

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Modelização e Simulação de um Digestor Contínuo***

Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

**Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial**

Nelson Miguel Cerqueira Rego



Portucel Viana



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

Orientador na FEUP: Fernando Gomes Martins

Orientador na empresa: Mário António Pinto dos Santos Amaral

Julho de 2009

---

*Aos meu pais,  
ao meu irmão  
à Sara.*

*“A research problem is not solved by apparatus; it is solved in a man's head.”*

- Charles F. Kettering

---

## Agradecimentos

A realização deste projecto ajudou-me a compreender a próxima etapa da minha vida, como futuro Engenheiro Químico, e principalmente com esforço, dedicação e ajuda é possível alcançar objectivos.

Foram 5 meses, em que as dificuldades e adversidades foram ultrapassadas através do apoio e ajuda de todos os que me rodeavam. É então, com este resultado final que apresento os meus sinceros agradecimentos a todos os que me apoiaram nesta etapa final do Curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química.

Torna-se imperativo de realçar especialmente a ajuda e o apoio fundamental dos orientadores no desenvolvimento deste trabalho.

Desejaria assim, agradecer ao professor Fernando Gomes Martins pela incessante dedicação e atenção concedidas à orientação e no desenvolvimento dos métodos de resolução para este modelo, em que aprendi bastante. Gostaria de agradecer ao Engenheiro Mário Amaral a vontade, disponibilidade e orientações prestadas no desenvolvimento deste projecto na empresa e no conhecimento do processo.

Fica aqui também o agradecimento ao Engenheiro Rocha Faria, Engenheiro João Inácio e Engenheira Raquel Simões pela ajuda na compreensão do funcionamento de digestor e a disponibilização dos dados. Agradeço ao departamento de recursos humanos e ao departamento de Estatística Técnica da empresa pela disponibilidade apresentada em ajudar.

O meu agradecimento à Portucel Viana pela oportunidade da realização deste estágio curricular e pelos recursos disponibilizados para o desenvolvimento deste projecto.

Finalmente, a todos quantos, de alguma forma, me apoiaram e que atrás não foram referidos, o meu sincero agradecimento.

---

## Resumo

A modelização apresenta-se, para a Engenharia Química, como sendo uma importante ferramenta para decisão e estudos sobre um dado fenómeno físico-químico. Na área da indústria da pasta e do papel, a modelização de um digestor é relevante de forma a se poder estudar o acréscimo da qualidade da pasta produzida. O digestor é o equipamento chave na produção de pasta alcalina. Este trabalho tem como objectivo principal, modelizar o digestor que opera há mais de trinta anos na empresa Portucel Viana.

Este trabalho foi distribuído em várias etapas essenciais para o desenvolvimento do projecto:

- Pesquisa bibliográfica de modelos e estudo de resolução matemática.
- Validação do modelo seleccionado.
- Estudo detalhado do processo de produção de pasta presente na Empresa Portucel Viana.
- Construção de um modelo para o digestor em estudo.
- Simulação do estado estacionário para diferentes produções.
- Validação do modelo de acordo com informação disponível do digestor.

O modelo é resolvido numericamente por acesso à aplicação informática Matlab Ra2008<sup>®</sup>.

O modelo construído apresenta a capacidade de prever as grandezas mais importantes do processo, número kappa e rendimento, mediante das condições de operação para cada produção. Em termos da validação, os ajustes para as diversas produções apresentam erros médios relativos entre 10 e 13 %, verificando-se a flexibilidade do modelo. Este modelo tem ainda a capacidade de apresentar os perfis das variáveis mais importantes do sistema.

---

**Palavras Chave (Tema):**

Digestor contínuo, modelização, cozimento *kraft*, pasta de celulose

## Abstract

The modelling is presented to the Chemical Engineering as an important tool for decision and for studies of physic-chemical phenomena.

In the area of the pulp and paper industry, the modelling of a digester is important, to be able to study the increase of the quality of pulp produced. This work has the main objective of modelling a digester which operates more than thirty years in the Portucel Viana Company.

This work was involved in several steps essential to this Project:

- Bibliographic search of models.
- Validation of the model selected.
- Detailed study of the production of pulp in the Portucel Viana Company.
- Construction of a model for the study in digester.
- Simulation of steady-state, for different productions.
- Validation of the model according to information available from digester.

The model is solved numerically with the software Matlab Ra2008®.

The model developed was able to predict the main process variables such as, kappa number and yield, by the conditions of operation for each production. In validation phase, the average errors are between 10 and 13%, for various productions and the model showed a very good flexibility. This model also has the ability to present profiles of the most important variables of the system.

**Keywords:**

Continuous digester, modelling, kraft cooking, pulp

---

---

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2	Contributos do Trabalho .....	2
1.3	Organização da Tese.....	2
<b>2</b>	<b>Estado da Arte</b> .....	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Portucel Viana</b> .....	<b>8</b>
3.1	Produto.....	8
3.2	Complexo industrial - principais actividades.....	9
<b>4</b>	<b>Processo de produção de Pasta</b> .....	<b>10</b>
4.1	Matérias-Primas.....	10
4.1.1	Madeira .....	10
4.1.2	Lixívias.....	13
4.2	Processo Kraft.....	14
4.2.1	Reacções presentes no processo kraft.....	14
4.2.2	Descrição do processo Kraft .....	15
<b>5</b>	<b>Digestor Contínuo</b> .....	<b>17</b>
5.1	Digestores convencionais - Evolução.....	17
5.2	Zona de Lavagem .....	19
<b>6</b>	<b>O digestor da Portucel Viana</b> .....	<b>21</b>
<b>7</b>	<b>Modelos</b> .....	<b>24</b>
7.1	Modelo conceptual.....	24
7.2	Descrição matemática.....	25
7.2.1	Fase sólida.....	26
7.2.2	Fase da lixívia retida.....	27
7.2.3	Fase de lixívia livre .....	28
<b>8</b>	<b>Modelo para a Portucel Viana</b> .....	<b>31</b>

---

8.1	Modelo conceptual.....	31
8.2	Método de resolução .....	33
8.3	Ponto inicial.....	35
9	Resultados das Simulações e Discussão.....	37
9.1	Estado Estacionário.....	37
9.1.1	Lenhina e Holoceluloses .....	37
9.1.2	Lixívias.....	40
9.1.3	Temperaturas .....	43
9.1.4	Velocidades .....	44
9.2	Validação .....	45
10	Conclusões.....	47
11	Avaliação do trabalho realizado .....	48
11.1	Objectivos Realizados .....	48
11.2	Outros Trabalhos Realizados.....	48
11.3	Limitações e Trabalho Futuro .....	48
11.4	Apreciação final.....	48
	Referências .....	50
Anexo 1	- Constantes e Reprodução do modelo .....	53

# Índice de Figuras

Figura 1 - Portucel Viana. ....	8
Figura 2 - Diagrama geral da fábrica integrada da Portucel Viana. ....	9
Figura 3 - Coníferas (esquerda) e Folhosas (direita).....	10
Figura 4 - Distribuição das percentagens pelos constituintes da madeira .....	11
Figura 5 - Fórmula estereoquímica da celulose.....	11
Figura 6 - Fórmula das O-acetil-4-O-metilglucuronoxilanas da madeira das folhosas. ....	12
Figura 7 -Fórmula das 4-O-metilglucuronoxilanas da madeira das coníferas.....	12
Figura 8 - Possível estrutura química da lenhina. ....	12
Figura 9 - Constituição da parede celular .....	13
Figura 10 - Estrutura da parede celular da madeira.....	13
Figura 11 - Distribuição dos componentes dos elementos químicos da madeira pelos constituintes da madeira.....	13
Figura 12 - Separação das fibras pela lamela média por acção dos agentes alcalinos. ....	13
Figura 13 - Separador de topo do digestor hidráulico (esquerda) e digestor de fase vapor/líquido (direita). ....	17
Figura 14 - Evolução dos digestores em termos geométricos. ....	18
Figura 15 - Digestor hidráulico. ....	19
Figura 16 - Representação dos dois tipos de digestores de duas colunas. Digestor hidráulico (esquerda) e digestor vapor/líquido (direita) .....	19
Figura 17 - Evolução da altura da zona de lavagem no digestor.....	20
Figura 18 -Diagrama simplificado da unidade de produção de pasta, digestor a modelizar. .....	23
Figura 19 - Modelo conceptual das três fases em cada RPA.....	24
Figura 20 - Representação geral de um RPA, incluindo as entradas e saídas.....	25
Figura 21 - Algoritmo do programa geral. ....	34
Figura 22 - Diagrama de resolução do digestor. ....	35
Figura 23 - Perfil de concentração da Lenhina em Estado Estacionário. ....	37
Figura 24 - Perfil de concentração total de celulose presente no digestor.....	38
Figura 25 -Perfil de concentração total das hemiceluloses ao longo do digestor. ....	39
Figura 26 - Perfil do número de Kappa ao longo do digestor. ....	39
Figura 27 - Perfil do rendimento ao longo do digestor .....	40
Figura 28 -Perfil da AE para a lixívia retida e livre. ....	41
Figura 29 - Perfil do pH da lixívia na livre.....	41
Figura 30 - Perfil do ião $HS^-$ ao longo do digestor.....	41

Figura 31 - Perfil de sólidos orgânicos o longo do digestor. ....	42
Figura 32 - Perfil dos Sólidos Totais ao longo do Digestor .....	42
Figura 33 - Perfis de temperatura para ambas as fases. ....	43
Figura 34 - Perfil para a taxa de difusão de massa. ....	44
Figura 35 - Perfil da velocidade reacção relativa.....	44
Figura 36 - Perfil de velocidade da apara. ....	44
Figura 37 - Perfil de velocidade da lixívia livre.....	45

# Índice de Tabelas

Tabela 1 - Entradas necessárias ao modelo, condições operatórias.....	36
Tabela 2 - Composição da madeira (Kettunen, 2006). .....	36
Tabela 3 - Composições finais para aspara os cinco componentes, para as duas espécies.	36
Tabela 4 - Valores referentes à validação do modelo para várias produções. ....	45
Tabela 5 -Parâmetros cinéticos para folhosas (1) e coníferas (2). .....	53
Tabela 6 - Coeficientes estequiométricos de consumo da alcalinidade efectiva e ião sulfureto. ....	53

## Notação e Glossário

$A_j$	Área de secção do RPA numa dada zona do digestor	$m^2$
$A_{p,i}$	Parâmetro pré-exponencial $p = 1, 2$ e $i = 1, \dots, 5$	$m^3 / \text{kg} \cdot \text{min}$
$AA$	Alcalinidade Activa	$\text{gNa}_2\text{O}/\text{l}$
$AE$	Alcalinidade Efectiva	$\text{gNa}_2\text{O}/\text{l}$
$AT$	Alcalinidade Total	$\text{gNa}_2\text{O}/\text{l}$
$b_{i,l}$	Coefficientes estequiométricos de consumo da AE e do $\text{HS}^-$ $i = 1, \dots, 5$ $l = 1, \dots, 6$	$\text{g regente}/\text{g de sólido reagido}$
$Cp_{ext,j}$	Capacidade calorífica da lixívia livre externa	$\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$
$Cp_{f,j}$	Capacidade calorífica da lixívia livre	$\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$
$Cp_{e,j}$	Capacidade calorífica da lixívia retida	$\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$
$Cp_s$	Capacidade calorífica do sólido	$\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$
$Cp_l$	Capacidade calorífica da água	$\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$
$\Delta H_R$	Calor de reacção	$\text{kJ}/\text{kg}$
$D_j$	Difusão da lixívia livre para o interior das aparas	$\text{min}^{-1}$
$D_{E,j}$	Energia transportada pela difusão da lixívia para a apara	$\text{kJ}/\text{m}^3$
$D_{F,j}$	Energia transportada da apara para a lixívia	$\text{kJ}/\text{m}^3$
$ef$	Multiplicador efectivo de reacção	adimensional
$E_{p,i}$	Energia de activação $p = 1, 2$ e $i = 1, \dots, 5$	$\text{kJ}/\text{mol} \cdot \text{K}$
$FRCA1$	Caudal de Lixívia Branca Forte	$\text{m}^3/\text{min}$
$FRC11$	Caudal de Lixívia Negra ao topo	$\text{m}^3/\text{min}$
$FR9$	Caudal de Lixívia Negra fraca - Filtrado	$\text{m}^3/\text{min}$
$FI5$	Caudal de Reciclo de aquecimento da Bomba C5	$\text{m}^3/\text{min}$
$FI6$	Caudal de Reciclo de aquecimento da Bomba C6	$\text{m}^3/\text{min}$
$FI8$	Caudal de Reciclo de aquecimento da Bomba C8	$\text{m}^3/\text{min}$
$FI4$	Caudal de Circulação de topo	$\text{m}^3/\text{min}$
$FI9$	Caudal de selagem do M5	$\text{m}^3/\text{min}$
$FIC503$	Caudal de Lixívia Branca Forte ao reciclo da Bomba C5	$\text{m}^3/\text{min}$
$FRC 15$	Caudal de Extracção de Lixívia Negra	$\text{m}^3/\text{min}$
$FRC 14$	Caudal de descarga da Pasta mais água	$\text{m}^3/\text{min}$
$h_j$	Altura do RPA	$\text{m}$
$k_{p,i}$	Constantes de cinética $p = 1, 2$ e $i = 1, \dots, 5$	$\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{min}$
$M_{f,j}$	Massa de lixívia livre	$\text{kg}/\text{m}^3$
$M_{f,ext}$	Massa das correntes externas	$\text{kg}/\text{m}^3$
$M_{e,j}$	Massa de lixívia retida	$\text{kg}/\text{m}^3$
$M_{s,j}$	Massa de sólido	$\text{kg}/\text{m}^3$
$P_i$	Pressão dos ciclones $i = 1, 2$	$\text{kg}/\text{cm}^2$
$R_{e_i,j}$	Termo para a reacção dos componentes da lixívia $i = 1, \dots, 5$	$\text{kg}_{\text{reagente}} / (\text{m}^3 \text{min})$
$R_{s_i,j}$	Reacção da fase sólida	$\text{Kg}_{\text{componente}} / (\text{m}^3 \text{min})$
$S$	Sulfuridade	%
$T_{c,j}$	Temperatura da apara em cada RPA	K
$T_{f,j}$	Temperatura da lixívia livre ao longo do digestor	K
$T_{lb}$	Temperatura da Lixívia na corrente FRCA 1	K
$TR4$	Temperatura de topo (de entrada das aparas)	K
$TR5$	Temperatura antes de entrar no permutador do reciclo da Bomba C5	K
$TR6$	Temperatura antes de entrar no permutador do reciclo da Bomba C6	K

