto, pois apresentam 10 parâmetros a serem estimados. Ressalta-se que a unidade do parâmetro A varia de uma equação empírica para outra de acordo com as variáveis presentes nas mesmas.

$$-r_k = A \quad (94)$$

$$-r_k = A \cdot T^H \cdot e^{D \cdot QS} \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot QO^B \cdot P^F \cdot FPC \cdot CO^G \cdot K_e^I \cdot K_s^J \quad (95)$$

Como foi explicitado no capítulo 5, o objetivo deste trabalho não é estimar os parâmetros das 512 equações empíricas possíveis para determinar a equação empírica mais adequada para representar o sistema e sim apresentar uma metodologia ou estratégia de forma a reduzir a quantidade de equações empíricas desse conjunto para só então, através do R^2v , determinar as equações empíricas mais apropriadas. As equações empíricas com maior R^2v serão consideradas as mais adequadas.

A estratégia para reduzir a quantidade de equações empíricas possíveis é acrescentar uma variável à equação empírica de menor função desvio para desenvolver a equação empírica subsequente simultaneamente utilizando os parâmetros dessa equação de menor valor da função desvio como estimativa inicial para a equação empírica do modelo subsequente.

Assim sendo, calcula-se o mínimo da função desvio através de uma regressão para a equação empírica mais simples (Equação 94) o qual possui zero variável e somente um parâmetro. Este parâmetro encontrado servirá como estimativa inicial no programa de otimização para a obtenção dos parâmetros das equações do grupo de 9 equações empíricas possíveis de uma variável e dois parâmetros. Deste grupo, os parâmetros da equação empírica que apresentar menor valor da função desvio servirão como estimativa inicial no programa de otimização (minimização da função desvio através da regressão múltipla não linear) para desenvolver as equações empíricas de duas variáveis e três parâmetros. Faça-se este procedimento até obter a equação empírica com quantidade máxima de variáveis e parâmetros conforme indicado na Figura 29. Pelo fato da estimativa inicial de uma determinada equação empírica ser baseada na equação empírica anterior a ele, sua função desvio proverá valor menor ou no mínimo igual. Logo, com esse procedimento reduziu-se a quantidade de equações empíricas analisadas de 512 para 46. Portanto calcula-se apenas os parâmetros desse grupo reduzido de equações empíricas.

A aplicação do critério de escolha baseado no R^2v para a determinação dos modelos mais adequados se fará no próximo capítulo.

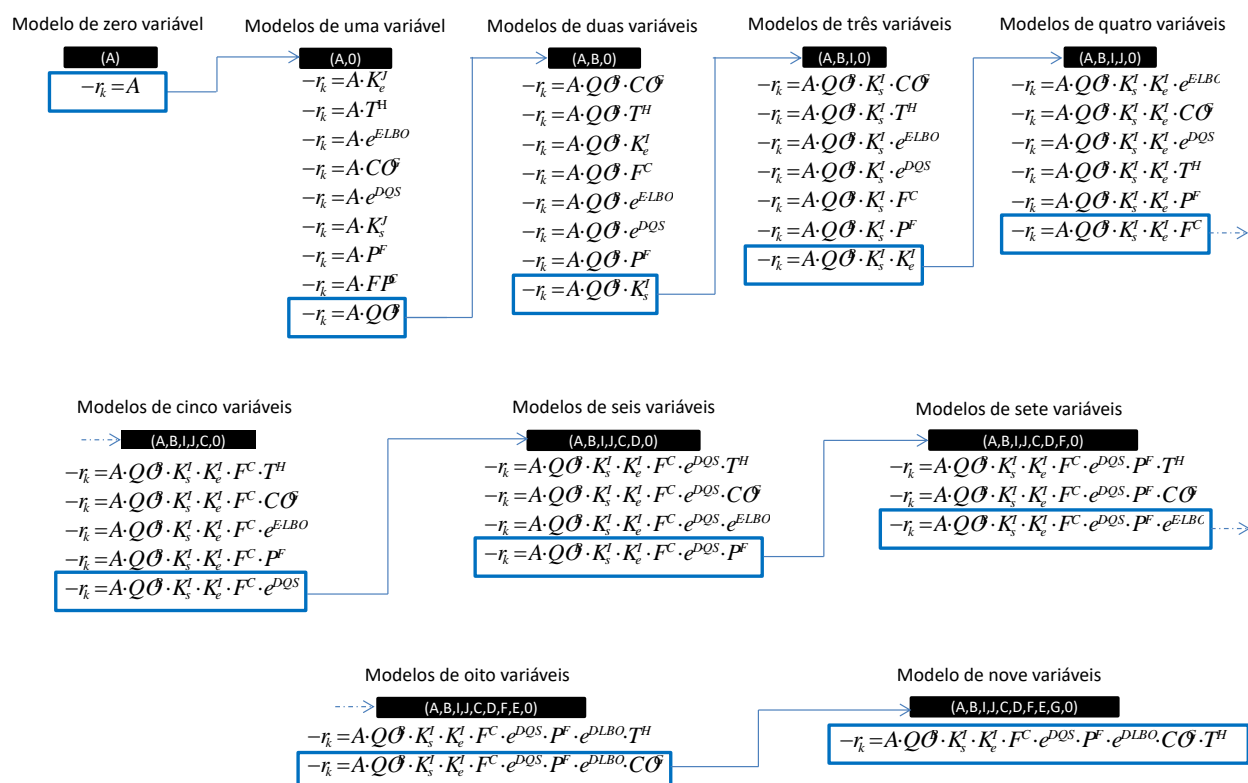


Figura 29. Partindo da equação empírica mais simples de zero variável para a equação empírica de 9 variáveis utilizando os parâmetros de uma equação empírica como estimativa inicial para estimar os parâmetros das equações empíricas subsequentes. A caixa azul indica a equação que possui a menor função desvio do grupo. Fonte: o autor.

O valor da função desvio para cada equação empírica da Figura 29 está na Tabela 12 que mostra da Equação 96 à Equação 141. Nota-se a decrescência da função desvio para cada grupo de modelo.

Tabela 14 – Equações empíricas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 variáveis.

Equação	Grupo de equação de 0 variável e 1 parâmetro	Função desvio
96	$-r_k = A$	300,50
Grupo de equações de 1 variável e 2 parâmetros		
97	$-r_k = A \cdot K_e^I$	300,49
98	$-r_k = A \cdot T^H$	300,03
99	$-r_k = A \cdot e^{E-LBO}$	299,81
100	$-r_k = A \cdot CO^G$	299,12
101	$-r_k = A \cdot e^{D-QS}$	288,37
102	$-r_k = A \cdot K_s^J$	282,31
103	$-r_k = A \cdot P^F$	270,43
104	$-r_k = A \cdot FP^C$	236,14
105	$-r_k = A \cdot QO^B$	233,80
Grupo de equações de 2 variáveis e 3 parâmetros		
106	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot CO^G$	233,56
107	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot T^H$	233,43
108	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_e^I$	232,10
109	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot F^C$	229,77

Tabela 15 – Equações empíricas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 variáveis. Continuação.

110	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot e^{E \cdot LBO}$	228,73
111	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot e^{D \cdot QS}$	227,15
112	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot P^F$	226,97
113	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j$	198,60
Grupo de equações de 3 variáveis e 4 parâmetros		
114	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot CO^G$	198,60
115	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot T^H$	197,29
116	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot e^{E \cdot LBO}$	196,81
117	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot e^{D \cdot QS}$	196,37
118	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot F^C$	196,18
119	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot P^F$	195,19
120	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l$	185,43
Grupo de equações de 4 variáveis e 5 parâmetros		
121	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot e^{E \cdot LBO}$	185,14
122	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot CO^G$	185,09
123	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot e^{D \cdot QS}$	184,79
124	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot T^H$	184,47
125	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot P^F$	181,52
126	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C$	174,76
Grupo de equações de 5 variáveis e 6 parâmetros		
127	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot T^H$	173,73
128	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot CO^G$	173,36
129	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{E \cdot LBO}$	172,38
130	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot P^F$	171,85
131	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS}$	171,76
Grupo de equações de 6 variáveis e 7 parâmetros		
132	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot T^H$	171,72
133	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot CO^G$	171,55
134	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot e^{E \cdot LBO}$	171,45
135	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot P^F$	169,67
Grupo de equações de 7 variáveis e 8 parâmetros		
136	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot P^F \cdot T^H$	169,67
137	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot P^F \cdot CO^G$	169,53
138	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot P^F \cdot e^{E \cdot LBO}$	169,35
Grupo de equações de 8 variáveis e 9 parâmetros		
139	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot P^F \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot T^H$	169,34
140	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot P^F \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot CO^G$	169,20
Grupo de equações de 9 variáveis e 10 parâmetros		
141	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot K_s^j \cdot K_e^l \cdot F^C \cdot e^{D \cdot QS} \cdot P^F \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot CO^G \cdot T^H$	169,12

Fonte: o autor.

A redução da quantidade de equações empíricas possíveis de 512 para 46 foi de 91,01%. A Figura 30 fornece uma indicação visual da quantidade de redução.

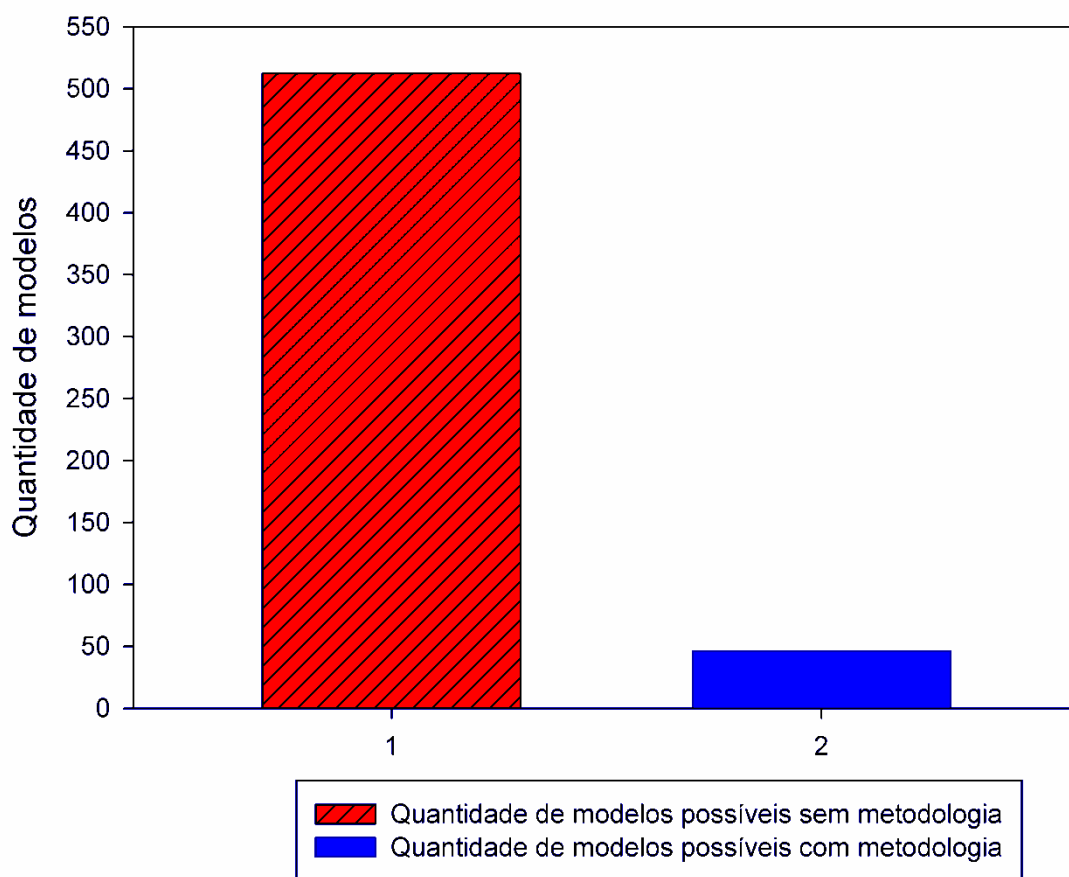


Figura 30. Quantidade de equações empíricas possíveis sem e com metodologia de redução.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O modelo que não considera a influência de nenhuma variável na taxa de deslignificação possui um parâmetro e é o mais simples de todos os modelos. Ele considera que a taxa de deslignificação é constante em função do tempo. Sua função desvio é de 300,50.

O aumento gradual de variáveis nas equações empíricas, conforme metodologia explicada acima acarretou uma diminuição da função desvio de acordo com o gráfico da Figura 31. Nesse gráfico foi apresentado o valor da menor função desvio de cada grupo de equações empíricas em função da quantidade de variáveis destas equações definido como quantidade de variáveis das equações empíricas (qv). A diminuição também é notada através da análise da Tabela 12. Assim sendo, equações empíricas com quantidade menor de variáveis possuem função desvio maiores que modelos de maior número de variável e assim por diante. Dessa forma a equação empírica com maior quantidade de variáveis possui a menor função desvio. Comparando-se o valor da função desvio do modelo mais simples com o valor da função desvio do modelo de 9 variáveis houve uma diminuição de 43,72%.

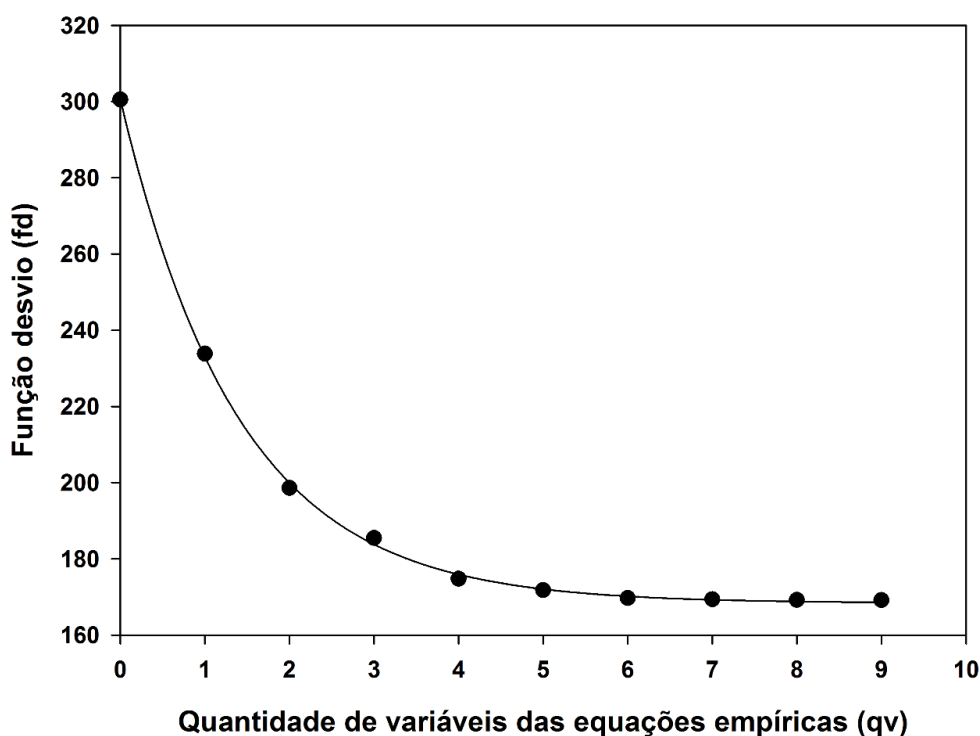


Figura 31. Função desvio em função da quantidade de variáveis das equações empíricas.
Fonte: o autor.

No entanto, através da análise do gráfico da Figura 31, nota-se que apesar da diminuição da função desvio com a inserção de variáveis nas equações empíricas, essa diminuição é cada vez menor. A maior diminuição da função desvio entre os grupos de equações empíricas ocorre da equação empírica mais simples para a equação empírica de uma variável que é de 22,2%. Até a equação empírica de seis variáveis a diminuição é considerável, porém as diferenças entre as funções desvios dos modelos de 7, 8 e 9 variáveis não são relevantes. As diferenças das funções desvios da equação empírica de 6 para a equação empírica de 7, da equação empírica de 7 para a equação empírica de 8, da equação empírica de 8 para a equação empírica de 9 variáveis são respectivamente, 0,19, 0,08 e 0,04%.

Realizando uma regressão exponencial decrescente nos pontos do gráfico da Figura 31, encontra-se a Equação 142.

$$fd(qv) = 168,37 + 132,31 \cdot e^{-0,71 \cdot qv} \quad (142)$$

Onde fd é a função desvio e qv é a quantidade de variáveis das equações empíricas. O limite desta função quando qv tende a uma quantidade infinita de variáveis é igual a 168,37, de acordo com a Equação 143. A diferença relativa entre esse valor com o valor da menor função desvio obtida com 9 variáveis é de cerca de 0,44%.

$$\lim_{qv \rightarrow \infty} fd = 168,37 \quad (143)$$

Esta análise provavelmente é um indicativo de que do modo como foi construído o problema e com os dados industriais disponíveis, o ganho por alcançar funções desvios menores pela inserção de novas variáveis pode não ser compensador pelo aumento do custo computacional quando se aumenta a quantidade de variáveis no modelo.

O coeficiente de determinação de regressão (R^2 de regressão ou R^2r) também foi grafado em função da quantidade de variáveis das equações empíricas conforme gráfico da Figura 32. O R^2r é calculado conforme Equação 144.

$$R^2r = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{1295} (K_{i,simulado} - K_{i,medido})^2}{\sum_{i=1}^{1295} (K_{i,medido} - \bar{K})^2} \quad (144)$$

O R^2 de regressão segue o comportamento inverso ao da função desvio. A inserção de variáveis acarreta aumento no coeficiente de determinação de regressão conforme evidenciado pelo gráfico da Figura 32. De fato, de acordo com Montgomery, se adicionarmos gradualmente variáveis ao modelo, o R^2r sempre aumentará, porém não significa que o modelo obtido seja melhor que o anterior. Excluindo-se o fato que a média quadrada dos erros do modelo que adicionou-se um variável é maior que do que a média quadrada dos erros do modelos anterior, a cada inserção de uma variável nas equações empíricas, o modelo se adéqua mais aos dados reais, pois o número Kappa simulado fornecido por ele resulta em um valor cada vez mais próximo aos dados medidos. Isto ocasiona consequentemente uma diminuição da função desvio conforme gráfico da Figura 31 e um aumento do R^2 de regressão conforme gráfico da Figura 32.

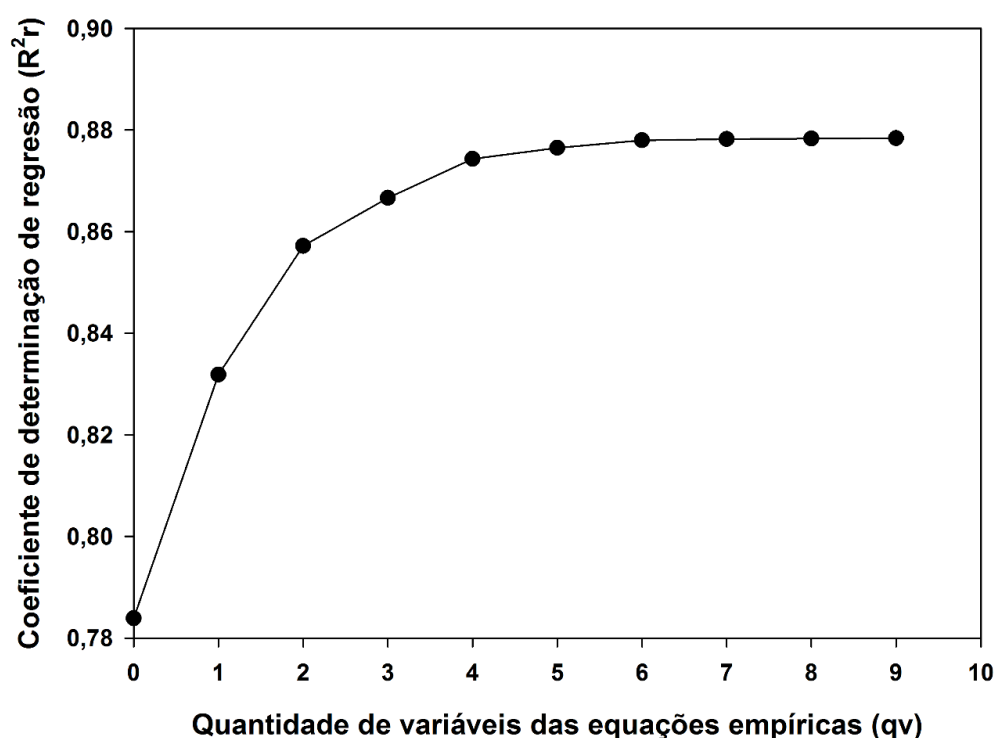


Figura 32. Coeficiente de determinação da regressão do modelo em função da quantidade de variáveis das equações empíricas. Fonte: o autor.

O modelo para a taxa de deslignificação com menor função desvio e consequentemente maior coeficiente de determinação de regressão é o modelo

expresso pela Equação 145 que possui o maior número de variáveis considerados neste trabalho e maior número de parâmetros. Este modelo apresenta 9 variáveis e 10 parâmetros. Os valores de seus parâmetros estão presentes na Tabela 13.

Tabela 16 – Equação empírica de 9 variáveis e 10 parâmetros. Menor função desvio e maior coeficiente de determinação de regressão.

Equação	Modelo	Parâmetros	R^2r
145	$-r_k = A \cdot T^H \cdot e^{D \cdot QS} \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot QO^B \cdot P^F \cdot FP^C \cdot CO^G \cdot K_e^I \cdot K_s^J$	$A = 0,0020$ $B = 0,0825$ $C = 0,8310$ $D = 0,0082$ $E = 0,0034$ $F = 0,3894$ $G = -0,277$ $H = 0,1551$ $I = 1,4196$ $J = -1,1012$	0,8783

Fonte: o autor.

Se compararmos a equação empírica de nove variáveis com a equação empírica expresso pela Equação 10, nota-se que o termo $A \cdot T^H$ compara-se ao termo $A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, o termo $e^{D \cdot QS} \cdot e^{E \cdot LBO}$ compara-se ao termo $[OH^-]^y$, o termo $QO^B \cdot P^F$ compara-se ao termo $[P_{O_2}]^\beta$, o termo $K_e^I \cdot K_s^J$ compara-se ao termo K^α , o termo FP^C incorpora os efeitos relacionados ao tipo de reator que é contínuo e o tempo de residência do mesmo e o termo CO^G incorpora os efeitos relacionados à transferência de massa.

Os sinais de todos os parâmetros encontrados estão conforme esperado. Para as variáveis QO , FP , QS , T , LBO , P e K_e os parâmetros são positivos, indicando que o aumento dessas variáveis acarreta um aumento na taxa de deslignificação. Foi encontrado um valor negativo para o parâmetro G que está relacionado com a consistência da polpa, de modo que o aumento da consistência aumenta a resistência à transferência de massa, logo diminui a taxa de deslignificação. Também foi encontrado um valor negativo para o parâmetro J que está relacionado com a variável Kappa de saída, de modo que o aumento do Kappa de saída indica que a taxa de deslignificação dentro do reator sofreu uma queda.

O gráfico do valor predito em função do valor medido do número Kappa pelo modelo de 9 variáveis e 10 parâmetros para os dados de regressão estão presentes na Figura 33.