$TR8$	Temperatura antes de entrar no permutador do reciclo da Bomba C8	K
$TR 15$	Temperatura da corrente de extracção	K
$TRC5$	Temperatura à saída do permutador do reciclo da Bomba C5	K
$TRC6$	Temperatura à saída do permutador do reciclo da Bomba C6	K
$TRC8$	Temperatura à saída do permutador do reciclo da Bomba C8	K
$U$	Coefficiente de transferência de calor	$\text{kJ}/\text{min}\cdot\text{K}\cdot\text{m}^3$
$\dot{V}_{b,j}$	Volume ocupado pela lixívia livre após a dissolução do sólido	$\text{m}^3/\text{min}$
$\dot{V}_c$	Caudal de aparas	$\text{m}^3/\text{min}$
$V_{c,j}$	Volume de aparas num RPA	$\text{m}^3$
$V_{e,j}$	Volume de lixívia retida nas aparas	$\text{m}^3$
$\dot{V}_{ext}$	Caudal de lixívia externa que pode ser de entrada ou saída	$\text{m}^3/\text{min}$
$\dot{V}_{f,in,j}$	Caudal de lixívia na entrada de cada RPA	$\text{m}^3/\text{min}$
$\dot{V}_{f,out,j}$	Caudal de lixívia na saída de cada RPA	$\text{m}^3/\text{min}$
$V_{f,j}$	Volume de lixívia livre em cada RPA	$\text{m}^3$

### Letras gregas

$\varepsilon$	Porosidade da apara	adimensional
$H$	Compactação, fracção de líquido em cada RPA	adimensional
$\rho_{s_i}$	Concentração dos elementos do sólido $i=1,..5$	$\text{Kg}_{\text{componente}}/\text{m}^3$
$\bar{\rho}_s$	Densidade do material à entrada do digestor	$\text{Kg}_{\text{material}}/\text{m}^3$
$\rho_{e_i}$	Concentração dos componentes da lixívia retida	$\text{Kg}_{\text{componente}}/\text{m}^3$
$\rho_{f_i}$	Concentração dos componentes da lixívia livre	$\text{Kg}_{\text{componente}}/\text{m}^3$
$\rho_{f_i,ext}$	Concentração dos componentes da lixívia das entradas ou saídas externas	$\text{Kg}_{\text{componente}}/\text{m}^3$
$\alpha$	Fracção de eucalipto na alimentação	adimensional

### Índices

$0$	Variável inicial
$i$	Índice de componente de sólido ou líquido
$j$	Índice referente ao RPA
$p$	Espécie

### Lista de Siglas

RPA	Reactor perfeitamente agitado
EDOs	Equações diferenciais Ordinárias
SA	Sociedade Anónima
OPA	Oferta de aquisição Publica
LU	Lúmen
PW	Parede Primária
ML	Lamela Média
Si	Parede secundária $i=1,2,3$

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

A indústria da pasta e do papel tem um peso elevado na economia mundial, sendo muito importante para as exportações, visto apresentarem taxas de cobertura de 40 % em relação às importações, no caso da economia Portuguesa. A nível nacional, a produção de pasta e papel tem aumentado consideravelmente, em 15% para a pasta e 55% para o papel, desde 1997. No ano 2007, a produção nacional de pasta para papel foi de 2.09 milhões de toneladas, apresentando uma tendência crescente e sucessiva nesta última década (Celpa e Recipac 2007).

A pasta de celulose é um material fibroso que pode ser produzido por métodos químicos, mecânicos e combinação destes, sendo a matéria-prima a madeira ou outros materiais celulósicos. O processo designado por *kraft* baseia-se na extracção de lenhina da madeira, libertando assim as fibras, através da utilização de misturas de reagentes químicos como o hidróxido de sódio e sulfureto de sódio (lixívia branca). Esta operação decorre num equipamento designado por digestor, que se apresenta como uma coluna cilíndrica com uma altura de 70 metros. Neste equipamento ocorrem os mais diversos e complexos fenómenos físico-químicos, sendo os mais importantes a difusão e a reacção.

A modelização deste processo pode tornar-se uma ferramenta importante de apoio à decisão para a determinação das condições de operação, estudos de controlo e optimização do digestor, como se verifica através da extensa literatura nesta área. Os modelos existentes apresentam uma evolução representativa desde os pioneiros, este que partiram por métodos empíricos até aos balanços detalhados de massa, energia e de quantidade e movimento. Os modelos referidos podem ser adaptados aos diferentes tipos de digestores e apresentam resultados validados a nível industrial permitindo a previsão de variáveis importantes, como sejam o número de *Kappa* e o rendimento (*Yield*) (Rantanen, 2006).

A empresa Portucel Viana, produtora de papel industrial do tipo *kraftliner*, no seu sector de produção de pasta, dispõe de um digestor hidráulico com mais de trinta anos de funcionamento. A empresa apresentou interesse na modelização do seu digestor, com vista a possibilitar o estudo das condições de operação, com a finalidade de obter pasta com características de qualidade mais próximas das desejadas.

Assim, o trabalho desenvolvido tem como objectivo geral proposto, a modelização do digestor da empresa Portucel Viana. Ainda como objectivos, são referidos a simulação em estado estacionário e validação do modelo, para diferentes cenários de produção.

As principais etapas constituintes do trabalho desenvolvido foram:

- Pesquisa bibliográfica, estudo de modelos e formas de resolução.
- Validação do modelo seleccionado, através da reprodução pelos dados fornecidos pelos autores. A aplicação informática utilizada na resolução numérica do modelo foi o MATLAB R2008a®
- Estudo detalhado do processo de produção de pasta presente na Empresa Portucel Viana, pela análise de diagramas de fluxo do processo, mapas de controlo do digestor e do sistema de supervisão do processo.
- Construção de um modelo, que engloba o digestor assim como os equipamentos anexos para a possível validação do modelo. A construção do modelo teve por base os modelos estudados e validados na literatura.
- Simulação do estado estacionário para diferentes produções.
- Validação do modelo de acordo com informação disponível do digestor.

## 1.2 Contributos do Trabalho

Os aspectos inovadores deste trabalho centram-se na construção e adaptação de um modelo ao digestor da Portucel Viana. O modelo contempla a mistura das espécies, pela introdução do parâmetro de mistura no mesmo. O modelo desenvolvido integra os equipamentos que influenciam a operação do digestor, aproximando este à realidade. O desenvolvimento deste mesmo modelo proporciona à empresa uma ferramenta de apoio à decisão, assim como, um estudo detalhado de fenómenos presentes no digestor. Com este modelo existe a possibilidade de simular diferentes cenários, visto ser bastante flexível e integrar as variáveis que configuram o cozimento da madeira ao longo do digestor.

## 1.3 Organização da Tese

A tese encontra-se dividida em 11 capítulos e 1 anexo.

No Capítulo 1, Introdução, apresenta-se a contextualização do projecto e é dada a informação básica para o enquadramento dos objectivos e resultados. Descreve o problema em estudo e a ordem de trabalhos na realização do projecto, assim como, os aspectos inovadores da sua aplicação. Por fim, apresenta de forma sucinta, as diferentes secções constituintes da tese.

No Capítulo 2, Estado da Arte, é abordada a evolução dos modelos para os digestores de madeira, iniciando-se por métodos empíricos até aos métodos mais avançados de computação.

No Capítulo 3, Portucel Viana, apresenta-se a empresa onde o projecto foi desenvolvido, através do produto e principais actividades.

No Capítulo 4, Processo de produção de pasta, são introduzidos os conceitos de cozimento *kraf*, assim como, das variáveis mais importantes do processo. São abordados temas como as matérias-primas e processo de cozimento *kraft*.

No Capítulo 5, Digestor contínuo, é apresentado o digestor contínuo, assim como, a sua evolução ao longo de décadas.

No Capítulo 6, O digestor da Portucel Viana, é apresentado em pormenor a unidade principal de produção de pasta e o equipamento em estudo.

No Capítulo 7, Modelo, é descrito o modelo da literatura (Wisnewski et al., 1997), que é a base da modelização do digestor em estudo.

No Capítulo 8, Modelo para a Portucel Viana, é descrito o modelo conceptual, a forma de resolução e o ponto de entrada do sistema.

No Capítulo 9, Resultados das Simulações e Discussão, refere-se à apresentação dos resultados do modelo para produção de 12 rpm e os perfis das variáveis importantes. É aqui, também presente os parâmetros de validação do modelo.

No Capítulo 10, Conclusões, apresenta-se a análise sumária dos resultados.

No Capítulo 11, Avaliação do trabalho realizado, é realizada a avaliação dos resultados obtidos, tendo por base atingir os objectivos iniciais, a descrição de outros trabalhos realizados paralelamente à execução deste projecto. Apresentam-se ainda as limitações encontradas e são realçadas recomendações para futuros desenvolvimentos no âmbito deste projecto. Por fim, é realizada uma apreciação pessoal e final de todo o trabalho desenvolvido.

No Anexo 1, encontram-se as constantes do modelo de Wisnewski et al. (1997), assim como, os resultados da reprodução deste modelo.

## 2 Estado da Arte

Nas últimas décadas, a modelização do processo de cozimento *kraft* da madeira na produção de pasta evoluiu significativamente, como consequência do interesse suscitado pela indústria do papel. O aparecimento e desenvolvimento de ferramentas matemáticas e computacionais de modelização apoiaram esta evolução.

O primeiro modelo do processo de cozimento *kraft* surgiu para digestores por partidas no ano de 1957 por Vroom, que desenvolveu uma correlação entre a temperatura e o tempo de cozimento, agrupando estas duas variáveis numa única variável designada por *H-factor* (Vroom, 1957). Este modelo ainda é utilizado na indústria do papel, mas adaptado para os digestores contínuos sendo uma das variáveis de análise do cozimento. A variável *H-factor* representa satisfatoriamente a relação de dependência das reacções cinéticas com a temperatura, sendo assim, uma variável importante para o sistema de controlo do digestor. Além deste modelo empírico, também outros modelos foram desenvolvidos. O modelo designado por *Hatton's Kappa number* é um dos mais conhecidos (Hatton, 1973). Este modelo estabelece as relações entre as grandezas que caracterizam a pasta, como por exemplo rendimento e o número de *Kappa* com o *H-factor* e com a variável processual, denominada de carga alcalina. Em digestores por partidas, Olm e Tistad (1979) desenvolveram modelos físicos, com descrições mais detalhadas dos fenómenos existentes no cozimento, sendo posteriormente ajustados por outros investigadores (Paulonis e Krishnagopalan, 1988; Lee e Datta, 1994; Vanchinathan e Krishnagopalan, 1997).

Uma contribuição relevante no desenvolvimento de modelos para digestores contínuos iniciou-se com o conhecimento da cinética da deslenhificação. Os modelos cinéticos podem dividir-se em dois grandes grupos: (i) modelos a 3 estados, desenvolvidos por investigadores da Universidade de Washington (Lémon e Teder, 1973) e (ii) modelos *Purdue*, desenvolvidos pela universidade de *Purdue* (Smith e Williams, 1974).

Nos modelos cinéticos do primeiro grupo são apenas tratados inicialmente dois componentes da madeira: a lenhina e os hidratos de carbono. A cinética é dividida em três etapas: inicial, *bulk* e residual, sendo estes modelos melhorados por Gustafson et al. (1983), através da melhoria dos parâmetros cinéticos e por Pu (1991) com a divisão do grupo das fibras em hemiceluloses e celuloses. Os trabalhos desenvolvidos anteriormente baseavam-se apenas nas coníferas e foi extrapolado por Nóbrega e Castro (1997) que estudaram a deslenhificação de folhosas com um modelo conceptual semelhante ao definido por Pu (1991).

No modelo *Purdue*, o material sólido (aparas de madeira) é dividido em diversos componentes que são tratados separadamente, podendo ser desde lenhina (alta e baixa reactividade),

celulose, hemicelulose (xilanas e mananas). A cinética é desenvolvida para cada componente separadamente e para as diferentes espécies.

O estudo dos fenómenos físicos existentes no escoamento e no grau de empacotamento das aparas no digestor propriamente dito, iniciou-se por Johnsson (1971), que desenvolveu os primeiros balanços de massa e energia. É da autoria deste investigador o desenvolvimento dos primeiros modelos dinâmicos.

O modelo *Purdue*, desenvolvido por Smith e Williams (1974) para digestores contínuos, consiste numa associação de reactores perfeitamente agitados (RPAs) em série, com as entradas e saídas externas localizadas em zonas específicas, sendo exemplos os pontos de aquecimentos e a zona de extracção. Em cada RPA é considerado a existência de três fases: fase sólida (aparas de madeira), fase de lixívia retida (lixívia que se encontra no interior das aparas poros das aparas) e fase de lixívia livre (lixívia livre que envolve as aparas).

Christensen et al. (1982) basearam-se no modelo de *Purdue* e promoveram melhorias, principalmente no modelo cinético. Neste trabalho, a madeira foi dividida consoante os géneros presentes na divisão das gimnospérmicas do Reino *Plantae*, mais concretamente em resinosas (*softwood*) e folhosas (*hardwood*) e os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir de dados experimentais. O ajuste da cinética para as diferentes espécies é efectuado usando um multiplicador efectivo de reacção. Foi introduzido também na cinética, a parte não-reactiva para as fibras, obtendo-se melhorias significativas no desempenho deste modelo relativamente ao modelo original.

Härkönen (1987), desenvolveu um modelo que inclui os balanços de quantidade e movimento, massa e energéticos de forma a descrever a relação existente entre as duas fases, aparas e a lixívia circundante. A partir de uma instalação experimental, foram efectuados cozimentos que apoiaram assim, a construção das correlações para o empacotamento das aparas e para resistência do fluido livre por entre as partículas. O modelo foi desenvolvido para estado estacionário e as equações do modelo foram resolvidas na direcção axial e radial. Nesta aproximação, o líquido retido e o próprio material sólido não foram diferenciados, ou seja, são considerados uma só fase, sendo a outra o líquido livre.

Michelsen (1995) combina os trabalhos desenvolvidos por Christensen (1982) e Härkönen (1987) e desenvolve um modelo dinâmico que facilita a compreensão do digestor *Kamyr* industrial recorrendo a balanços mássicos, energéticos e de quantidade e movimento. O modelo desenvolvido apresenta em especial as interacções complexas entre o movimento vertical da massa e a reacção química. Os fundamentos que originaram o modelo tinham os conceitos definidos por Härkönen (1987) no seu modelo de escoamento de duas fases. Em relação ao modelo cinético, o modelo de Michelsen (1995) é uma versão simplificada do modelo de Christensen et al. (1983), em que a madeira era apenas dividida em lenhina e

hidratos de carbono. A interface de difusão usada para a explicação da transferência de massa baseou-se nos coeficientes para a alcalinidade efectiva e sólidos dissolvidos desenvolvidos por Gustafson (1983) e Christensen et al. (1982). Este modelo tem a capacidade de avaliar a hidrodinâmica do escoamento com algum detalhe e serve como meio de previsão do número Kappa numa gama entre 150 a 50, devido às simplificações introduzidas na cinética. Assim, o modelo é capaz de prever o número de *Kappa*, o empacotamento das aparas, as velocidades do líquido e das aparas e o nível das aparas.

Wisnewski et al. (1997) desenvolveram um modelo seguindo as linhas orientadoras desenvolvidas pelos investigadores anteriores. O modelo é baseado nos princípios fundamentais de massa e energia. A aproximação a RPAs é também usada por estes investigadores. Este modelo ficou conhecido como uma extensão do modelo de *Purdue* em que foram melhoradas as cinéticas e eliminadas algumas das simplificações do modelo original. Este modelo é industrialmente aceite e pode ser utilizado na previsão dos perfis de massa e temperaturas, assim como para estudos de digestores ao nível de simulação, optimização e modelização.

Fernandes et al. (1999) desenvolveram um modelo para um digestor particular, do tipo ITC (Cozimento Isotérmico, siglas em inglês). O procedimento seguido baseou-se em estudos anteriores, sendo a compactação melhorada através de correlações definidas pelo construtor do equipamento podendo assim obter um perfil de velocidades, sem efectuar os balanços à quantidade de movimento. A espécie estudada é referente ao *Eucalyptus Globulus*.

Bhartiya et al. (2003), desenvolveram um modelo que integra os trabalhos desenvolvidos por Wisnewski et al. (1997) e Michelsen (1995), eliminando algumas deficiências apresentadas pelos modelos anteriores. Este trabalho originou o modelo designado por Modelo Termo - Hidráulico para digestores em contínuo.

Técnicas mais recentes de modelização têm sido aplicadas aos digestores, como é o caso de técnicas computacionais avançadas. Dayal et al. (1994) desenvolveram um modelo empírico de previsão do número de *Kappa* (*variável representativa do grau do cozimento da madeira*) utilizando dois métodos: (i) redes neuronais artificiais e (ii) mínimo dos quadrados. Baseando-se em resultados da modelização pelo método mínimos quadrados, o número de variáveis de entrada é reduzido para cinco. As variáveis de entrada são essencialmente as concentrações de alcalinidade efectiva na zona de aquecimento, o caudal de lixívia branca, a velocidade das aparas e o caudal de descarga.

Murtovaara et al. (1999) através do uso de redes neuronais artificiais conseguiram modelizar o número *Kappa*. Neste estudo, a alcalinidade, os sólidos totais dissolvidos, a quantidade de lenhina e a temperatura de um digestor convencional eram alimentadas em linha ao modelo.

Observaram ainda que as redes neuronais artificiais eram mais aceitáveis em condições estáveis dos processos e quando existia um enorme historial disponível.

Os modelos mais recentes introduzem outro ponto importante que é a transição de espécie, ou seja, a alteração entre espécies consoante as necessidades da máquina de papel ou ainda mais complexo a utilização de uma mistura de 2 espécies. A introdução deste conceito de transição entre espécies foi estudada por Christensen et al. (1983). Puig et al. (2000) e Doyle e Puig (2001) aprofundaram a descrição dos fenómenos físicos na presença das duas espécies ao mesmo tempo no interior do digestor pela adição de um parâmetro de mistura. Bhartiya et al. (2003) e Kayihan et al. (2005) apresentam descrições detalhadas das transições com exemplos industriais. Estes modelos baseiam-se em modelos fenomenológicos já existentes e desenvolvidos ao longo do tempo, no caso de técnicas computacionais mais avançadas, Dufour et al. (2005) desenvolveram estratégias de modelização através da aplicação das redes neuronais artificiais com misturas de espécies.

O trabalho em seguida apresentado segue essencialmente os trabalhos desenvolvidos por Wisnewski et al. (1997) e Fernandes et al. (1999). Concentrando-se fundamentalmente nos princípios dos balanços de massa e energia, assim como na cinética. O estudo efectuado também tem em atenção o facto de a alimentação ao digestor ser mista (pinho/eucalipto). Posteriormente o modelo desenvolvido é validado ao digestor contínuo da Portucel Viana. Os desenvolvimentos na área de modelização do digestor eram mínimos. Apesar do conhecimento dos diversos fenómenos presentes no processo, apenas existiam balanços materiais de tipo caixa negra que omitem o que ocorre no interior do digestor.

## 3 Portucel Viana

A norte de Portugal, no concelho de Viana do Castelo, freguesia de Deocriste, está localizado o complexo industrial, a empresa Portucel Viana. Esta é uma importante unidade fabril promotora de desenvolvimento industrial na região norte do País, onde a sua principal actividade é a produção de papel do tipo *Kraftliner*. Esta empresa já está instalada há mais de trinta anos, desde 1965, começando efectivamente a produção deste tipo de papel de 1974. Foi designada inicialmente de Celnorte, mas após ter sido nacionalizada, em 1976 adquiriu o nome de Portucel Viana. Desde 2007 que a empresa pertence na totalidade ao grupo Europac.



Figura 1 -Portucel Viana.

No ano de 2008, a produção anual de papel situou-se nas 308 mil toneladas de papel e os volumes de negócios foram superiores a 160 milhões de euros, estes resultados acompanham um crescimento contínuo ao longo dos anos anteriores, por diversos projectos de aperfeiçoamento da unidade fabril.

### 3.1 Produto

O *Portoliner* é a designação comercial do produto fabricado pela empresa Portucel Viana. Este produto é um papel do tipo Kraftliner destinado à indústria de embalagem de cartão canelado. Este papel é produzido em gramagens entre 115 e 300 g/m<sup>2</sup>. O papel *Portoliner* é constituído por duas camadas, de forma a diferenciar as propriedades das duas faces: a base apta à colagem de caneladura e a cobertura para melhor acabamento.

A característica persistente neste tipo de papel é a tradicional resistência ao rebentamento, acrescentando-se outras características como a resistência à compressão, rigidez, comportamento em atmosfera húmida e características de superfície, que se devem à adição de uma pequena quantidade de fibra de eucalipto, permitindo a impressão.

### 3.2 Complexo industrial - principais actividades

A unidade fabril da empresa Portucel Viana é constituída por cinco principais actividades: Preparação de Madeiras, Produção de Pasta, Recuperação Química, Produção de Energia e Produção de Papel. Outros produtos, de valor acrescentado, são os extractáveis da madeira, como é o caso do *Tall-Oil* e da Terebintina e ainda a energia eléctrica, que podem ser acrescentados às vendas de papel *kraftliner*.

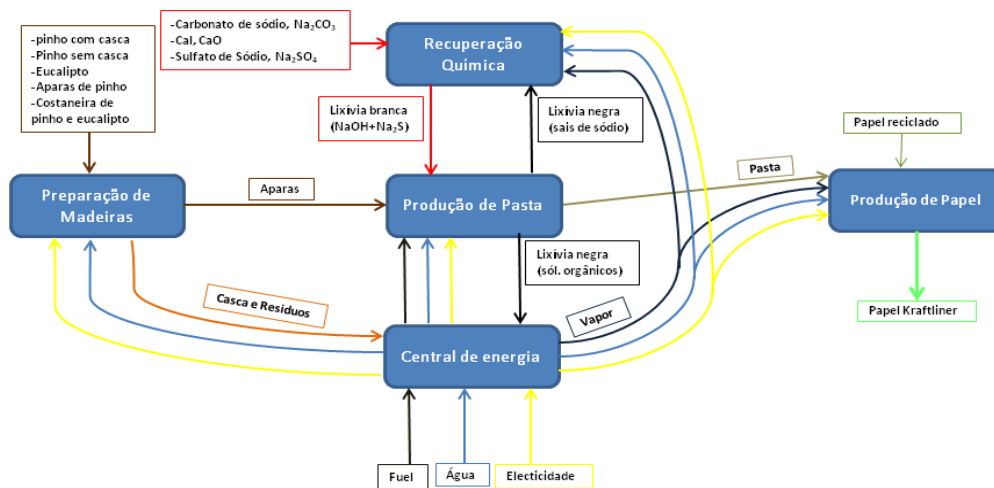


Figura 2 - Diagrama geral da fábrica integrada da Portucel Viana.