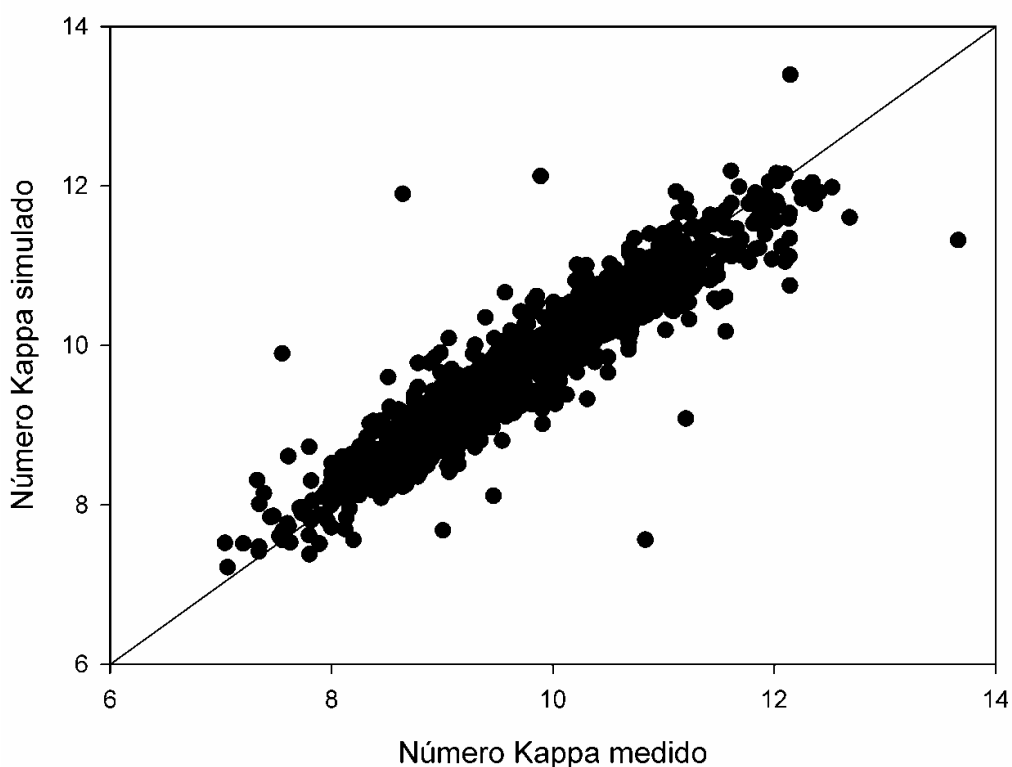


Figura 33. Valor predito ou simulado do número Kappa pelo modelo de 9 variáveis em função do valor medido do número Kappa para os dados de regressão. Fonte: o autor.

8.1 VALIDAÇÃO DO MODELO

Como mencionado no capítulo 5 dessa dissertação, para validar o modelo foram utilizados 4021 dados, e, desta quantidade de número de dados foram realizadas 115 medidas do número Kappa. O coeficiente de determinação de validação (R^2 de validação ou R^2v) é calculado conforme Equação 146. O R^2v também foi grafado em função da quantidade de variáveis das equações empíricas conforme gráfico da Figura 34.

$$R^2v = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{115} (K_{i,simulado} - K_{i,medido})^2}{\sum_{i=1}^{115} (K_{i,medido} - \bar{K})^2} \quad (146)$$

A inserção de variáveis no modelo cinético também contribui para o aumento do R^2 de validação, porém quando o modelo atinge o total de 5 variáveis, o R^2 de validação atinge um máximo que é de 0,8610. A partir de cinco variáveis, a inserção de mais variáveis na equação empírica acarreta decréscimo no R^2 de validação,

comprometendo a capacidade de predição do modelo matemático como é mostrado na Figura 34.

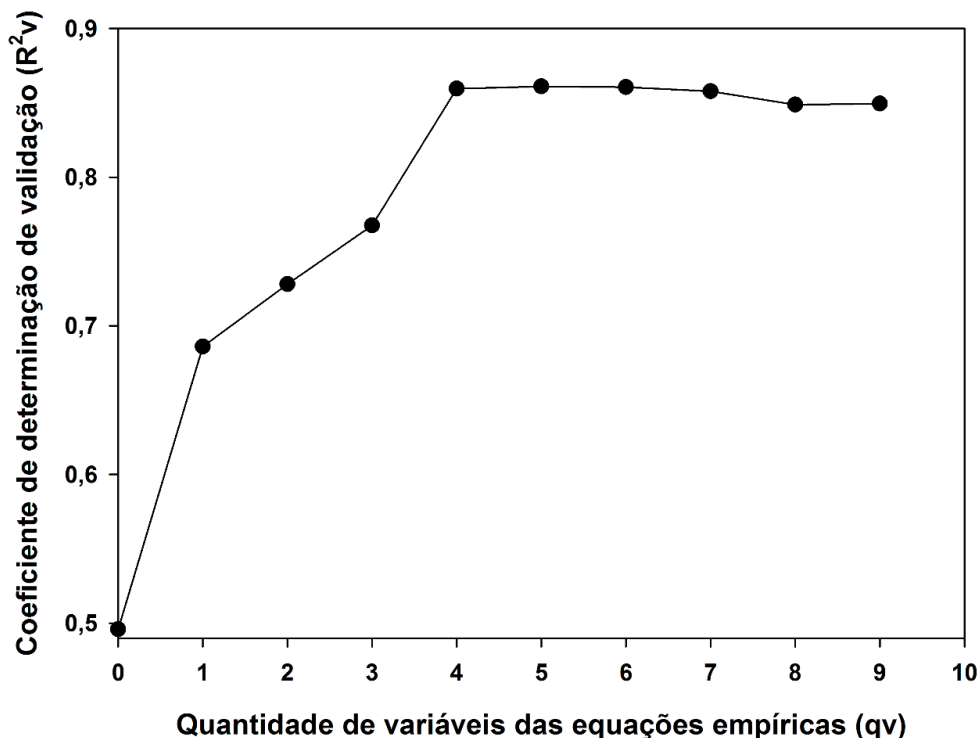


Figura 34. Coeficiente de determinação de validação (R^2v) em função da quantidade de variáveis das equações empíricas (qv). Fonte: o autor.

O modelo mais adequado é aquele que possui melhor capacidade de predição cujo critério é pelo valor do coeficiente de determinação de validação (R^2v). Desta forma, um determinado modelo que possuir maior R^2v é o modelo mais adequado, pois pode melhor antever as variações do processo.

Dentre os modelos apresentados neste trabalho, o modelo com maior R^2v é o modelo cuja equação empírica é expresso pela Equação 148 que possui 5 variáveis e 6 parâmetros. O R^2v é igual a 0,8610. No entanto, de acordo com a Figura 34, os valores dos R^2v das equações empíricas com 4, 5, 6 e 7 variáveis são próximos uns dos outros. Logo, o modelo de 4 variáveis, expresso pela Equação 147 da Tabela 14, pode ser utilizado sem perda significativa na acurácia na predição do número Kappa com a vantagem da diminuição do custo computacional.

Tabela 17 – Equação empírica com 4 (Equação 147) e 5 variáveis (Equação 148).

Equação	Modelo	Parâmetros	R^2v
147	$-r_k = A \cdot QO^B \cdot FPC^C \cdot K_e^I \cdot K_s^J$	$A = 0,0047$ $B = 0,1253$ $C = 0,8642$ $I = 1,3585$ $J = -1,0753$	0,8594
148	$-r_k = A \cdot e^{D \cdot QS} \cdot QO^B \cdot FPC^C \cdot K_e^I \cdot K_s^J$	$A = 0,0064$ $B = 0,1625$ $C = 0,8030$ $D = 0,0036$ $I = 1,4050$ $J = -1,1155$	0,8610

Fonte: o autor.

A validação do modelo de 9 variáveis e do modelo de 5 variáveis estão representados nos gráficos das Figuras 35 e 37 respectivamente. Também é apresentado no gráfico da Figura 36, o valor predito em função do valor medido para os dados de regressão para o modelo de 5 variáveis.

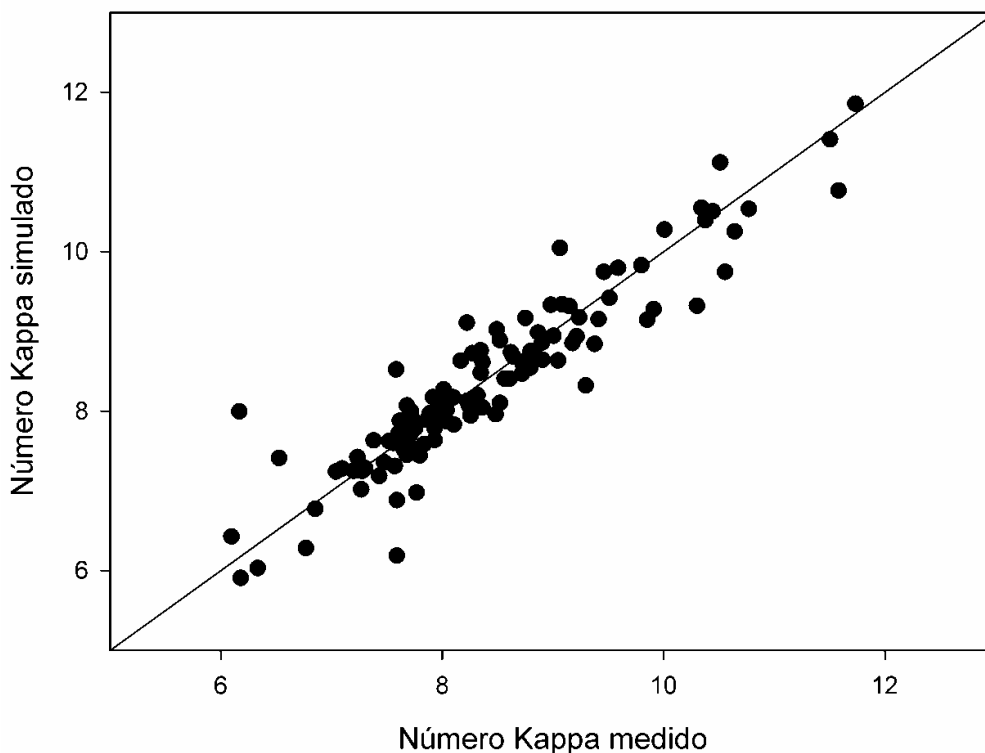


Figura 35. Valor predito ou simulado do número Kappa pelo modelo cuja equação cinética empírica possui 9 variáveis em função do número Kappa medido para os dados de validação. Fonte: o autor.

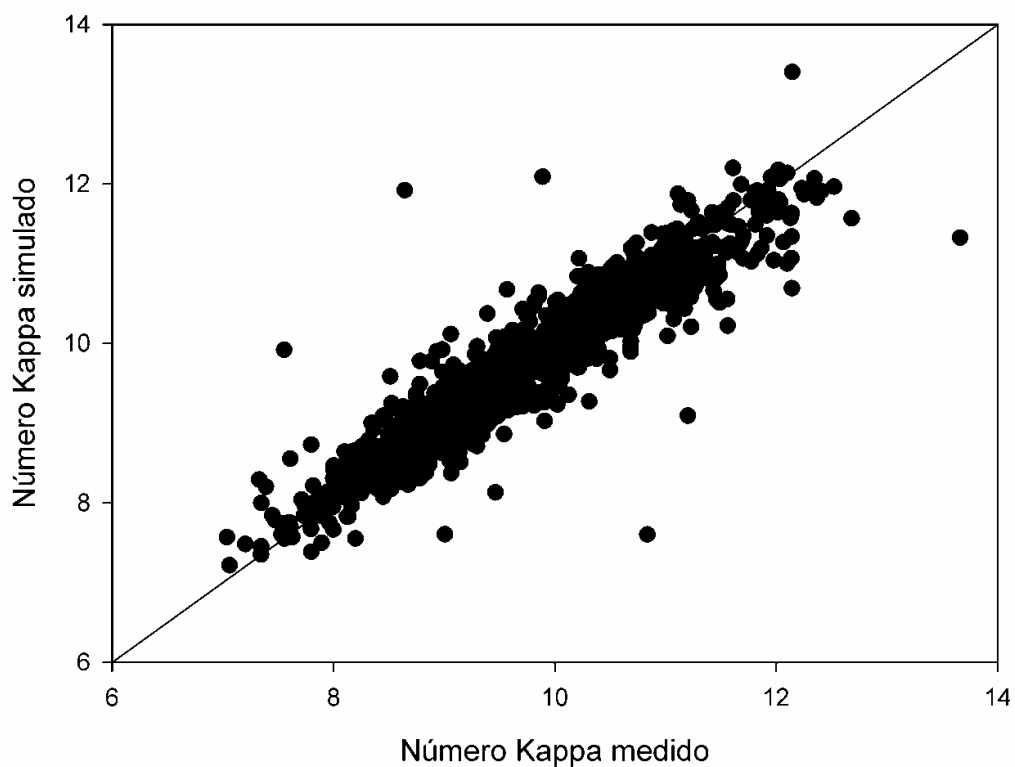


Figura 36. Valor predito ou simulado do número Kappa pelo modelo de 5 variáveis para os dados de regressão em função do número Kappa medido. Fonte: o autor.

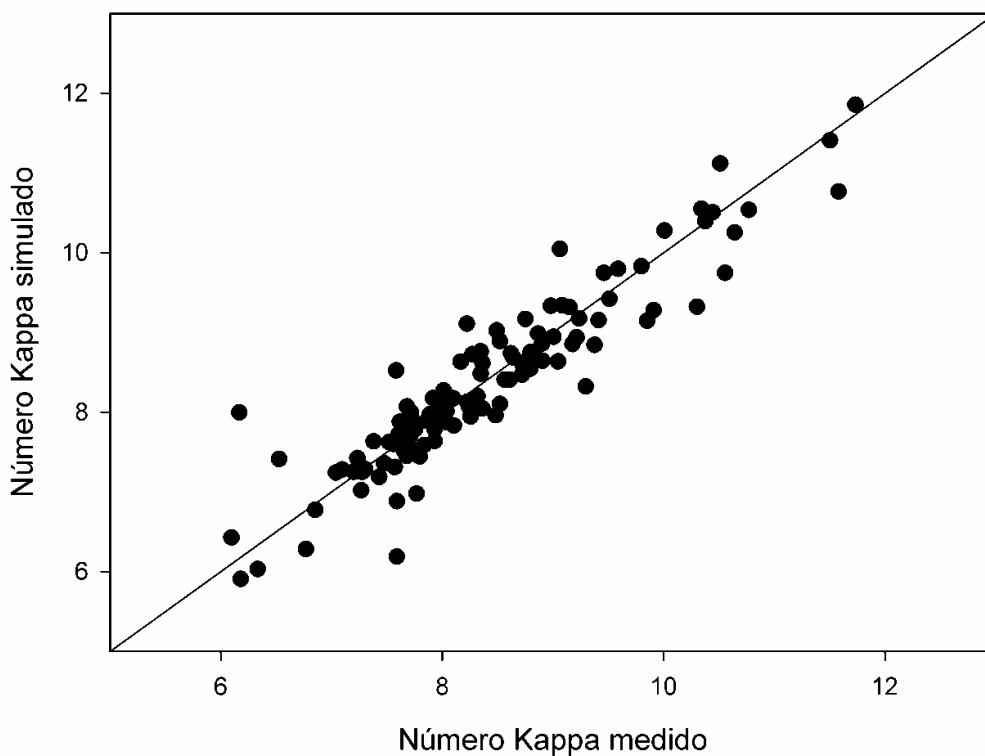


Figura 37. Valor predito ou simulado do número Kappa pelo modelo cuja a equação empírica possui 5 variáveis em função do número Kappa medido para os dados de validação. Fonte: o autor.

Para verificar se as observações a respeito da função desvio e do coeficiente de validação se mantenham, foi feita uma confirmação de suas tendências pela inserção de mais uma variável de processo (décima variável) na equação empírica conforme Equação 149. Essa variável é a vazão de vapor e o parâmetro relativo a esta variável é a letra *M*. O valor encontrado da função desvio e do coeficiente de validação está na tabela 15.

Tabela 18 – Confirmação de tendência da função desvio e do coeficiente de determinação de regressão pela inserção de mais uma variável no modelo.

Equação	Modelo	<i>fd</i>	<i>R²_r</i>
149	$-r_k = A \cdot T^H \cdot QV^M \cdot e^{D \cdot QS} \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot QO^B \cdot PF \cdot FPC \cdot CO^G \cdot K_e^l \cdot K_s^j$	169,04	0,8461

Fonte: o autor.

As mesmas tendências foram observadas. A inserção de mais uma variável acarretou uma pequena queda da função desvio e, no coeficiente de validação não ocasionou mudanças significativas.

8.2 MODELO COM MAIOR CAPACIDADE DE PREDIÇÃO

O Modelo completo com maior capacidade de predição do número Kappa simulado na saída do reator CSTR está representado pela Equação 150. Na Tabela 16 estão presentes seus respectivos dados de regressão, validação e a média dos resíduos absolutos. A média dos resíduos absolutos para os dados de regressão foi de 0,2486 e a média dos resíduos absolutos para os dados de validação foi de 0,2960. Conforme mencionado, observa-se que o modelo é *MISO* (*multiple input e single output*), pois tem mais de uma variável de entrada para se calcular apenas uma variável de saída (K_{sim}).

$$K_{sim} = \frac{K_s(i) + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} [K_e(i) + K_e(i+1) - K_s(i)] - \left(\frac{0,0064 \cdot e^{0,0036 \cdot QS} \cdot QO^{0,1625} \cdot FP^{0,803} \cdot K_e^{1,405}}{K_s^{1,1155}} \right) \cdot \Delta t}{\left(1 + \frac{\Delta FP \cdot \Delta t}{4V} \right)} \quad (150)$$

Tabela 19 – Resumo das características do modelo de 5 variáveis.

Função desvio de regressão	171,769
Média dos resíduos absolutos dos dados de regressão	0,2486
R^2 de regressão (R^2_r)	0,8765
Função desvio de validação	20,173
Média dos resíduos absolutos dos dados de validação	0,2960
R^2 de validação (R^2_v)	0,8610

Fonte: o autor. A quantidade de medições do número Kappa utilizados na regressão foi de 1295 e a quantidade de medições do número Kappa utilizados na validação foi de 115.

Os gráficos a) e b) da Figura 38 são situações industriais na qual o número Kappa simulado (pontos pretos) pelo modelo de 5 variáveis indicou previamente que o valor do número Kappa medido (linha azul) de saída resultou em um valor acima do limite superior de controle.

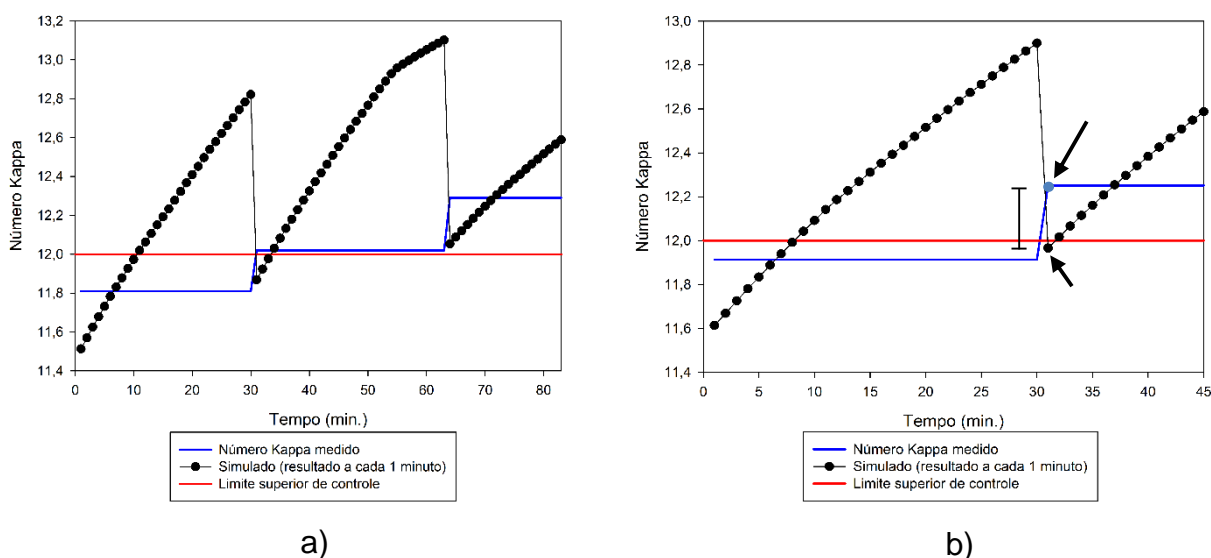


Figura 38. A) e b) são situações industriais na qual o número Kappa simulado indicou previamente que o valor do número Kappa medido de saída resultou em um valor acima do limite superior de controle. Fonte: o autor.

A função degrau representada pela linha azul dos gráficos a) e b) da Figura 38 representa o número Kappa medido a cada Ψ minutos. Os pontos pretos da mesma figura representam o número Kappa predito ou simulado entre duas medidas. Esses pontos indicam tendência do processo, ou seja, previsões do número Kappa pelo modelo proposto de 5 variáveis nos tempos $i + 1$, $i + 2$, ..., $i + \Psi$ como evidenciado no gráfico da Figura 38. Deve-se salientar que o cálculo da minimização da função desvio para determinação dos parâmetros das equações empíricas, coeficiente de

determinação de regressão e validação considera o Kappa medido e o Kappa simulado no tempo $i + \Psi$ como indicado pelas setas pretas presentes no gráfico b) da Figura 38. O gráfico da Figura 39 representa os 115 números Kappa medido e simulado para os dados de validação em função do tempo. Por questão de visibilidade optou-se em não exibir os 1295 números Kappa medido e simulado para os dados de regressão em função do tempo.

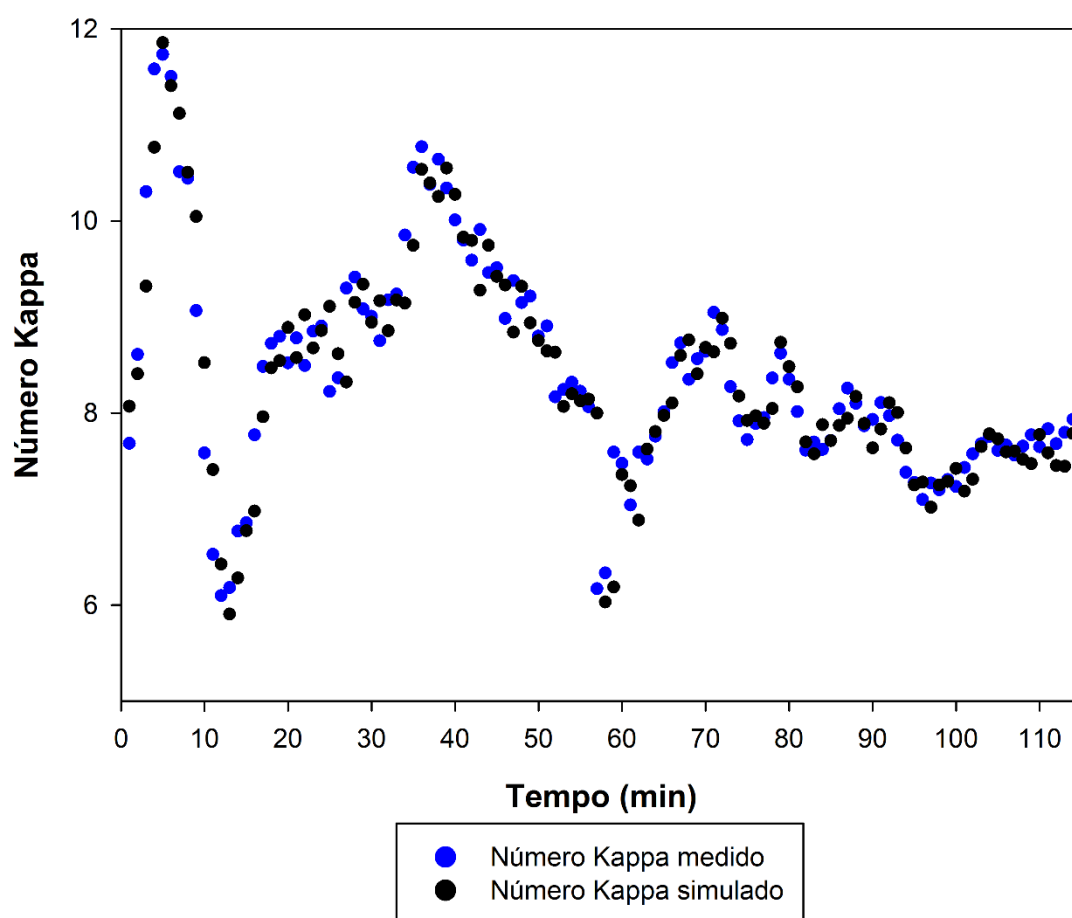


Figura 39. Número Kappa medido e simulado em função do tempo para os 115 dados de validação.
Fonte: o autor.