Na etapa de preparação de madeiras, ocorrem algumas operações unitárias como é o caso da remoção da casca dos toros, destroçamento dos toros em aparas de madeira e crivagem das aparas de madeira mediante o tamanho pretendido. A armazenagem das aparas é realizada pela forma de pilhas ao ar livre. Na etapa de produção de pasta, as aparas de madeira são introduzidas no digestor com lixívia branca, processando-se a deslenhificação. Os produtos desta importante operação são a pasta de celulose e lixívia negra. Operações como a lavagem da pasta são também efectuadas nesta etapa. A etapa seguinte refere-se à produção de papel kraftliner e ocorre na máquina de papel. A central de energia produz vapor e electricidade (unidade de cogeração), por meio da queima de desperdícios, resíduos da preparação das madeiras e da lixívia negra, mais combustíveis fósseis (Gás natural). A produção de electricidade é suficiente para tornar a fábrica auto-sustentável e ainda parte da electricidade é vendida à rede. A recuperação química é uma importante etapa visto conseguir-se reciclar parte dos reagentes não consumidos nas reacções do digestor, sendo as correntes oriundas da central energética e da produção de pasta.

## 4 Processo de produção de Pasta

Os processos de produção de pasta podem ser do tipo mecânico, semi-químico e só químico. No processo mecânico são aplicadas forças de corte de grande intensidade à madeira que promovem o rompimento das ligações entre as fibras. O processo semi-químico baseia-se em tratamentos químicos e mecânicos de modo a transformar em madeira a pasta. No processo químico são utilizados compostos químicos para promover a dissolução da lenhina (deslenhificação).

O Processo em estudo para a produção de pasta é apenas químico, sendo conhecido mais concretamente como processo *kraft*. A madeira e os agentes alcalinos de cozimento são as matérias-primas, sendo os produtos deste processo a lixívia negra e pasta de papel.

### 4.1 Matérias-Primas

O processo do tipo *kraft* implica o conhecimento das espécies de madeira. Neste conhecimento, é fundamental recolher informação sobre os constituintes da madeira, assim como, a sua composição. As lixívias adquirem diversas cores consoante a etapa do processo, como se explica na secção 4.1.2.

#### 4.1.1 Madeira

A produção de pasta celulósica pode ser efectuada a partir de várias espécies, sendo que dentro desta imensidão do Reino *Plantae*, as divisões das Gimospérmicas e Angiospérmicas incluem maioritariamente as espécies utilizadas na produção de pasta celulósica pelo processo *kraft*.

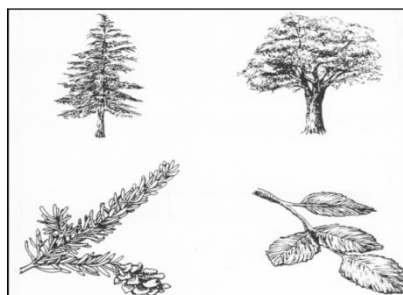


Figura 3 - Coníferas (esquerda) e Folhosas (direita) (Portucel Viana, 2006).

Na divisão das folhosas existem 12 000 espécies e coníferas existem 600 espécies. A matéria-prima utilizada no processo da Portucel Viana inclui duas espécies, *Pinus Pinaster* e *Eucalyptus Globulus*, que pertencem respectivamente às divisões coníferas e folhosas.

A composição química da madeira é sobejamente conhecida, sendo dividida geralmente em lenhina, celulose e hemicelulose. Esta composição pode variar, dependendo da divisão e da própria espécie.

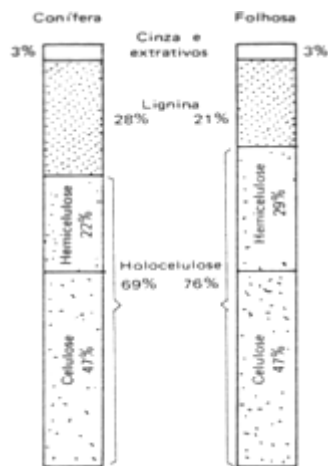


Figura 4 - Distribuição das percentagens pelos constituintes da madeira (Portucel Viana, 2006).

A celulose é um polímero natural, dos mais abundantes na natureza e predominante nas resinosas e folhosas. Este homopolissacarídeo apresenta o grau de polimerização de 10000. O único monómero é a β-D-glucopirranose, em que união de dois origina a celobiose, a unidade estrutural da celulose. Pela união destas e a conformação em cadeira permite obter ligações alinhadas no plano termodinamicamente estáveis. A existência de pontes de hidrogénio entre as cadeias de moléculas, aliadas às forças de Van Der Waals, origina uma estrutura compacta e ordenada permitindo assim que grande parte da celulose seja cristalina. A característica higroscópica deve-se às zonas amorfas da celulose.

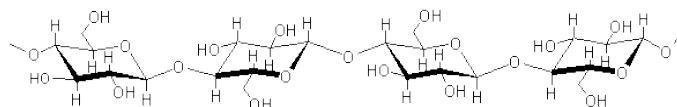
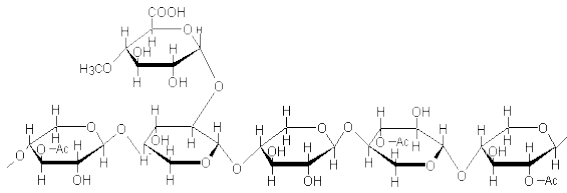
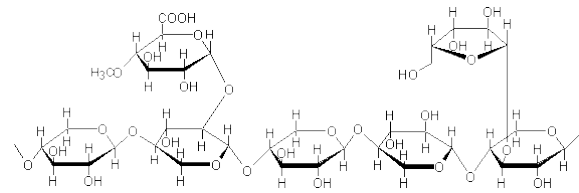


Figura 5 - Fórmula estereoquímica da celulose. (retirado de: <http://www.estv.ipv.pt/PaginasPessoais/bruno/Tec%20inf.htm>)

As hemiceluloses são heteropolímeros naturais, mas também polissacarídeos com diferentes monómeros, entre os quais glucose, galactose, manose, xilose e arabinose. O grau de polimerização varia entre 100 e 200, as hemiceluloses das folhosas e coníferas diferem não só em percentagem mas também em composição química. Estas desempenham uma importante função na vida das plantas por serem hidrófilas e absorverem assim, grandes quantidades de água.



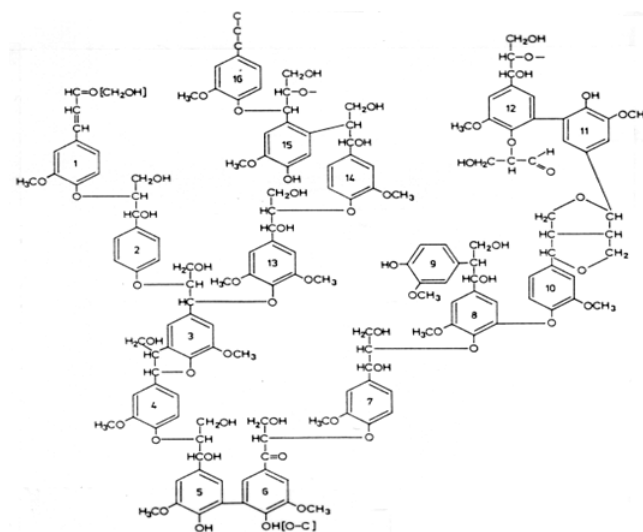
**Figura 6 - Fórmula das O-acetil-4-O-metilglucuronoxilanas da madeira das folhosas.**  
(retirado de: <http://www.estv.ipv.pt/Paginas/Pessoais/bruno/Tec%20inf.htm>)



**Figura 7 -Fórmula das 4-O-metilglucuronoxilanas da madeira das coníferas.**  
(retirado de: <http://www.estv.ipv.pt/Paginas/Pessoais/bruno/Tec%20inf.htm>)

A lenhina é um polímero fenólico polidisperso, sem estrutura supramolecular organizada e tem origens ligeiramente diferentes dos polissacarídeos anteriores. É formada por um sistema aromático de fenilpropano e propilbenzeno, originando uma rede tridimensional. Este componente é importante porque confere rigidez, impermeabilidade e defesa a ataques externos. Apresenta peso molecular médio de 20000 para resinosas e um pouco menor para folhosas (cerca de 100 monómeros). É muito pouco higroscópica, absorvendo pouca humidade, sendo este, o elemento o principal composto a dissolver no processo *kraft*.

Os extractáveis são substâncias pertencentes a várias classes de compostos químicos pelo que é difícil classificá-los exaustivamente. Podem ser classificados em compostos aromáticos, terpenos e outros compostos que incluem, por exemplo gorduras, ceras e açúcares.



**Figura 8 - Possível estrutura química da lenhina (Grace e Malcolm, 1983).**

O estudo das fibras revela-se importante para que a qualidade do papel seja superior, assim como o estudo do ataque químico de forma a minimizar a deterioração das fibras. As paredes das fibras são constituídas por várias camadas: parede primária (PW), parede secundária (S1,S2,S3), Lamela média (ML) e lúmen (LU).

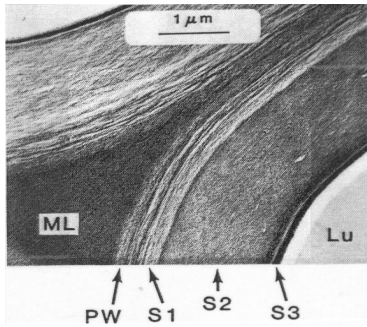


Figura 9 - Constituição da parede celular (Grace e Malcolm, 1983).

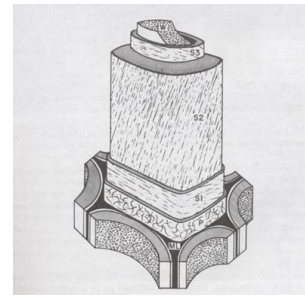


Figura 10 - Estrutura da parede celular da madeira.

(retirado de: <http://www.estv.ipv.pt/Paginas/Pessoais/bruno/Tec%20inf.htm>)

Cada uma destas camadas é constituída pelos elementos químicos lenhina, celulose e hemicelulose. A lamela média (ML) é constituída genericamente por lenhina. Na parede primária (PW) são visíveis microfibrilas de celulose embebidas por uma matriz de lenhina e hemicelulose. A parede secundária externa (S1) é constituída por celulose e hemicelulose mas ainda conta com uma elevada percentagem de lenhina. As outras camadas secundárias são constituídas por celuloses e hemiceluloses sendo a S3 a primeira a contactar com os reagentes de reacção.

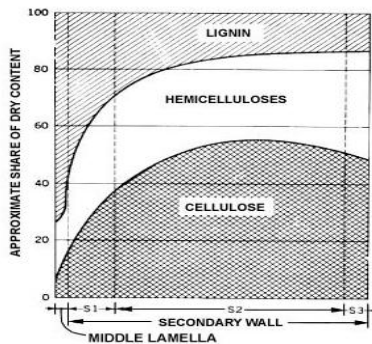


Figura 11 - Distribuição dos componentes dos elementos químicos da madeira pelos constituintes da madeira. (retirado de: <http://www.knowpulp.com>)

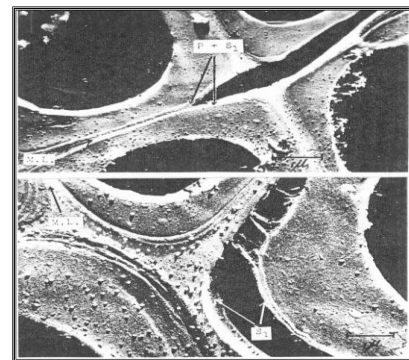


Figura 12 - Separação das fibras pela lamela média por acção dos agentes alcalinos. (Grace e Malcolm, 1983).

### 4.1.2 Lixívias

As fases líquidas que actuam no processo kraft são designadas de lixívia e estão presentes nos reagentes, assim como, nos produtos à saída do digestor. Estas são identificadas perante a cor adquirida nas diferentes partes do processo.

A lixívia branca é constituída, por norma no processo kraft, por Hidróxido de Sódio (NaOH), Sulfureto de Sódio (Na<sub>2</sub>S), Carbonato de Sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e Sulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Este último em pequena quantidade, sendo que a maior representação é do NaOH, acima dos 50%. Esta lixívia é produzida *in situ*, por uma unidade de caustificação, onde o Hidróxido de Cálcio

(Ca(OH)<sub>2</sub>) reage com o Carbonato de Sódio originando Hidróxido de Sódio e Carbonato de Cálcio.

A lixívia branca entra no digestor e à saída deste a lixívia apresenta uma cor negra, acabando por ser a sua designação à saída do digestor. Esta lixívia é rica em compostos orgânicos que foram dissolvidos pela lixívia branca, produtos de reacção. Esta é queimada na caldeira de recuperação, originando um fundente rico em sais de sódio, usualmente designado por *Smelt*.

O *Smelt* é dissolvido com lixívia branca fraca originando a lixívia verde. Este processo fundamentalmente é um ciclo de regeneração, como se pode ver na Figura 2.