8.3 ANÁLISE DO MODELO PARA DOIS REATORES EM SÉRIE

Os modelos propostos para dois reatores estão na Tabela 17 de acordo com a Equação 151 à Equação 155. Não foram realizados testes com modelos diferentes para os dois reatores, devida à grande quantidade de possibilidades de combinações existentes, logo a estrutura da equação cinética empírica da taxa de deslignificação para um reator é o mesmo para o outro reator. O fato da equação empírica ser a mesma não significa que a taxa de deslignificação é a mesma para os dois reatores, pois os valores das variáveis da equação empírica de cada reator são diferentes.

Observando a Tabela 17, nota-se que houve um pequeno aumento do R^2 de validação do modelo mais simples (um parâmetro) para o modelo de uma variável. No entanto, a partir deste a cada nova variável inserida no modelo, o R^2 de validação diminui até estabilizar no valor de 0,8150. O melhor modelo para este sistema é o modelo representado pela Equação 152 com apenas uma variável que é a vazão de oxigênio.

Tabela 20 – Equações empíricas para dois reatores CSTR em série.

Equação	Modelo	Parâmetros	R^2v
151	$r = A$	$A = 0,1733$	0,8170
152	$r = A \cdot QO^B$	$A = 0,1888$ $B = -0,2942$	0,8174
153	$r = A \cdot QO^B \cdot e^{E \cdot LBO}$	$A = 0,1842$ $B = -0,2992$ $E = 0,0020$	0,8173
154	$r = A \cdot QO^B \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot p^F$	$A = 0,0192$ $B = -0,4722$ $E = 0,0005$ $F = 1,8424$	0,8150
155	$r = A \cdot QO^B \cdot e^{E \cdot LBO} \cdot p^F \cdot FPC$	$A = 0,0045$ $B = -0,5630$ $C = 0,2198$ $E = -0,0001$ $F = 1,8675$	0,8150

Fonte: o autor.

8.4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS PARÂMETROS

A seguir faz-se uma análise dos parâmetros, suas influências na taxa de deslignificação, suas tendências em relações à quantidade de variáveis das equações empíricas e comparações de seus valores com os valores reportados na literatura.

8.4.1 Considerando um reator CSTR

A relação entre os valores dos parâmetros do modelo cinético indicam o grau de influência que cada variável possui na taxa de deslignificação. Pode-se inferir que a variável que possui maior módulo do valor do parâmetro possui maior influência na taxa de deslignificação, e conseqüentemente a variável que possuir menor módulo do valor do parâmetro possui menor grau de influência na taxa de deslignificação. No entanto, a análise do grau de influência das variáveis na taxa de deslignificação deve ser realizada de forma criteriosa, pois a forma em que estão inseridas as variáveis vazões de *NaOH* e licor branco oxidado nas equações empíricas, como explicitado anteriormente, diferem-se das demais variáveis.

Colocam-se em ordem decrescente, conforme Equação 156, os parâmetros que estão relacionados às variáveis da Equação 145 e a ordem de influência das variáveis conforme Equação 157.

$$I > |J| > C > F > |G| > H > B > D > E \quad (156)$$

$$K_e > K_s > FP > P > CO > T > QO > QS > LBO \quad (157)$$

Colocam-se em ordem decrescente, conforme Equação 158, os parâmetros que estão relacionados às variáveis da Equação 148 (esta equação não possui os parâmetros *E*, *F*, *G*, *H*) e a ordem de influência das variáveis, conforme Equação 159.

$$I > |J| > C > B > D \quad (158)$$

$$K_e > K_s > FP > QO > QS \quad (159)$$

De acordo com a Figura 40, a ordem decrescente dos parâmetros nos dois modelos segue o mesmo padrão de influência na taxa de deslignificação revelando certa coerência entre os modelos e metodologia de modelagem.

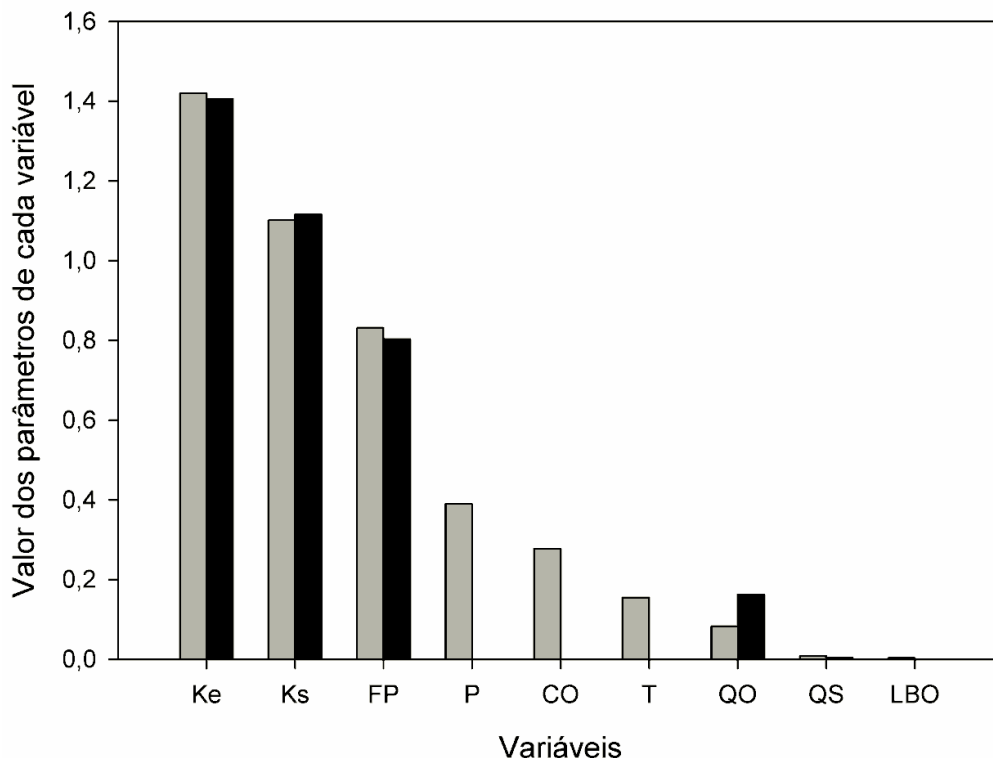


Figura 40. Grau de influência em ordem decrescente das variáveis na taxa de deslignificação. A cor cinza do gráfico refere-se ao modelo de 9 variáveis e cor preta refere-se ao modelo de 5 variáveis. Fonte: o autor.

Nos dois modelos, as variáveis que mais influenciam na taxa de deslignificação são o número Kappa de entrada e o número Kappa de saída, pois o parâmetro I e o módulo de J são os maiores números dentre todos os parâmetros. Este fato está em concordância com a literatura, pois de acordo com essa, o número Kappa é a variável de maior influência.

A vazão de polpa está em terceiro lugar no grau de influência. A vazão de polpa é uma das variáveis operacionais mais importantes, pois ela está intimamente relacionada ao tempo de residência da polpa dentro do reator. Ela é uma das variáveis que geralmente possui maior velocidade de resposta dentro de um processo. Em caso de baixo rendimento da unidade (alto Kappa de saída), ela é uma das variáveis mais acessadas, pois sua diminuição aumenta o tempo de residência, fornecendo simultaneamente aumento da taxa de deslignificação e tempo ao gestor de processo para planejar uma ação mais elaborada. A alteração de variáveis como, por exemplo,

diminuição de consistência, aumento da vazão de soda e licor branco oxidado, tende a diminuir o tempo de residência primeiramente antes que seus efeitos sejam percebidos.

Era esperada uma influência maior da temperatura do que a influência da pressão total do reator, porém isso não ocorreu. Porém, a influência da temperatura é maior que a influência da vazão de oxigênio, da vazão de $NaOH$ e licor branco oxidado, que é esperado pela literatura.

A variável pressão total do reator influencia mais a taxa de deslignificação que a variável vazão de oxigênio, pois o parâmetro F é maior do que parâmetro B . No entanto, a variação da pressão total se dá pela vazão de oxigênio.

Os parâmetros relacionados ao número Kappa de entrada e saída dos modelos que mais se sobressaíram sobre os demais (modelos de 4,5 e 9 variáveis) estão em relativa concordância com a literatura apesar das equações empíricas industriais apresentarem em sua estrutura o número Kappa de entrada e saída e não o número Kappa residual da polpa celulósica, pois segundo Doğan e Gürüz (2008), a faixa do parâmetro relacionado ao número Kappa varia geralmente de acordo com o intervalo indicado pela Equação 160. Salienta-se, que os parâmetros relacionados ao número Kappa de entrada e saída do modelo empírico industrial estão mais próximos do limite inferior dado pela Equação 160, ou seja, valores mais próximos dos valores dos parâmetros relacionados ao número Kappa dos modelos de pseudo-primeira ordem.

$$[(1,0 \leq \text{parâmetro relacionado ao número Kappa} \leq 7,7)]$$

160

O gráfico presente na Figura 41 apresenta o número Kappa de vários modelos cinéticos de uma e duas regiões. Os parâmetros relacionados ao número Kappa de entrada ($I = 1,40$) e saída ($|J| = 1,11$) do melhor modelo cinético apresentado neste trabalho (modelo de 5 variáveis) cujo R^2v é igual a 86,10 também estão apresentados no gráfico da Figura 41.