Estas lixívias são caracterizadas quimicamente mediante certas terminologias, sendo todas as medições padronizadas em gNa<sub>2</sub>O/L.

- Alcalinidade Total (AT) - corresponde à soma de todas as concentrações dos compostos de sódio:  $AT = NaOH + Na_2S + Na_2CO_3$ .
- Alcalinidade Activa (AA) - é a soma dos componentes com influência na reacção:  $AA = NaOH + Na_2S$ .
- Alcalinidade Efectiva (AE) - é a soma dos componentes que influenciam a reacção efectivamente:  $AE = NaOH + \frac{1}{2} Na_2S$ .
- Sulfuridade (S%) - é a relação percentual da quantidade de Na<sub>2</sub>S pela divisão da AA.

## 4.2 Processo Kraft

No ano de 1879, Dahl, um químico alemão, utilizou Sulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como químico para regenerar o hidróxido de sódio (NaOH), no cozimento da madeira. Na realidade formou-se Sulfureto de Sódio (Na<sub>2</sub>S), que surpreendentemente originou uma deslenhificação mais rápida e pastas mais fortes, com o tempo de cozimento menor e uma menor degradação das fibras. Nos trabalhos seguintes, Dahl reportou ainda a descoberta do processo de recuperação química, que representa uma evolução tanto ou mais importante que o processo *kraft*.

A pasta produzida pelo processo *kraft*, é um método plenamente químico, pelo uso de compostos como Hidróxido de Sódio e Sulfureto de Sódio. Esta lixívia branca é caracterizada por um pH 12. As temperaturas de cozimento estão compreendidas entre os 140 a 170°C. O tempo de residência das aparas é de cerca de 3 a 8 horas de forma a dissolver a lenhina contida nas fibras e separar as fibras.

### 4.2.1 Reacções presentes no processo kraft

As reacções, promovidas pela lixívia branca e os componentes da madeira no processo *kraft*, são distribuídas pelos hidratos de carbono e lenhina.

- Reacções dos hidratos de carbono:
  - Deacetilação
  - *Peeling* (descascamento)
  - Hidrólise alcalina
  - Reprecipitação
  
- Reacções da lenhina:
  - Reacções de deslenhificação
  - Reacções de condensação
  - Reprecipitação

As reacções que mais atingem os hidratos de carbono, são as reacções de *Peeling* e hidrólise alcalina. As reacções de *Peeling* dão-se essencialmente a temperaturas inferiores à temperatura de cozimento, entre 100 e 150 °C e são mais intensas nas hemiceluloses e menos intensas nas celulosas. A hidrólise alcalina ocorre preferencialmente a temperaturas superiores a 170 °C (por norma esta temperatura é superior à temperatura de cozimento), sendo a celulose o composto afectado. Para as lenhinas as reacções de condensação e reprecipitação são mínimas em relação à reacção de deslenhificação.

#### 4.2.2 Descrição do processo Kraft

O processo *kraft* pode ter dois tipos de operação, em contínuo ou por partidas. O caso em estudo realiza-se em contínuo, pelo que a descrição será direccionada para este tipo de processo.

A alimentação das aparas e o contacto com vapor de água é a primeira das operações unitárias. Esta etapa é importante para remoção do ar no interior das aparas e assegurar a óptima operação do digestor. A remoção de ar por vapor promove uma penetração uniforme da lixívia de cozimento na etapa de impregnação. Se a remoção de ar tiver uma baixa eficiência, o licor não irá humedecer a área superficial do capilar das aparas e o cozimento não uniforme pode ocorrer. No pior dos casos, a densidade gerada pelas aparas, líquido e ar podem não fornecer energia suficiente para provocar o movimento descendente (densidade da aparas ser menor que o líquido circundante).

Após a remoção do ar ocorre a impregnação da lixívia na zona de impregnação. Esta pode ocorrer numa coluna isolada ou na zona superior do digestor. A penetração deve ser rápida e uniforme de modo a minimizar o gradiente dos reagentes químicos na etapa de reacção e a aumentar a densidade das aparas de madeira. Este fenómeno ocorre através dos capilares e

do lúmen das aparas. A difusão é outro dos mecanismos presentes, em que os iões se vão difundir no interior das aparas através do líquido que humedece as fibras.

A primeira regra na zona de cozimento é que esta promova um volume e tempo de retenção necessário para promover uma reacção extensa. Mais especificamente, a zona de cozimento deve ter um tempo de retenção suficiente para que a deslenhificação seja completa, sem que sejam necessárias temperaturas excessivas, não superiores a 165 °C. Tecnicamente, o tempo deve ser no mínimo 1.5-2.5 horas (Rantanen, 2006).

Dependendo do processo em uso, este pode conter a zona de lavagem, em que o processo chave é a difusão; naquela a pasta produzida é lavada com uma lixívia negra fraca que é introduzida pela base.

As variáveis de controlo importantes do processo *kraft* são:

- As espécies de madeira (todas as espécies podem ser transformadas em pasta), a geometria e limpeza das aparas;
- As condições de impregnação, devido aos consumos das hemiceluloses;
- A carga alcalina (razão entre a concentração de AE e o caudal de aparas);
- A concentração da alcalinidade efectiva e razão líquido/madeira;
- A sulfuridade;
- O tempo e a temperatura e seus perfis no digestor.

Outras variáveis importantes relacionadas com a Madeira são:

- As espécies e composição química;
- A idade e localização original da árvore;
- O tempo de armazenamento diminuição dos extractivos;
- As propriedades morfológicas - dimensões das aparas e fibras e distribuição de tamanhos;
- A humidade das aparas;
- A densidade das aparas;

## 5 Digestor Contínuo

A história do cozimento *kraft* contínuo data dos inícios de 1930. Os primeiros desenvolvimentos não tiveram sucesso pois surgiram problemas na forma de introdução das aparas no interior do digestor pressurizado e na descarga da pasta a partir do digestor.

O desenvolvimento deste processo contínuo foi alcançado apenas por uma empresa, Kamyrr. Esta empresa tornou-se dominante neste ramo visto conter as patentes e o desenvolvimento necessário. A capacidade de produção e a economia têm sido os percussores do desenvolvimento da indústria da pasta.

### 5.1 Digestores convencionais - Evolução

Os primeiros digestores eram completamente cheios de lixívia até ao topo e devido a esta característica passaram a ser designados por digestores hidráulicos. O aquecimento das aparas e da lixívia é efectuado indirectamente pela utilização de permutadores de calor. Posteriormente, foi desenvolvido um digestor que utiliza o vapor para aquecimento directo das aparas no topo do digestor, ficando conhecido como digestor de fase vapor/líquido.

Comparando os separadores de topo de cada tipo de digestor, podem observar-se as diferenças existentes nestes equipamentos. A peça do topo é constituída por um parafuso sem fim rodeado por crivos, que representam uma barreira que impede as aparas de serem novamente arrastadas pelo fluido de transporte. As aparas nesta zona têm um sentido descendente aplicado pelo parafuso sem-fim para os digestores hidráulicos. No digestor de fase líquido/vapor o sentido oferecido pelo parafuso sem-fim é ascendente.

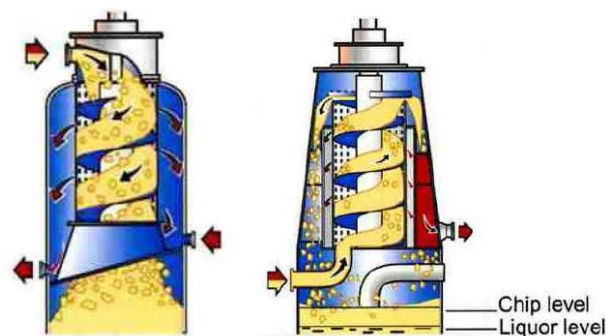


Figura 13 - Separador de topo do digestor hidráulico (esquerda) e digestor de fase vapor/líquido (direita) (Laakso, 2008).

Nos digestores de fase líquido/vapor são definidos dois níveis, o de líquido e o de aparas, este último é o mais elevado, controlando os tempos de residência no digestor.

Os primeiros digestores desenvolvidos tinham entre 2 a 3 metros de diâmetro e alturas compreendidas entre 20 a 30 metros. A necessidade de aumento da capacidade de produção provocou um aumento na altura do digestor, chegando em 1970 a atingir 70 metros de altura. Com estas elevadas alturas começaram a surgir problemas como em relação ao empacotamento das aparas, atingindo-se assim o limite máximo para a altura. Com o evoluir das técnicas de produção de pasta e estudos sobre o funcionamento do digestor, a altura do digestor ao longo das décadas foi diminuindo, mas em resposta à necessidade de manter a mesma produção, o diâmetro do digestor aumentou.

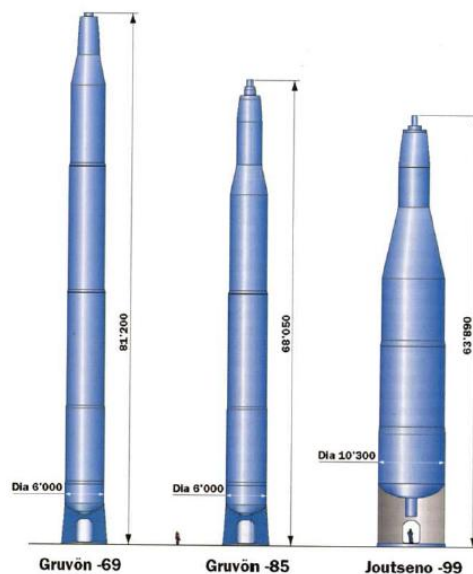


Figura 14 - Evolução dos digestores em termos geométricos (Laakso, 2008).

O digestor em termos genéricos é constituído por três zonas: Impregnação, Cozimento e Lavagem. Estas zonas são normalmente separadas pelos crivos de extracção das bombas de reciclo ou de extração da líxívia negra. As funções destes reciclos estão ligados ao aquecimento para que sejam atingidas as temperaturas óptimas para a deslenhificação no digestor. Nestes reciclos pode ainda ser adicionada líxívia branca, consoante o tipo de pasta a produzir. A coluna apresenta forma cónica e o diâmetro aumenta do topo para a base.

A zona de Lavagem é uma das zonas com mais alterações efectuadas com o evoluir dos digestores (ver Secção 5.2). Nesta zona, o movimento do fluido é em contracorrente de forma a atingir-se elevadas eficiências na lavagem da pasta no interior do digestor. Esta poderá ser aquecida de forma a melhorar a difusão dos compostos presentes na pasta para o exterior. Na Figura 14 não se encontra representado o filtrado mas, esta corrente é a que permite a existência da lavagem em contra-corrente.

Estes dois tipos de digestores ficaram conhecidos como os digestores convencionais de cozimento *kraft* contínuo.

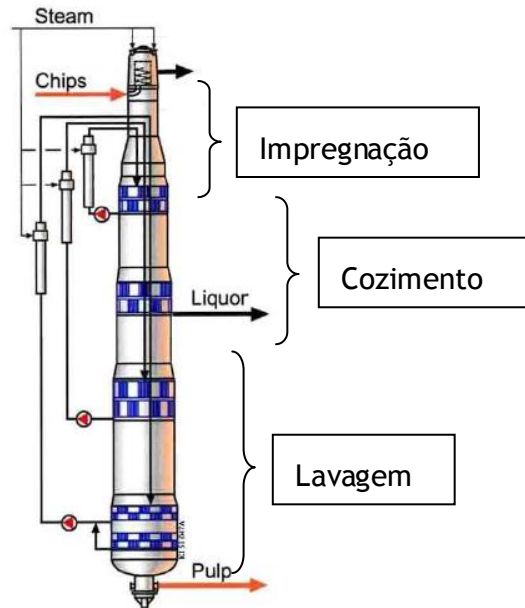


Figura 15 - Digestor hidráulico.

A evolução do digestor, para além do mencionado atrás, teve outro tipo de alterações como foi o caso da invenção do digestor de duas colunas, inicialmente para o digestor de fase vapor /líquido (1960) e em seguida para o digestor hidráulico (1978). Esta foi mais uma das respostas ao aumento da capacidade de produção evitando assim, o aumento da altura da coluna. Neste tipo de equipamentos a etapa de impregnação era executada na peça de equipamento mais pequena, designada por coluna de impregnação. As zonas seguintes estariam presentes na segunda coluna tubular.