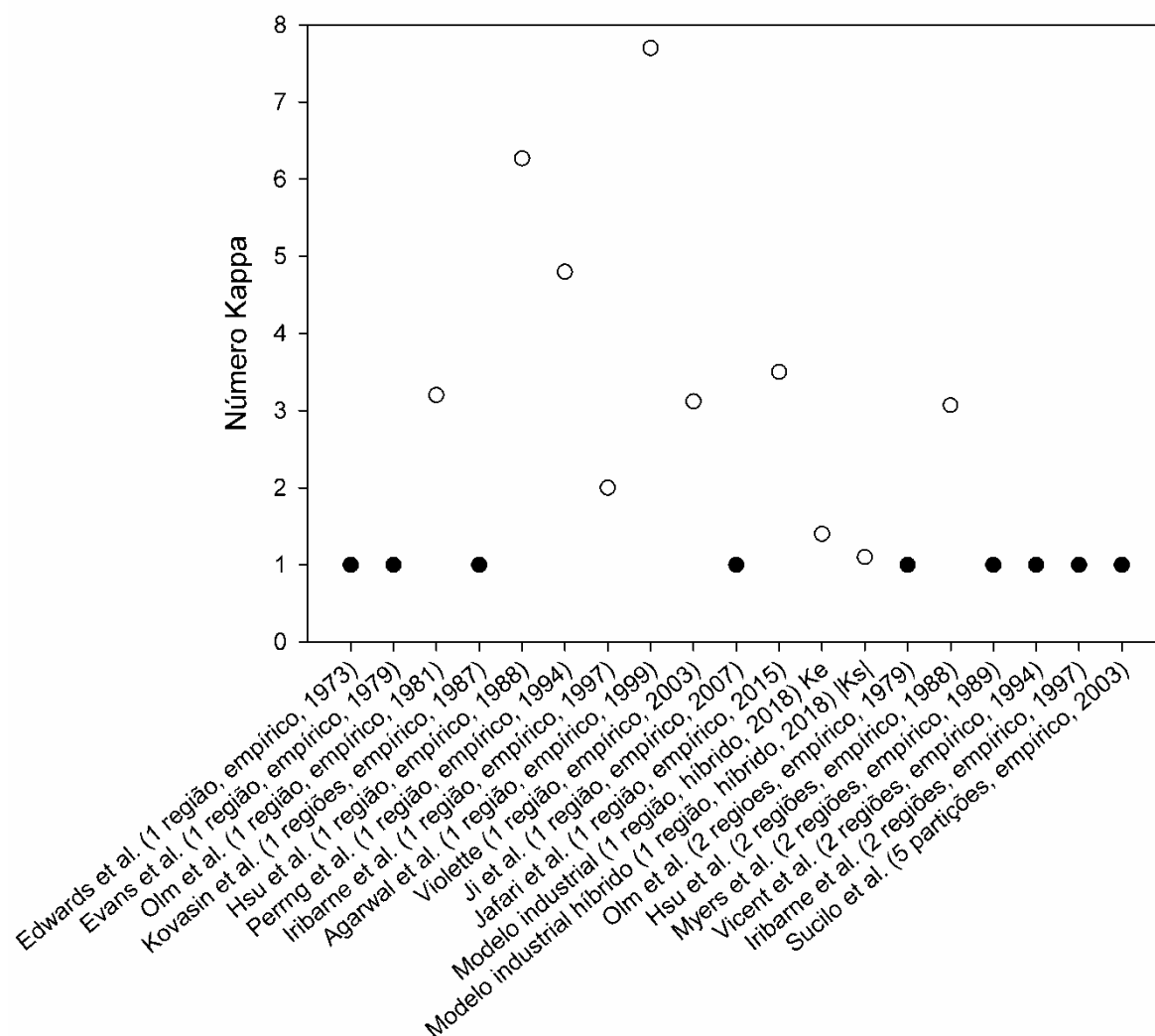
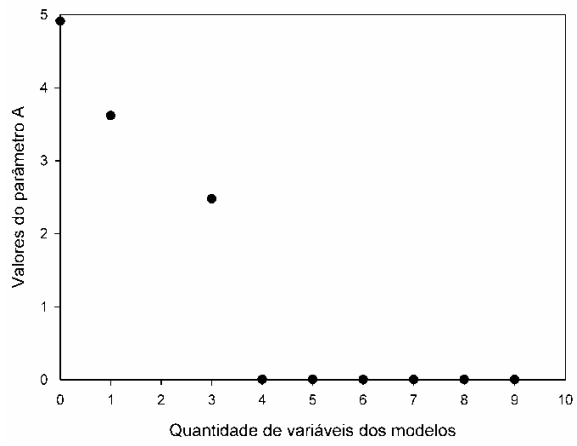
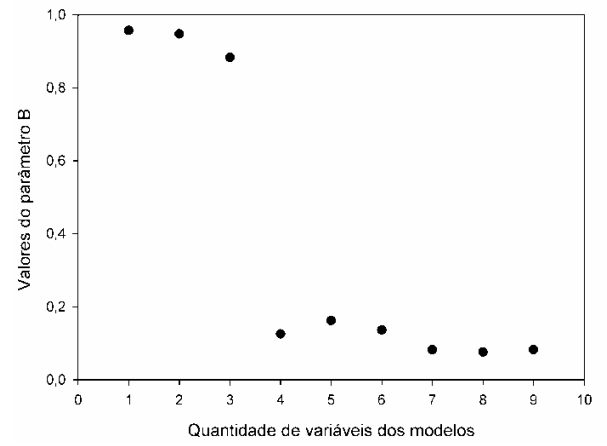


Figura 41. Ordem de reação do número Kappa para vários modelos cinéticos. Os pontos preenchidos correspondem a número Kappa igual a 1 em modelos de pseudo-primeira ordem e os pontos vazados correspondem aos números Kappa determinados pela regressão. Fonte: o autor.

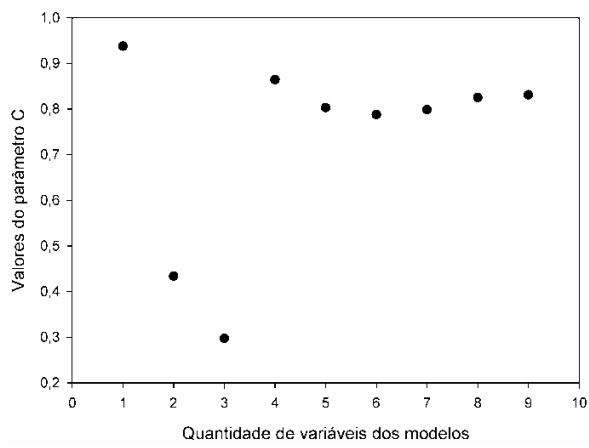
Foi também analisado a tendência dos parâmetros quando se insere cada vez mais variáveis aos modelos de acordo com a Figura 42. Exceto os parâmetros relacionados à temperatura e consistência, os demais apresentaram relativa tendência. Através da análise visual dos gráficos da Figura 42, nota-se que, em geral, os parâmetros tendem aos valores presentes na equação empírica de 9 variáveis, à medida que se insere mais variáveis nas equações empíricas. Alguns parâmetros alcançaram a tendência na quantidade de 4, 6, 7 e 8 variáveis.



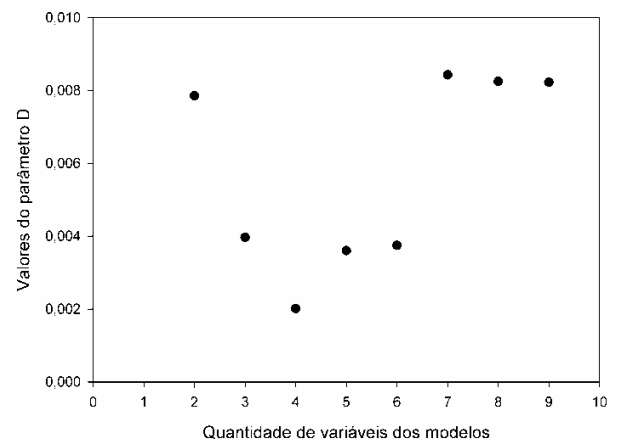
a)



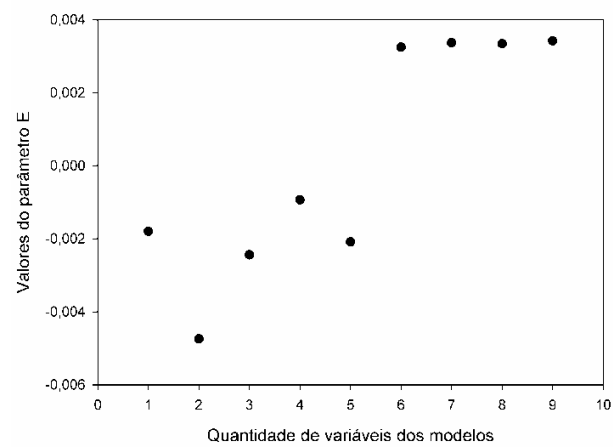
b)



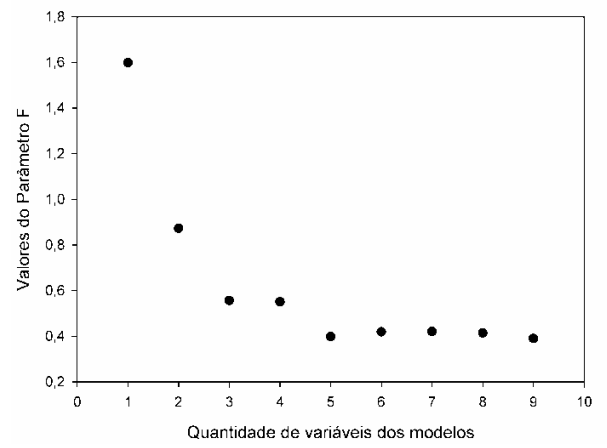
c)



d)



e)



f)

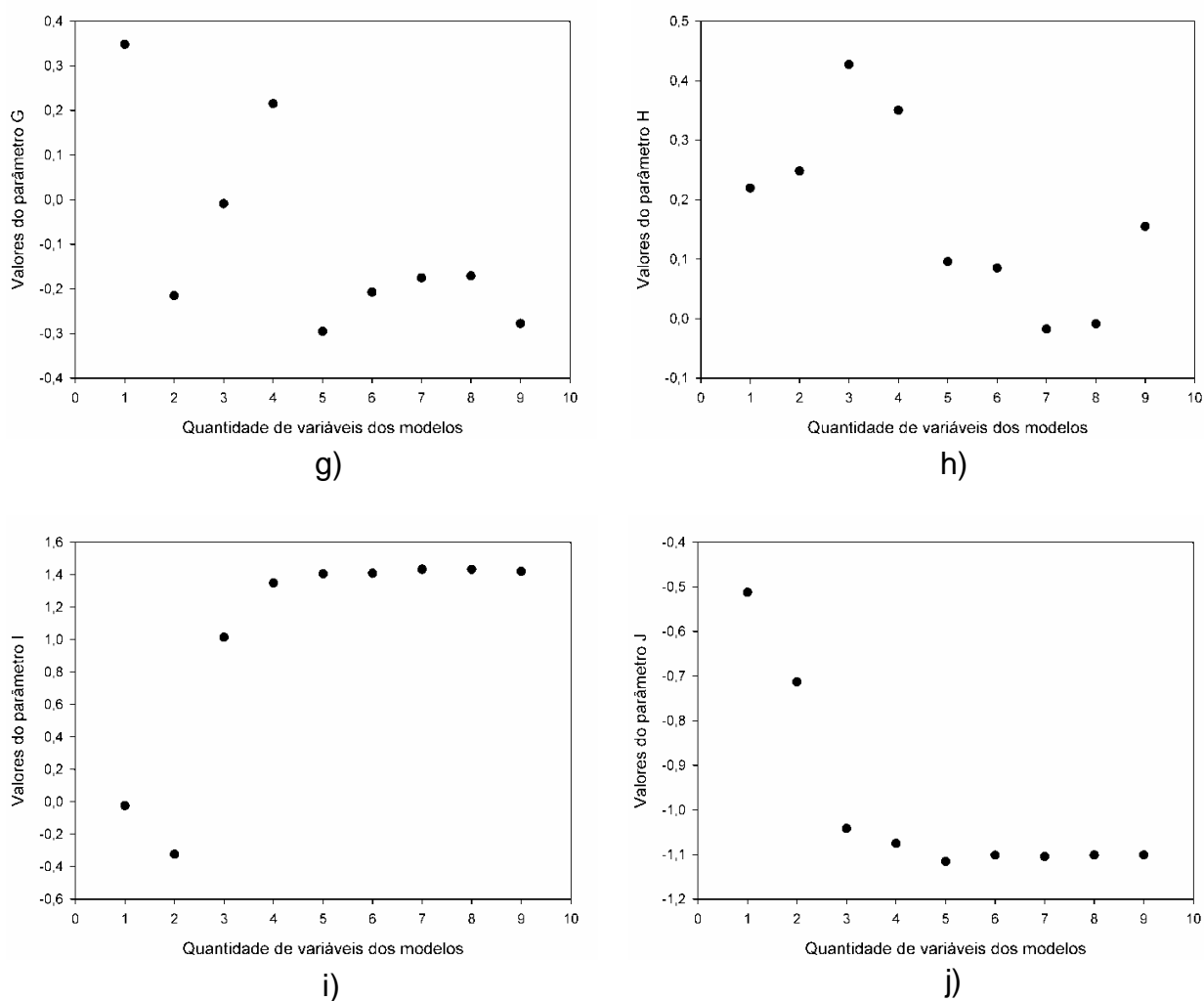


Figura 42. Análise de tendência dos parâmetros conforme se insere mais variáveis à equação empírica. a) gráfico da tendência do parâmetro A . b) gráfico da tendência do parâmetro B que está relacionado à vazão de oxigênio. c) gráfico da tendência do parâmetro C relacionado à vazão de polpa. d) gráfico da tendência do parâmetro D relacionado à vazão de soda. e) gráfico da tendência do parâmetro E relacionado à vazão de licor branco oxidado. f) gráfico da tendência do parâmetro F relacionado à pressão total do reator. g) gráfico da tendência do parâmetro G relacionado à consistência. h) gráfico da tendência do parâmetro H relacionado à temperatura. i) gráfico da tendência do parâmetro I relacionado ao número Kappa de entrada. j) gráfico da tendência do parâmetro J relacionado ao número Kappa de saída. Fonte: o autor.

8.4.2 Considerando dois reatores

Em todos os modelos propostos para representar a taxa de deslignificação para dois reatores, o parâmetro relacionado à variável vazão de oxigênio apresentou-se negativo, indicando que o aumento da vazão de oxigênio diminui a taxa de deslignificação. O modelo representado pela Equação 155 também apresentou o parâmetro relacionado à vazão de licor branco negativo, indicando que o aumento da vazão de licor branco oxidado diminui a taxa de deslignificação. Há falta de sentido

físico nestas duas relações matemáticas, pois em geral o aumento da oxigenação do sistema e do licor branco oxidado aumentam a taxa de deslignificação.

8.5 SUGESTÃO DE IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO HÍBRIDO

Os modelos desenvolvidos neste trabalho podem ser aplicados no contexto industrial. A Figura 43 representa uma carta simplificada de controle estatístico do processo. O modelo fornece o valor do número Kappa simulado na saída do último reator no painel de controle para o gestor de processo entre duas medidas do número Kappa. Este número Kappa simulado pode ser comparado a um sensor virtual, porém de predição.

O engenheiro de processos da planta juntamente com o engenheiro de automação podem automatizar o cálculo do número Kappa pelo modelo escolhido no sistema do PLC conforme Figura 44.

O modelo escolhido para representar a taxa de deslignificação da lignina possui 5 entradas: Número Kappa de entrada, vazão de oxigênio, número Kappa de saída, vazão de polpa e vazão de solução de hidróxido de sódio. O número Kappa simulado pode aparecer na tela do supervisor funcionando como indicador do processo. Pode-se também definir limite inferior e superior de processos para que seja acionado um alarme visual como indicado nas Figuras 43 e 44. Caso o Kappa simulado esteja acima do limite superior de processos é acionado um alarme visual na tela do painel de controle. O gestor de processos de posse desta informação pode analisar, planejar e tomar uma ação para mitigar a situação. As ações tomadas pelo gestor de processo podem ser, por exemplo, diminuição da vazão de entrada da polpa, aumento da temperatura do reator, aumento da vazão de $NaOH$, aumento da vazão de licor branco oxidado, aumento da vazão de oxigênio e/ou alteração da consistência. Mediante experiência do gestor de processos podem se tomar mais de uma ação concomitantemente, como por exemplo, diminuir a vazão de polpa e aumentar a vazão de oxigênio.

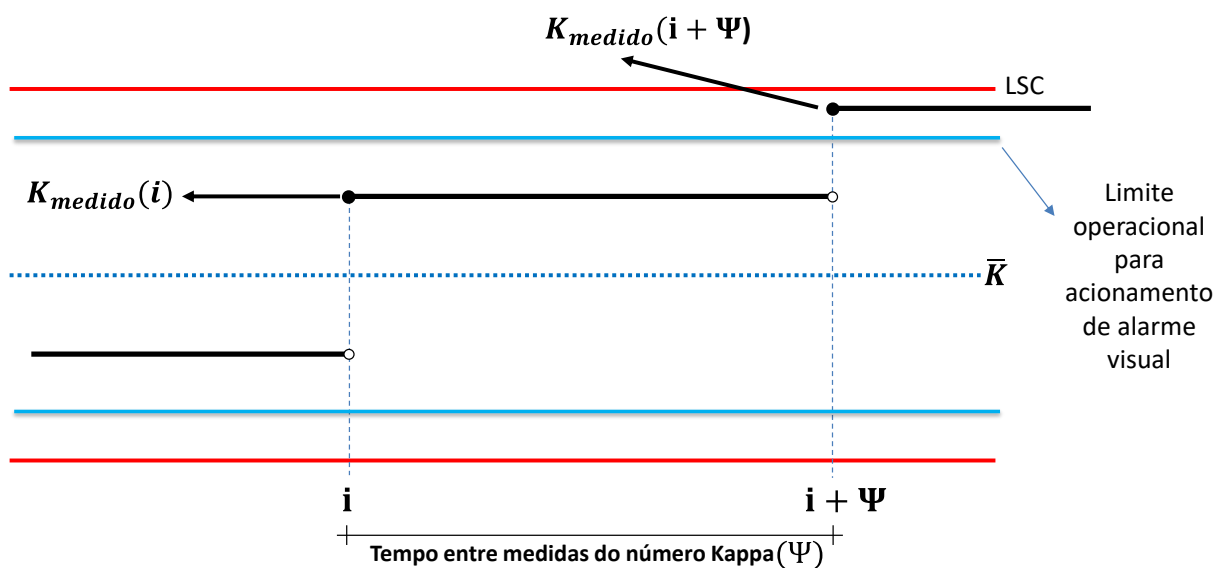


Figura 43. Exemplo simples de uma carta de controle estatístico de processos (CEP) da variável número Kappa medido. O número Kappa é medido em média a cada Ψ minutos. O objetivo do modelo é justamente simular o número Kappa entre duas medidas. Fonte: o autor.

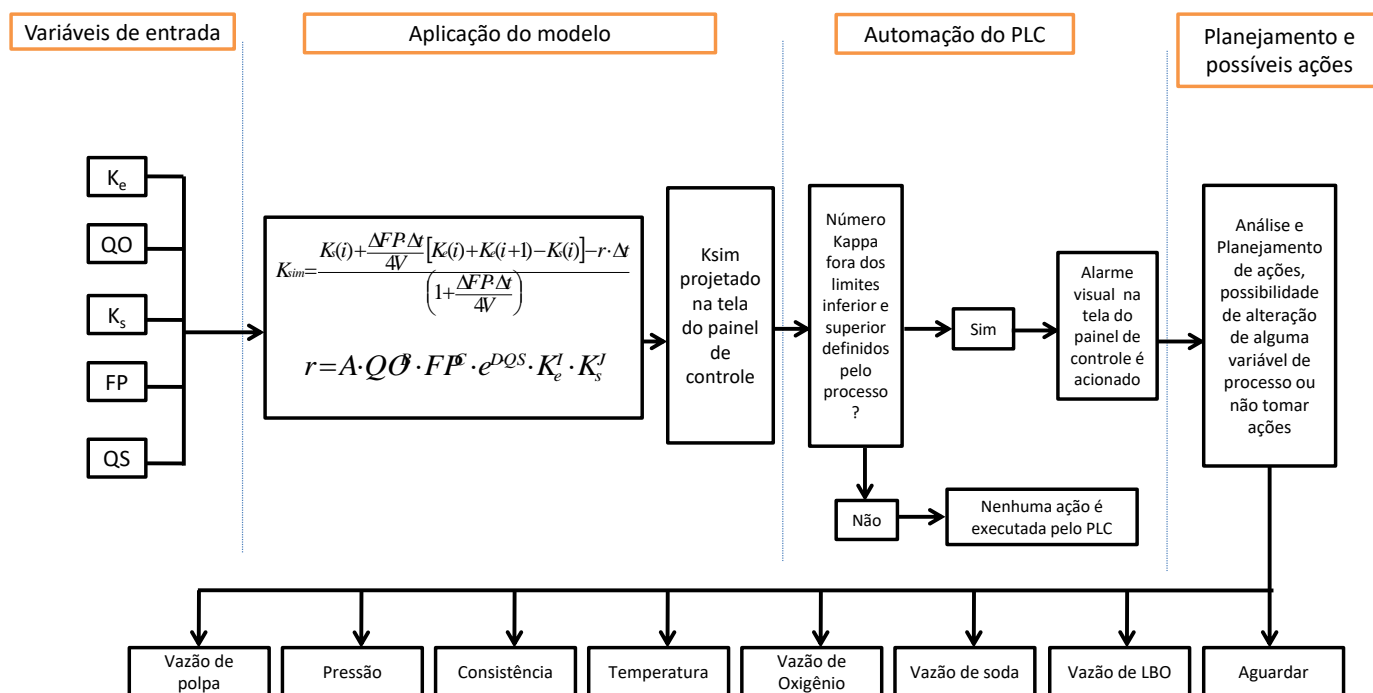


Figura 44. Aplicação industrial de um modelo matemático de predição do número Kappa. As possíveis ações estão em ordem de influência da maior (vazão de polpa) para a menor (vazão de LBO) na taxa de designificação. Fonte: o autor.

9 CONCLUSÃO

O objetivo geral deste trabalho que é a modelagem fenomenológica do processo de pré-branqueamento com oxigênio da polpa celulósica produzida por um processo industrial *Kraft* por meio da predição da taxa de variação do número Kappa ao longo do tempo foi alcançado.

A realização da revisão bibliográfica, da proposição de uma classificação dos modelos já existentes, bem como a discussão destes, auxiliou e serviu como base para a contextualização e a devida elaboração da estrutura básica dos modelos gerados neste trabalho.

O acesso a uma base de dados concisa, completa e bem organizada de uma planta industrial de obtenção de celulose foi de fundamental importância para a realização deste trabalho.

A definição de uma estratégia para reduzir a quantidade de equações empíricas possíveis de 512 para apenas 46 foi extremamente útil para a determinação das equações empíricas mais adequadas para compor o modelo híbrido para representar o sistema. Essa estratégia permitiu reduzir tempo e custo computacional.

A inserção de cada vez mais variável nos modelos contribui para uma diminuição gradual da função desvio da regressão para obtenção dos parâmetros, no entanto esta diminuição é cada vez menor, à medida que o número de parâmetros aumenta. A partir da análise dos grupos de modelos de 6, 7, 8 e 9 variáveis, nota-se que variáveis como temperatura, consistência e vazão de licor branco oxidado não acarretou grandes diminuições na função desvio. Ademais, nem sempre o aumento excessivo de variáveis contribui para melhorar o modelo. Como podemos verificar pela Equação 143, o valor mínimo da função desvio tende a 168,37 quando o número de variáveis tende ao infinito, esse valor é próximo ao valor do modelo de 9 variáveis, ou seja, ganha-se muito pouco em melhorar a função desvio em adicionar muitas variáveis além do comprometimento do custo computacional.

Nem sempre o aumento de variáveis aumenta a capacidade de predição do modelo. Observa-se que o R^2 de validação aumenta com a adição de mais variáveis no modelo alcançando um máximo no modelo de 5 variáveis. A partir deste ponto a inserção de mais variáveis acarreta uma pequena queda no coeficiente de determinação da validação, prejudicando sua capacidade de predição.

Ou seja, pelo fato do modelo com maior número de variáveis apresentar a menor função desvio e conseqüentemente o maior coeficiente de determinação de regressão, este modelo não necessariamente é o melhor.

Através da análise da tendência dos parâmetros nota-se que o modelo atingiu uma certa estabilidade paramétrica, pois, em geral, os valores dos parâmetros não tendem a variar mais com a inserção de mais variáveis à equação empírica.

A variável consistência representou de forma satisfatória os efeitos da resistência à transferência de massa. Pois, praticamente todos os modelos regredidos, o parâmetro relacionado a esta variável apresentou-se com sinal negativo, indicando a correta relação física de seus efeitos na taxa de deslignificação.

O número Kappa de saída representou de forma satisfatória seu significado físico no processo. Em todos os modelos regredidos, o parâmetro relacionado a esta variável apresentou-se com sinal negativo, indicando a correta relação física de seus efeitos na taxa de deslignificação.

Os valores dos parâmetros encontrados estão em concordância com os valores da literatura. As variáveis possuem ordem de influência compatível com a literatura sobre a taxa de deslignificação.

O modelo fornece solução prática no cálculo do número Kappa predito pois utiliza-se de variáveis que se dispõe no momento com flexibilidade na inserção ou exclusão das mesmas, sem a necessidade de instalação de novos medidores para obtenção de novas variáveis.

Considerando que os modelos obtidos são baseados em dados industriais, atingiu-se certa razoabilidade entre os valores dos R^2r determinados neste trabalho em comparação com o R^2r dos modelos puramente empíricos presentes na revisão bibliográfica realizada deste trabalho. A diferença percentual entre o $R^2r = 0,8783$ do modelo de 9 variáveis e o $R^2r = 0,919$, que é o menor valor encontrado na revisão bibliográfica realizada neste trabalho, é de 4,6340%. E, comparando com o maior valor de R^2r encontrado na revisão bibliográfica deste trabalho, que é igual 0,9953, a diferença percentual é de 13,3212%.

O R^2v para os modelos gerados considerando dois reatores são menores que os modelos gerados considerando um reator. Talvez devesse ao fato de que não há medições de número Kappa entre os reatores. A necessidade de utilizar o número Kappa simulado de saída do primeiro como número Kappa de entrada do segundo

reator propiciou a falta de acurácia na simulação do Kappa simulado de saída de segundo reator.