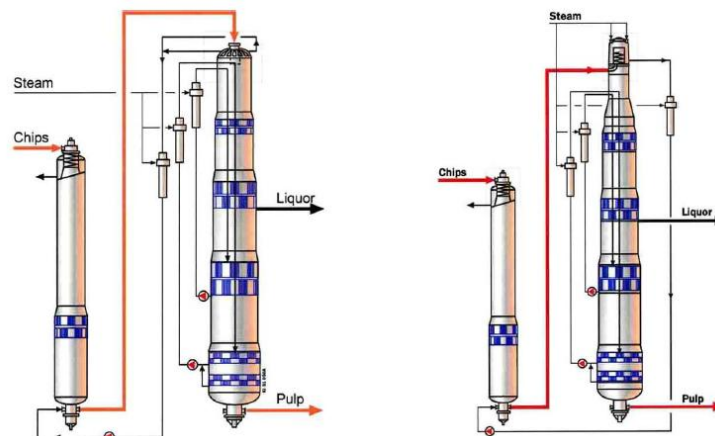


Figura 16 - Representação dos dois tipos de digestores de duas colunas. Digestor hidráulico (esquerda) e digestor vapor/líquido (direita) (Laakso, 2008)

## 5.2 Zona de Lavagem

Uma das zonas mais importantes do digestor é o estágio da lavagem, tendo merecido um importante desenvolvimento ao longo dos anos. Actualmente, e em oposição aos modelos iniciais com lavagem, as aparas e a lixívia mantêm o deslocamento co-corrente.

Inicialmente os digestores eram projectados para que a pasta fosse descarregada à temperatura do cozimento próximo dos 170°C e o sistema era em co-corrente. Desde logo se verificou que as actividades mecânicas seguintes eram incompatíveis com a qualidade da pasta. Os primeiros desenvolvimentos foram a introdução da zona de arrefecimento para a diminuição da temperatura de cozimento em cerca de 30-40°C. Isto foi possível pela introdução da lixívia de arrefecimento pela base, sendo esta lixívia de arrefecimento conhecida por filtrado. Este arrefecimento foi o início da zona de lavagem e em seguida foi introduzido o sistema *Hi-Heat Washing*. Este sistema consistia na existência de aquecimento da lixívia de lavagem que se movimentava em contra-corrente. Esta lavagem permitiu a redução dos lavadores de pasta seguintes, o que promoveu a construção deste tipo de digestor nos anos de 1960.

O sistema *Hi-Heat Washing* obriga a que os digestores tenham uma elevada altura para elevadas capacidades de produção. Os digestores mais antigos têm alturas de zonas de lavagens na ordem dos 20-30 metros. Com estas alturas na lavagem, os digestores atingiam rapidamente os limites máximos de alturas (superiores a 70 metros). O objectivo dos anos subsequentes foi diminuir a altura da lavagem pela subida da temperatura de lavagem. A altura foi diminuindo ao longo das décadas, a transformação da zona de lavagem em zona de cozimento provocou uma diminuição da altura da lavagem até a eliminação desta etapa no digestor.

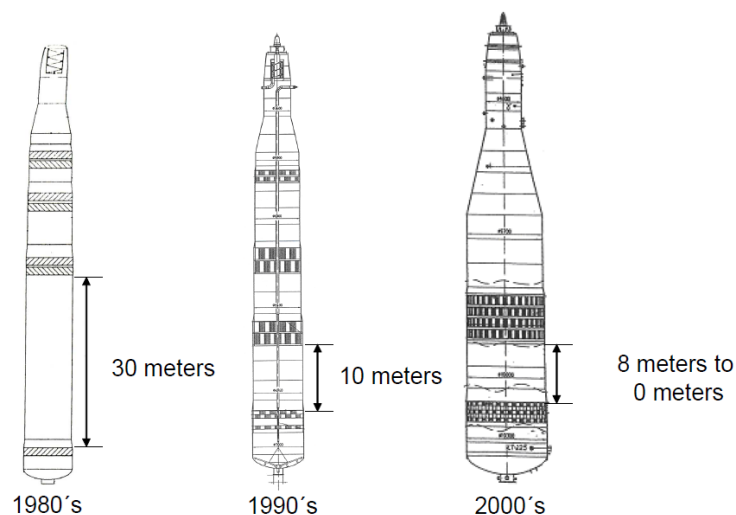


Figura 17 - Evolução da altura da zona de lavagem no digestor (Laakso, 2008).

No processo kraft, os digestores contínuos são dominantes na produção de pasta. Os digestores instalados têm tecnologia semelhante mas as condições de operação são diferentes, o que indica que o digestor tem diversos pontos óptimos de condições de operação.

## 6 O digestor da Portucel Viana

A unidade a modelizar corresponde ao digestor hidráulico da empresa Portucel Viana, com uma lavagem do tipo *Hi-Heat Washing*. Apresenta uma altura superior a 70 metros, mas com uma altura efectiva de 66.2 metros. A lavagem apresenta uma altura efectiva de aproximadamente 30 metros. Os diâmetros das diferentes zonas são no geral próximo dos 5 metros. Este equipamento, como já foi descrito atrás, pode ter diversas particularidades, dependendo do tipo de pasta a obter e dos modos de funcionamento que são alterados posteriormente pelas próprias empresas. A alimentação das aparas é mista, sendo as espécies utilizadas *Pinus Pinaster* e *Eucalyptus Globulus*.

O processo inicia-se com a entrada das aparas na tremonha, o tratamento com adição de vapor de baixa pressão para aquecimento das aparas, que estão à temperatura ambiente de armazenagem. No equipamento M2 (Figura 18) controla-se a quantidade de aparas que são introduzidas no digestor, definido assim, o regime de produção. A gama de rotação reside entre as 7 rpm para baixas produções e 13 rpm para máximas produções.

Na peça do equipamento M3 adiciona-se vapor com o objectivo de retirar ar que esteja retido no interior das aparas de madeira. Além da remoção do ar ocorre também a vaporização da água das aparas. No M4 utiliza-se vapor para aquecer as aparas e o transporte efectua-se por meio de um parafuso sem-fim. A remoção de ar das aparas continua a ser efectuada como a vaporização da água das aparas. Na passagem entre o pré-aquecedor e o alimentador de alta pressão (M5), o vapor de água adicionado e a água transportada pelas aparas, entretanto vaporizada, é condensada e absorvida pelas aparas de madeira. No M5 são reunidas as correntes de reciclo de topo, a corrente FI9 (lixívia branca forte) e lixívia negra de forma a manter-se o controlo sobre as correntes de circulação de topo. A corrente de circulação de topo corresponde à saída do M5 e entrada do separador de topo. O separador de topo tem funcionamento semelhante ao descrito no capítulo 5, para digestores hidráulicos.

Entre o M6 e o início da zona de impregnação ocorre a passagem do caudal de aparas mais parte da lixívia de transporte que acompanha as aparas. Ligeiramente abaixo desta zona introduz-se a alimentação de lixívia branca e lixívia negra, correspondente à junção das correntes FRCA-1 e FRC11. Na zona de impregnação do digestor inicia-se o processo de difusão dos reagentes para o interior das aparas, a temperaturas inferiores à temperatura de cozimento (115-125°C).

Nesta zona ainda é introduzida uma recirculação, com um caudal e temperatura superior de lixívia de modo a promover-se o aquecimento instantâneo das aparas e da lixívia. Ligeiramente abaixo, situam-se os crivos de extracção, onde existe uma recirculação externa

de forma a se poder aquecer a lixívia e nesta zona é também adicionada a corrente FIC503 (lixívia branca). Este reciclo é conhecido industrialmente neste tipo de digestores como, o reciclo da bomba C5.

A passagem entre os crivos da bomba C5 e da bomba C6 é designado de cozimento superior e é a partir do início deste último que se inicia a etapa de cozimento. O reciclo da C6 é ligeiramente igual ao da C5, mas neste não se introduz uma alimentação de lixívia branca forte. O caudal, assim como, a temperatura são superiores de forma a promover o aquecimento até temperaturas próximas do cozimento ( $\approx 150^{\circ}\text{C}$ ).

Na etapa do cozimento, a lixívia e as aparas prosseguem em co-corrente.

No plano central do digestor encontram-se os crivos de extracção, sendo uma zona de ponto de encontro entre fluxos de lixívia ascendentes e descendentes. Nestes crivos é extraída a lixívia negra, não é mais que o somatório das lixívias que circulam em direcções contrárias. A lixívia negra é enviada directamente para dois ciclones dispostos em série, onde ocorrem expansões, vaporizando a água presente na corrente de extracção do digestor. Esta é dividida, uma parte é enviada para a central de energia e a outra parte é reciclada para o processo pela corrente FRC-11.

Após extracção, começa a zona de lavagem, que se encontra aquecida pelo reciclo da bomba C8. As duas fases movem-se em sentidos opostos, contra-corrente, de forma a melhorar o processo de lavagem, assim como, o próprio aquecimento que beneficia a performance da difusão (McKibbins, 1960). A lixívia que percorre a zona de lavagem é calculada a partir relações entre a consistência da pasta à saída e o factor de diluição a partir do caudal FR9. O caudal FR9 é dividido na base do digestor em que parte acompanha a pasta e o restante move-se no sentido ascendente. A lixívia e a pasta produzida são descarregadas pelo digestor através da corrente FRC14.

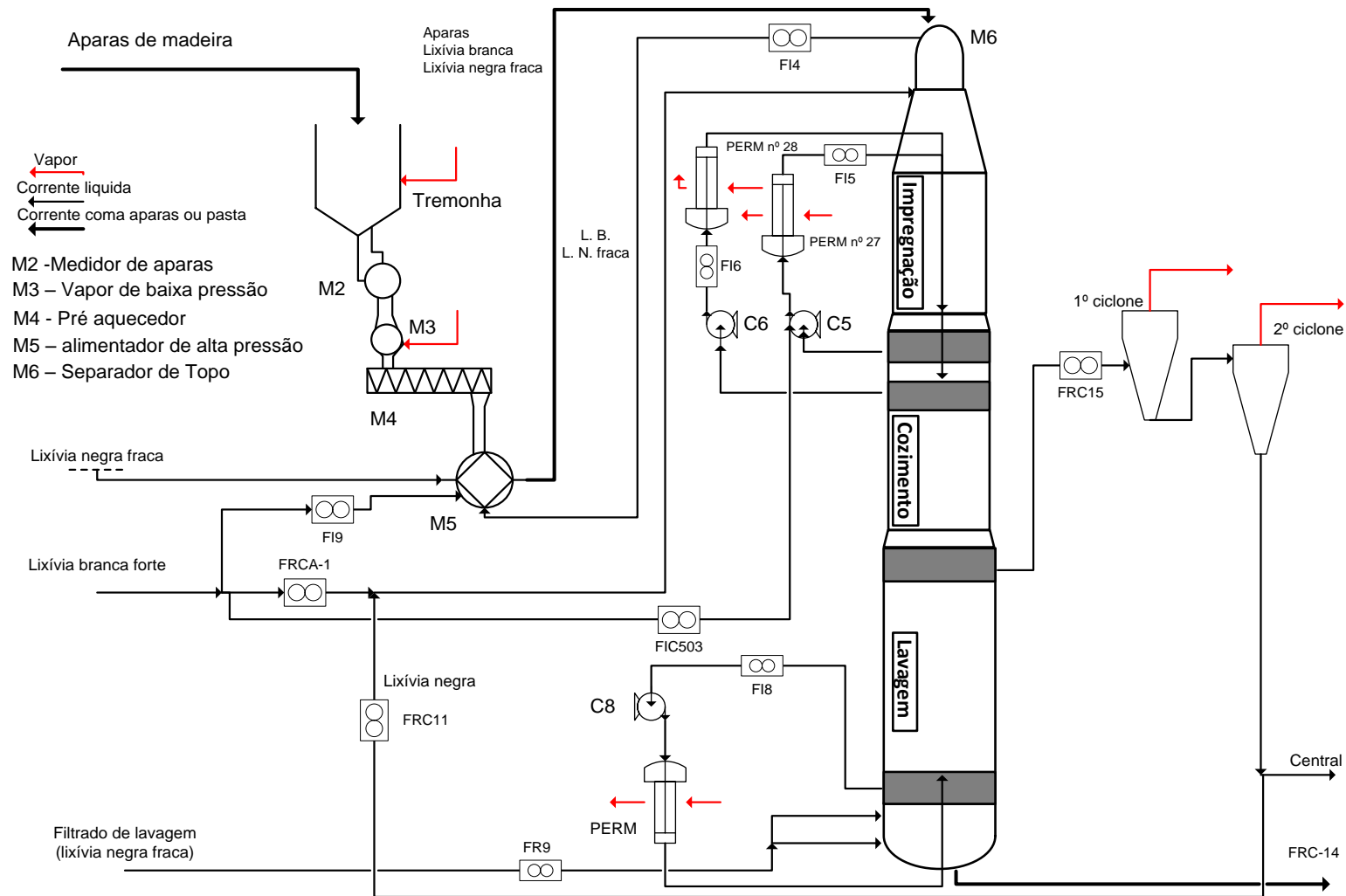


Figura 18 -Diagrama simplificado da unidade de produção de pasta, digestor a modelizar.