Ademais, ao se utilizarem os números Kappa de entrada e saída na mesma equação, a função desvio provê valores menores em comparação com equações que se utilizam apenas o número Kappa na saída ou número Kappa na entrada do reator.

Nota-se uma diminuição na função desvio

Caso a indústria em questão escolha utilizar-se de algum reagente alternativo ou aditivo futuro, como por exemplo, o sulfato de magnésio, a equação empírica pode ser ajustada inserindo à mesma o termo QSM^S que representa a vazão de sulfato de magnésio relacionado ao parâmetro N . Pode ser também inserida no modelo variáveis externas à unidade de deslignificação que representa outros efeitos tal como o araste de sólidos durante a lavagem da polpa marrom.

Finalmente, por ser um modelo híbrido relativamente simples, no qual há apenas uma variável de resposta ou saída, os modelos cuja abordagem se baseou em apenas um reator CSTR podem ser incorporados ao PLC da indústria de obtenção de celulose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ackert, J. E.; Koch, D. D.; Edwards, L. L. Displacement Chlorination of Kraft Pulps – An Experimental Study and Comparison of Models. *Tappi Journal*, 1975, 58, 10, 141 – 145.
- Agarwal, S. B.; Genco, J. M.; Cole, B. J. W.; Miller, W. Kinetics of Oxygen Delignification. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1999, 25, 10, 361 – 366.
- Axegard, P.; Moldenius, S.; Olm, L. Basic Chemical Kinetics Equations are Useful for an Understand of Pulping Processes. *Svensk papperstidning*, 1979, 82, 5.
- Bennington, C. P. J.; Pineault, I. Mass Transfer in Oxygen Delignification Systems: Mill Survey Results, Analysis and Interpretation. *Pulp and Paper Canada*, 1999, 100, 12, T395 – 402.
- Berry, R. M.; Zhang, Z-H.; Faubert, M.; Van Lierop, B.; Sacciadis, G. Recommendations from Computer Modeling for Improving Single Stage Oxygen Delignification Systems. *PAPTAC Annual Conference*, 2002.
- Cao, S.; Ma, X.; Luo, X.; Huang, F.; Huang, L.; Chen, L.; Experimental Determination and Empirical Modeling of Oxalato Formation During Oxigen Delignification of Wheat Straw Kraft Pulp. *BioResources*, 2013, 8, 4, 6395 – 6408.
- Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Química Nova*, 2009, 32, 8, 2191 – 2195.
- Chen, J. F. Green Chemical Engineering. *Engineering*, 2017, 3, 283. *Journal Homepage*: www.elsevier.com/locate/eng.
- Cole, B. J. *Wood Chemistry. A Course in Introductory Wood Chemistry*. The University of Maine, 1999.
- D'almeida. *Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. Editora: Departamento de divulgação do IPT, 1988, São Paulo.
- D'almeida et al. *Informações Tecnológicas. Celulose. Área celulose e papel*. Senai-SP 2013.
- De Souza, I. J.; Bouchard, J.; Méthot, M.; Berry, R.; Argyropoulos, D. S. Carbohydrates in Oxygen Delignification. Part I: Changes in Cellulose Crystallinity. *Journal of pulp and Paper Science*, 2002, 28, 5, 2002.
- Dence, C. W.; Reeve, D. W. *Pulp Bleaching: Principles and Practice*. Tappi Press, 1996, Atlanta, Georgia.

Doğan, I.; Gürüz, G. Dimensionless Parameter Approach for Oxygen Delignification Kinetics. *Ind. & Eng. Chem*, 2008, 47, 5871 – 5878.

Edwards, L.; Norberg, S. E. Alkaline Delignification Kinetics. *Tappi Journal*, 1973, 56, 11, 108.

Evans, J. E.; Venkatesh, V.; Gratzl, G. S.; Chang, H. M. The Kinetics of Low-Consistency Oxygen Delignification. *Tappi Journal*, 1979, 62, 6.

Froment, G. F.; Bischoff, K. B.; de Wilde, J. *Chemical Reactor Analyses and Design*. 3^o Edição. Wiley, 2008.

Giacomin, A. R. Estabilidade na deslignificação com oxigênio com auxílio de controle multivariável. *O Papel*, 2015, 76, 12, 83 – 89.

Hart, P. W.; Rudie, A. W. *The Bleaching of Pulp*. 5^o Edition. Tappi Press, 2012.

Hartler, N.; Norrstrom, H.; Rydin, S. Oxygen-Alkali Bleaching of Sulphate Pulp. *Svensk papperstidning*, 1970, 73, 21, 696.

van Heiningen, A.; Krothapalli, D.; Genco, J.; Justason, A. A chemical reactor analysis of industrial oxygen delignification. *Pulp & Paper Canada*, 2003, 104, 12, 96 – 101.

Hsu, C. L.; Hsieh, J. S. Fundamentals of oxygen bleaching: measurement of oxygen diffusion rates in medium and high consistency pulp. *Tappi Journal*, 1985, 68, 6, 92 – 95.

Hsu, C. L.; Hsieh, J. S. Effects of mass transfer on medium consistency oxygen bleaching kinetics. *Tappi Journal*, 1985, 68, 11, 126 – 130.

Hsu, C. L.; Hsieh, J.S. Advantages of oxygen vs. air in delignification pulp. *Tappi Journal*, 1986, 69, 4, 125 – 128.

Hsu, C. L.; Hsieh, J. S. Oxigen bleaching kinetics at ultra-low consistency. *Tappi Journal*, 1987, 16, 107 – 111.

Hsu, C. L.; Hsieh, J. S. Reaction Kinetics in Oxygen Bleaching. *AIChE Journal*, 1988, 34, 1, 116 – 122.

IBÁ. Indústria Brasileira de árvores. Relatório 2017. www.iba.org

Iribarne, J.; Schroeder, L. R. High-pressure oxigen delignification of Kraft pulps. *Tappi Journal*, 1997, 80, 10.

Jääskeläinen, A. S.; Saariaho, A. M.; Vuorinen, T. Quantification of lignin and hexenuronic acid in bleached hardwood Kraft pulps: a new calibration method for UVR spectroscopy and evaluation of the conventional methods. *Journal of Wood Chemistry and Technoogy*, 2005, 25, 1–2, 51 – 65.

Jafari, V.; Nieminen, K.; Sixta, H.; van Heiningen, A. Delignification and cellulose degradation kinetics models for high lignin content softwood Kraft pulp during flow-through oxygen delignification. *Cellulose*, 2015, 22, 2055 – 2066.

Jarrehult, B.; Samuelson, O. Oxygen Bleaching of Kraft Pulps at Low Consistency. *Svensk papperstidning*, 1978, 81, 17, 533.

Ji, Y. Kinetics and Mechanism of Oxygen Delignification. 2007. Tese. The University of Maine.

Ji, Y.; Wheeler, C.; van Heiningen, A. Oxygen Delignification Kinetics: CSTR and Batch Reactor Comparison. *AIChE Journal*, 2007, 53, 10, 2681 – 2687.

Kovasin, K. P.; Uusitalo and Viilo, M. Dimensioning of Oxygen Delignification Reactor. *International Oxygen Delignification Conference*, Tappi Press, 1987, 223 – 230.

Liebergott, N.; van Lierop, B.; Teodorescu, G.; Kubes, G. J. Comparison Between Low- and High-Consistency Oxygen Delignification of Kraft Pulps. *Tappi Pulping Conference*, 1985, 21, 3, 232.

Mattio, E.C.L.; Bauer, P.E. Avaliação econômica do uso de licor branco oxidado na deslignificação. 2006.

McDonough, T. J. Oxygen delignification. *IPC Technical paper series*. 1989.

Miller, W.; Kwon, H.; Liukkonen, A.; Genco, J. M.; Medium Consistency Oxygen Delignification Design Utilizing a Two Phase Concept - Part I. *Tappi Pulping Conference Proceedings*, 1995.

Mittal, A. Design of 300 TPD Oxygen Delignification Plant. 2006 – 2007. Dissertation. Department of Paper Technology.

Myers, M. R.; Edwards, L. L.; HAYNES, J. Oxygen delignification systems: synthesizing the optimum design. *Tappi Journal*, 1989, 72, 4, 131 – 135.

Montgomery, D. C.; Runger, G. C. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. 4ª Edição. Editora: LTC.

Olm, L.; Teder, A. The kinetics of oxygen bleaching. *Tappi Journal*, 1979, 62, 12.

Olm, L.; Teder, A. Extended delignification by combination of modified Kraft pulping and oxygen bleaching. *Paperi Ja Puu*, 1981, 63, 4a, 315.

Parsad, B.; Gratzl, J.; Kirkman, A.; Jameel, H.; Rost, T.; Magnotta, V. High-kappa pulping and extended oxygen delignification decreases recovery cycle load. *Tappi Journal*, 1994, 77, 135 – 147.

Perng Y-S.; Oloman, C. W. Kinetics of oxygen bleaching mediated by electrochemically generated ferricyanide. *Tappi Journal*, 1994, 77, 7, 115 – 126.

Piló-Veloso, D.; do Nascimento, E. A.; de Moraes, S. A. I. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química Nova*, 1993, 16, 5, 435 – 448.

Pinto, J. C.; Lage, P. L. C. Métodos numéricos em problemas de Engenharia Química. 1ª Edição, e-papers, 2001.

Rabelo, M. S. Tecnologias avançadas para pré-branqueamento de polpa Kraft de eucalipto. 2006. Tese. Universidade Federal de Viçosa.

Ragnar, M. The technology of oxygen delignification and bleaching of chemical pulp. *Kvaerner Pulping*, 2002.

Rewatkar, V. B.; Bennington, C. P. J. Gas-Liquid Mass Transfer in Pulp Retention Towers. *Tappi International Pulp Bleaching Conference*, 2002.

Rubini, B. R. Desenvolvimento de modelos matemáticos para uma planta de deslignificação de polpa celulósica com oxigênio. 2006. Dissertação. Universidade Federal do Paraná.

Sarkanen, K. V.; Johanson, L. N. Use of Oxigen Pulping. *AIChE Symp. Series, Chemical Engineering in pulp and Paper Technology*, 1976, 72, 157, 50 – 55.

Schmal, M. Cinética e reatores. Aplicação na Engenharia Química. Teoria e exercícios. 2º Edição. Synergia Editora 2009.

Schöön, N. H. Interpretation of rate equations from kinetic studies of wood pulping and bleaching. *Svensk papperstidning*, 1982, R185 – R193.

Silva, M. R.; Colodette, J. L.; Brito, A. C. H. Closed Cycle – The effect of extended Oxigen Delignification. 1998. 22, 3, 401 – 411.

Sucilo, J. Modelling Oxigen Delignification in Pulp Processing operations. 2005. Tese. The University of British.

Sucilo, J.; Bennington, C. P. J. Modelling Kappa number and Pulp Viscosity in industrial oxygen Delignification System. *ICChemE*, 2007, 85, A6, 872 – 881.

Suess, H. U. *Pulp Bleaching Today*. DeGruyter, 2010.

Venson, I. Estudos em deslignificação de polpas Kraft de *Pinus spp.* com oxigênio e peróxido. 2008. Tese. Universidade Federal do Paraná.

Ventorim, G. Estudo das reações da lignina e dos ácidos hexenurônicos em polpa Kraft de eucalipto com oxigênio, dióxido de cloro, ácido sulfúrico e ozônio. 2004. Tese. Universidade federal de Viçosa.

Vianna, V.; Modelagem e simulação do processo industrial de deslignificação com oxigênio e de branqueamento ECF de polpa celulósica. Dissertação. Universidade Federal do Paraná. 2009.

Vincent, H. D.; Loi Nguyen, K.; Mathews, J. F. Kinetics of Oxigen Delignification of Eucalptus Kraft Pulp. *Appita*, 1994, 47, 3, 217.

Violette, S. M. Oxigen delignification kinetics and selectivity improvement. Tese. University of Maine. 2003.

Zou, H. Effect of Kraft Pulping on Oxigen Delignification. Tese. The University of Maine, 2002.

E-mail do autor: brunomassonmiguel@hotmail.com