# 7 Modelos

O digestor contínuo é comparado a um reactor tubular, onde a concentração e temperatura variam no espaço e no tempo, característica de um sistema de parâmetros distribuídos. No modelo desenvolvido por Wisniewski et al. (1997), o digestor é aproximado a uma associação em série de reactores perfeitamente agitados (RPAs), representando assim, o mecanismo de transporte axial ao longo do digestor.

## 7.1 Modelo conceptual

Cada RPA é caracterizado por conter três fases: a fase sólida, a fase de lixívia retida e fase de lixívia livre.

A fase sólida corresponde aos constituintes da madeira, como é o caso dos elementos gerais da lenhina, celulose e hemicelulose. A fase de lixívia retida equivale aos reagentes que se difundiram da lixívia circundante para a apra em conjunto com os produtos de reacção, a lenhina e os hidratos de carbono dissolvidos. Na interface entre o sólido e a lixívia retida ocorre a reacção, pelo ataque dos reagentes à lenhina e a alguns hidratos de carbono. A fase de lixívia livre compreende os mesmos elementos que a lixívia retida, ocorrendo a difusão em ambos os sentidos, dependendo da zona do digestor e do componente.

Os balanços mássicos e energéticos são calculados para cada fase e para cada RPA. Pela Figura 19, pode observar-se as variáveis consideradas na elaboração dos balanços.

A variável  $\epsilon$  e  $\eta$ , pertencem respectivamente à porosidade da apra e porosidade do leito, sendo definidas pelas Equações (1) e (3).

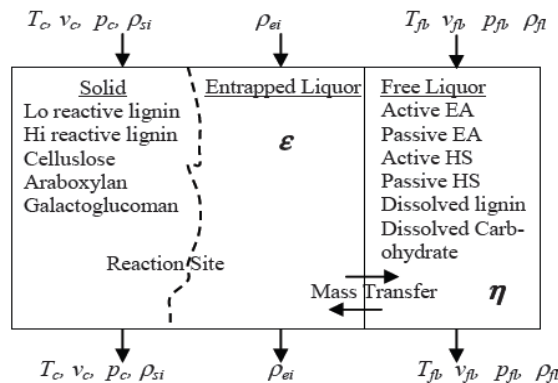


Figura 19 - Modelo conceptual das três fases em cada RPA (Bhartiya, 2005).

Na elaboração deste modelo, os autores necessitaram de considerar algumas hipóteses de forma a tornar mais simples alguns dos cálculos computacionais sendo estas:

- a) As aparas são consideradas incompressíveis mas compactáveis, com o efeito que o caudal volumétrico de aparas é constante ao longo do digestor;
- b) O perfil de empacotamento é considerado constante no tempo;
- c) Todos os extractáveis, como as terebintinas e resinas, sofrem um processo de remoção antes de entrar no digestor;
- d) O material sólido é homogéneo e constituído por cinco componentes;
- e) A densidade do material sólido é constante;
- f) As aparas são consideradas como estando saturadas de água e isentas de ar;
- g) Os sólidos dissolvidos contribuem apenas a nível mássico e não a nível volumétrico;
- h) A lixívia retida é considerada homogénea e com a composição de seis elementos;
- i) O espaço libertado pelos compostos dissolvidos é ocupado por lixívia;
- j) A lixívia branca é assumida como incompressível e assume as características da hipótese h);
- k) A capacidade calorífica é constante para todos os componentes sólidos;
- l) A capacidade calorífica da lixívia sem os compostos dissolvidos é aproximada à capacidade calorífica da água;
- m) O coeficiente de transferência de calor é constante ao longo do digestor.

## 7.2 Descrição matemática

Com o modelo conceptual, os balanços são efectuados nas três fases presentes em cada RPA. Todas as entradas e saídas externas serão contabilizadas, assim como, o sentido do caudal de lixívia nas diferentes zonas do digestor. A entrada em cada RPA é considerada como a corrente de saída do anterior para o sistema em co-corrente,  $j-1$  RPA. No caso do sistema em contracorrente a saída do seguinte,  $j+1$  RPA, é a entrada do RPA. O subscrito  $j$  refere-se a cada um RPA da cascata de RPAs.

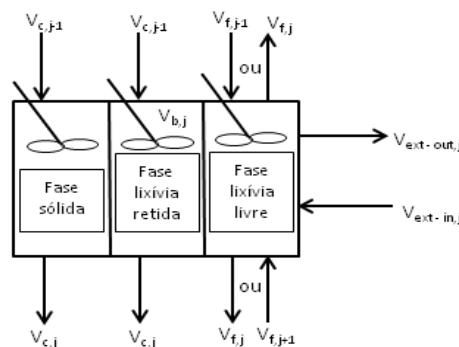


Figura 20 - Representação geral de um RPA, incluindo as entradas e saídas.

A fracção de lixívia livre existente em cada RPA é definida como sendo a razão do volume de lixívia livre pelo volume total do RPA. O volume total do RPA corresponde à soma das duas fracções de aparas e lixívia.

$$\eta = \frac{\text{Volume de lix ívia}}{\text{Volume total do RPA}} \left[ \frac{V_f}{V} \right] \quad (1)$$

$$(1 - \eta) = \frac{\text{Volume das aparas}}{\text{Volume total do RPA}} \left[ \frac{V_c}{V} \right] \quad (2)$$

A definição da porosidade das aparas corresponde à razão entre o volume da lixívia retida e o volume da apara, sendo que a subtracção à unidade corresponderá ao volume de sólido efectivo.

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume de lix ívia retida}}{\text{Volume da apara}} \left[ \frac{V_e}{V_c} \right] \quad (3)$$

$$(1 - \varepsilon) = \frac{\text{Volume do sólido}}{\text{Volume da apara}} \left[ \frac{V_s}{V_c} \right] \quad (4)$$

### 7.2.1 Fase sólida

A fase sólida compreende o material sólido total presente na madeira. De acordo com as hipóteses c) e d), o material é constituído por lenhina de alta reactividade ( $s_1$ ), lenhina de baixa reactividade ( $s_2$ ), celulose ( $s_3$ ), arabinoxilanas ( $s_4$ ) e galactoglucomanas ( $s_5$ ). O balanço mássico efectuado a cada um dos componentes da madeira é o seguinte:

$$\frac{d\rho_{s_i}}{dt} = \frac{V_c}{V_{c,j}} (\rho_{s_{i,j-1}} - \rho_{s_{i,j}}) + R_{s_{i,j}} \quad i = 1, \dots, 5 \quad (5)$$

O caudal de aparas obedecendo à hipótese a) representa-se por  $\dot{V}_c$ ,  $\rho_{s_{i,j}}$  corresponde à concentração de cada um dos compostos na madeira. O volume das aparas no RPA é dado pela relação geométrica do cilindro e fracção de volume de aparas presentes no RPA.

$$V_{c,j} = (1 - \eta) * A_j * h_j \quad (6)$$

A cinética de reacção utilizada baseia-se no modelo cinético desenvolvido por Christensen et al. (1982).

$$R_{s_{i,j}} = -ef \left( k_{1,i} * \rho_{e_{1,j}} + k_{2,i} * \rho_{e_{1,j}}^{1/2} * \rho_{e_{3,j}}^{1/2} \right) (\rho_{s_{i,j}} - \rho_{s_i}^{\infty}) \quad i = 1, \dots, 5 \quad (7)$$

Este modelo cinético representa uma reacção de primeira ordem e conta com os elementos não reactivos dos componentes da madeira,  $\rho_{s_i}^{\infty}$ . O  $ef$  corresponde ao multiplicador efectivo de reacção que deve ser adaptado consoante a espécie a de madeira que se está a utilizar. As

constantes cinéticas obedecem à dependência da temperatura descrita pela equação de Arrhenius. Os factores pré-exponenciais encontram-se em Anexo 1, assim como as fracções não reactivas.

$$k_{1,i,j} = A_{1,i} * \exp\left(\frac{-E_{1,i}}{RT_{c,j}}\right) \quad (8) \quad k_{2,i,j} = A_{2,i} * \exp\left(\frac{-E_{2,i}}{RT_{c,j}}\right) \quad (9)$$

A soma de todos os componentes das aparas em cada RPA dividida pela massa volúmica da substância de madeira ( $\bar{\rho}_s$ ), representa a fracção de madeira existente num dado RPA. O cálculo da porosidade apoia-se nesta fracção de madeira e subtracção à unidade, esta propriedade é também dependente do tempo.

$$\varepsilon_j = 1 - \frac{\sum_{i=1}^5 \rho_{s_{i,j}}}{\bar{\rho}_s} \quad (10) \quad \frac{d\varepsilon_j}{dt} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^5 \frac{d\rho_{s_{i,j}}}{dt}}{\bar{\rho}_s} \quad (11)$$

### 7.2.2 Fase da lixívia retida

De acordo com a hipótese h), a lixívia retida é constituída por seis componentes: alcalinidade efectiva activa ( $e_1$ ), alcalinidade efectiva passiva ( $e_2$ ), Sulfureto de Hidrogénio activo ( $e_3$ ), Sulfureto de Hidrogénio passivo ( $e_4$ ), lenhina dissolvida ( $e_5$ ) e hidratos de carbono dissolvido ( $e_6$ ). Os reagentes difundem-se da lixívia livre para a lixívia retida e posteriormente ocorre a reacção com a fase sólida, o balanço mássico da fase de lixívia retida para cada componente é dado por:

$$\frac{d\rho_{e_{i,j}}}{dt} = -\frac{\rho_{e_{i,j}}}{\varepsilon_j} \frac{d\varepsilon_j}{dt} + \frac{\dot{V}_c}{V_{e,j}} (\rho_{e_{i,j-1}} * \varepsilon_{j-1} - \rho_{e_{i,j}} * \varepsilon_j) + D_j (\rho_{f_{i,j}} - \rho_{e_{i,j}}) + \frac{R_{e_{i,j}}}{\varepsilon_j} + \frac{\dot{V}_{b,j} * \rho_{f_{i,j}}}{V_{e,j}} \quad i = 1, \dots, 6 \quad (12)$$

A concentração dos compostos da lixívia retida são identificadas por  $\rho_{e_i}$ . O cálculo da taxa de transferência de massa por difusão,  $D$ , da lixívia livre para o interior das aparas presente no balanço mássico é dependente apenas da temperatura. A correlação que apresenta esta dependência foi desenvolvida por McKibbins (1960) e apresenta-se na Equação (13).

$$D = 6.1321 \sqrt{T_c} e^{\frac{-4870}{1.98 * T_c}} \quad (13)$$

O volume referente à lixívia retida é definido pela multiplicação do volume das aparas no RPA pela porosidade da aparas.

$$V_{e,j} = \varepsilon_j * (1 - \eta) * A_j * h_j \quad (14)$$

O termo de reacção para os componentes da lixívia retida é obtido pela relação entre o termo reaccional para os componentes na fase sólida e os coeficientes estequiométricos.

$$R_{e_i,j} = \sum_{i=1}^5 b_{i,l} R_{S_i,j} \quad i = 1, \dots, 6 \quad (15)$$

Os coeficientes estequiométricos encontram-se no Anexo 1.

Outro dos parâmetros introduzidos é o  $\dot{V}_b$ , que representa o volume que é libertado pela dissolução dos compostos do sólido, sendo este ocupado por lixívia.

$$\dot{V}_{b,j} = \frac{-\sum_{i=1}^5 R_{S_i,j} * V_{c,j}}{\rho_s} \quad (16)$$

### 7.2.3 Fase de lixívia livre

Na zona de impregnação e cozimento a lixívia percorre em co-corrente com o caudal de aparas mas na lavagem os sentidos são opostos. Considera-se que a lixívia rodeia as aparas. De acordo com a hipótese j), o balanço mássico a esta fase é dado por:

$$\frac{d\rho_{f_{i,j}}}{dt} = \frac{V_{f,in,j}}{V_{f,j}} \rho_{f_{i,j \pm 1}} - \frac{V_{f,out,j}}{V_{f,j}} \rho_{f_{i,j}} + D_j (\rho_{e_{i,j}} - \rho_{f_{i,j}}) - \frac{V_{b,j} * \rho_{f_{i,j}}}{V_{f,j}} \pm \frac{V_{ext}}{V_{f,j}} \rho_{f_{i,ext}} \quad i = 1, \dots, 6 \quad (17)$$

As concentrações dos compostos na lixívia livre são representadas por  $\rho_{f_i}$ . As correntes externas são identificadas pelo subscrito ext. O caudal de lixívia livre é representado por  $\dot{V}_{f,\dots,j}$ , podendo este ser de saída ou entrada. Para os caudais é estabelecida a seguinte relação por estes estarem associados em série.

$$\dot{V}_{f,in,j} = \dot{V}_{f,out,j \pm 1} \quad (18)$$

O sinal positivo, j+1, é utilizado para o sistema em contracorrente e o sinal negativo, j-1, corresponde ao sistema em co-corrente, isto em relação caudal de aparas/caudal de líquido. O caudal de saída de cada RPA e de acordo com a hipótese i) é calculado como sendo o caudal de entrada menos a lixívia que ocupa os espaços libertados pela reacção e no caso de existirem entradas/saídas externas o sinal será consoante o sentido dos caudais externos.

$$\dot{V}_{f,out,j} = \dot{V}_{f,in,j} - \dot{V}_{b,j} \pm \dot{V}_{ext} \quad (19)$$

O cálculo do volume de lixívia livre é dado pela multiplicação entre relação da geometria do cilindro e a fracção de volume da lixívia livre.

$$V_{f,j} = \eta * A_j * h_j \quad (20)$$

Os balanços energéticos são obtidos apenas para as aparas e lixívia livre. O balanço às aparas engloba as duas fases, sólida e lixívia retida. Esta simplificação é introduzida porque a duração da transferência de calor entre as duas fases é muito pequeno em relação a outros

tempos característicos presentes no digestor (Wisniewski et al., 1997). O balanço energético às aparas contempla também os fenómenos físicos presentes, sendo o seguinte balanço.

$$\begin{aligned} \frac{dT_{c,j}}{dt} = & - \frac{\left( Cp_s M_{s,j} + Cp_{e,j} \dot{M}_{e,j} \frac{d\varepsilon_j}{dt} + Cp_{e,j} \dot{M}_{e,j} \dot{\varepsilon}_j \right) T_{c,j}}{Cp_s M_{s,j} + Cp_e M_{e,j} \varepsilon_j} \\ & + \frac{\dot{V}_c}{V_{c,j}} \left( \frac{Cp_s M_{s,j-1} + Cp_{e,j-1} M_{e,j-1} \varepsilon_{j-1}}{Cp_s M_{s,j} + Cp_e M_{e,j} \varepsilon_j} T_{c,j-1} - T_{c,j} \right) + \frac{\Delta H_R \sum_{i=1}^5 R_{S_i,j}}{Cp_s M_{s,j} + Cp_e M_{e,j} \varepsilon_j} \\ & + \frac{U(T_{f,j} - T_{c,j})}{Cp_s M_{s,j} + Cp_e M_{e,j} \varepsilon_j} + \frac{Cp_{f,j} M_{f,j} T_{f,j}}{Cp_s M_{s,j} + Cp_e M_{e,j} \varepsilon_j} \frac{\dot{V}_{b,j}}{V_c} + \frac{D_j D_{E,j}}{Cp_s M_{s,j} + Cp_e M_{e,j} \varepsilon_j} \end{aligned} \quad (22)$$

Os fenómenos físicos aliado às hipótese i), j), m) e l), originam o balanço energético seguinte à lixívia livre, sendo  $T_{f,j}$  a temperatura da lixívia.

$$\begin{aligned} \frac{dT_{f,j}}{dt} = & - \frac{\dot{M}_{f,j} T_{f,j}}{M_{f,j}} + \frac{\dot{V}_{f,j\pm 1}}{V_f} \frac{M_{f,j\pm 1} T_{f,j\pm 1}}{Cp_{f,j} M_{f,j}} T_{f,j\pm 1} - \frac{\dot{V}_{f,j}}{V_f} T_{f,j} + \frac{U(T_{c,j} - T_{f,j}) (1 - \eta)}{Cp_{f,j} M_{f,j}} - \frac{\dot{V}_{b,j}}{V_f} T_{f,j} \\ & + \frac{D_j D_{F,j}}{Cp_{f,j} M_{f,j}} \frac{(1 - \eta)}{\eta} \pm \frac{M_{f,ext} Cp_{f,ext}}{Cp_{f,j} M_{f,j}} \frac{\dot{V}_{f,ext}}{V_f} T_{f,ext} \end{aligned} \quad (23)$$

O cálculo das massas  $M_f$  (massa do fluido),  $M_e$  (massa de fluido retida) e  $M_s$  (massa de sólido) são obtidos pela soma das massas dos componentes, mais a água no caso das fases líquidas. As capacidades caloríficas das fases são obtidas por uma regra de mistura, já utilizada por outros autores (Wisniewski et al., 1997).

$$M_{s,j} = \sum_{i=1}^5 \rho_{S_i,j} \quad (24)$$

$$M_{e,j} = M_{el,j} + M_{es,j} \quad (25)$$

$$M_{f,j} = M_{fl,j} + M_{fs,j} \quad (26)$$

$$M_{el,j} = \sum_{i=1}^4 \rho_{e_i,j} + \rho_{\text{água}} \quad (27)$$

$$M_{es,j} = \sum_{i=5}^6 \rho_{S_i,j} \quad (28)$$

$$M_{fl,j} = \sum_{i=1}^4 \rho_{f_i,j} + \rho_{\text{água}} \quad (29)$$

$$M_{fs,j} = \sum_{i=5}^6 \rho_{S_i,j} \quad (30)$$

$$Cp_{e,j} = Cp_l \frac{M_{el,j}}{M_{e,j}} + Cp_s \frac{M_{es,j}}{M_{e,j}} \quad (31)$$

$$Cp_{f,j} = Cp_l \frac{M_{fl,j}}{M_{f,j}} + Cp_s \frac{M_{fs,j}}{M_{e,j}} \quad (32)$$

Os componentes das duas fases líquidas têm a possibilidade de se movimentarem entre as duas fases, dependendo do gradiente de concentrações presentes em cada ponto do digestor. Consequentemente o transporte da energia pela difusão da líxivia livre para a líxivia retida é dado pela seguinte relação:

$$D_{E,j} = \sum_{i=1}^4 (\rho_{f,i,j} - \rho_{e,i,j}) Cp_l T_{k,j} + \sum_{i=5}^6 (\rho_{f,i,j} - \rho_{e,i,j}) Cp_s T_{k,j} \quad (33)$$

onde  $T_{k,j}$  depende do sentido da transferência de calor,

$$T_{k,j} = \begin{cases} T_{f,j} & \text{se } \rho_{f,i,j} > \rho_{e,i,j} \\ T_{c,j} & \text{se } \rho_{e,i,j} > \rho_{f,i,j} \end{cases} \quad (34)$$

A energia transportada pela difusão entre a líxivia retida e a líxivia livre é dada pela relação:

$$D_{F,j} = -D_{E,j} \quad (35)$$

Com este conjunto de equações, que representam a grande parte dos fenômenos físicos existentes no digestor, obtém-se um sistema complexo de equações diferenciais ordinárias (EDOs), que pode ser resolvido por métodos numéricos. Os autores do modelo forneceram dados para a reprodução do modelo. Este modelo foi implementado na aplicação MATLAB Ra2008® de forma a poder ser reproduzido e assim criar a plataforma para a construção de um modelo para o digestor em estudo (ver Capítulo 6).

O modelo apresenta como saídas o número *Kappa* e o rendimento. Ambas as saídas são calculadas pelas Equações (36) e (37), respectivamente:

$$Kappa = \frac{\rho_{s1} + \rho_{s2}}{0.00153 \sum_{i=1}^5 \rho_{s,i}} \quad (36)$$

$$Yield = \frac{\sum_{i=1}^5 \rho_{s,i,j}}{\sum_{i=1}^5 \rho_{s,i,0}} \quad (37)$$

A reprodução deste modelo teve como principal ideia, encontrar a melhor forma de resolução do esquema matemático. Os resultados deste estudo estão patentes no Anexo 1, estes encontram-se de acordo com os resultados divulgados pelos autores do artigo.

## 8 Modelo para a Portucel Viana

O modelo desenvolvido foi baseado em modelos existentes e adaptado para o processo da Portucel Viana. A estrutura principal do modelo assenta na descrição do modelo anterior, essencialmente nos balanços ao digestor.

### 8.1 Modelo conceptual

No desenvolvimento deste modelo são consideradas algumas suposições, de forma a se elaborar um modelo conceptual tendo em conta os aspectos principais do processo.

#### A. Digestor

- i. O digestor funciona como um reactor cilíndrico e considera-se como uma associação em série de RPAs. O digestor é dividido em várias secções, em que cada uma é assumida como um RPA. A divisão efectua-se de tal forma que as entradas ou saídas externas sejam apenas num reactor. Esta cascata de RPAs vai introduzir o conceito de transporte de Reactor Pistão.
- ii. Na circulação de topo considera-se que ocorre reacção, a circulação representa-se por um RPA com um tempo de passagem igual ao tempo necessário para que as aparas sejam transportadas ao topo. Na realidade quando as aparas entram no digestor estas já contêm alguma lixívia retida, ou seja, concentração dos componentes não é zero como refere Wisnewski et al. (1997), onde assim se verifica que antes de entrar no digestor, as aparas passam por um RPA com um tempo de passagem de 20 a 30s.
- iii. Para cada zona do digestor é conhecido o factor de empacotamento. Por acesso a documentos da empresa construtora do digestor obteve-se os factores de empacotamento médios por zona, e assim, com uma regressão linear obtem-se o factor de empacotamento em função da altura do digestor (Fernandes et al., 1999).
- iv. A compactação é calculada a partir do factor de empacotamento da alínea iii), pela expressão apresentada em Fernandes et al. (1999).
- v. O perfil de empacotamento é considerado constante no tempo (Wisnewski et al. 1997).

#### B. Caudais

- vi. Os balanços aos ciclones são incluídos no modelo. De forma a determinar-se os caudais de saída de cada ciclone e a composição da corrente destas, sabendo-se assim a composição da FRC11. Estes balanços foram fornecidos pela empresa.
- vii. O caudal volumétrico das aparas é considerado constante. Esta suposição na realidade não se verifica porque as aparas com o cozimento e com a pressão começam a perder

- a forma e o caudal volumétrico das aparas são alterados. Mas esta simplifica o método de resolução e não interfere com nenhum balanço pois as equações de balanço à quantidade de movimento são excluídas (Wisnewski et al., 1997).
- viii. A lixívia branca é assumida como incompressível (Wisnewski et al., 1997).
  - ix. A corrente FIC503 que entra no reciclo da bomba C5 tem a composição da corrente de lixívia inicial. As três correntes, FRCA1, FI9 e FIC503 apresentam a mesma composição visto partirem do mesmo ponto inicial do processo.
  - x. No topo ocorre a separação entre o líquido de transporte e as aparas, algum deste líquido é arrastado. A quantidade do líquido que é arrastada pelas aparas é considerada como sendo o caudal da corrente FI9. Industrialmente, existe o termo caudal de lixívia branca ao topo em que este valor conta com o caudal da corrente FI9 a entrar no digestor, apesar da análise do processo (ver Capítulo 6) verifica-se que entra directamente no alimentador de alta pressão e não no digestor. A composição já não será a da corrente FI9 inicial, mas sim, a composição da corrente da circulação de topo.
  - xi. A humidade das aparas é considerada como sendo uma entrada externa ao digestor de água. As aparas quando entram no digestor contêm uma certa quantidade de água, e esta é medida pela humidade das aparas (razão entre massa de água pelo massa da mistura da água com a madeira). Esta quantidade deve ser introduzida, visto afectar os fenómenos presentes.
  - xii. Na zona de contracorrente, o caudal é determinado entre o factor de diluição e a consistência da pasta, mais o caudal de água arrastado pelas aparas a partir do anel de extracção. O caudal de contracorrente inicial é determinado consoante os valores de consistência da pasta e factor de diluição da produção em questão. A este valor é adicionado uma quantidade de líquido arrastado pelas aparas, esta quantidade é assumida como igual à pasta produzida até ao momento, visto as aparas estarem saturadas de líquido.
  - xiii. Todas as correntes que se unem são consideradas misturas perfeitas. As correntes após a mistura são consideradas homogéneas.
  - xiv. Os sólidos dissolvidos contribuem apenas a nível mássico e não a nível volumétrico (Wisnewski et al., 1997).

### C. Reacção

- xv. Todos os extractáveis, como a terebintina e resinas são removidos antes de entrar no digestor (Wisnewski et al., 1997).
- xvi. A reacção ocorre na interface entre material sólido e a lixívia retida (Wisnewski et al., 1997).

- xvii. Devido a existirem duas espécies são necessários dez balanços ao sólido. O modelo cinético a utilizar contempla a existência de cinco componentes da madeira, como agora são introduzidas duas espécies diferentes considera-se a existência de dez componentes, daí serem dez balanços para a fase sólida.
- xviii. A expressão da porosidade é alterada para uma média entre as espécies. Devido a ser uma mistura de aparas de diferentes espécies a alimentar ao digestor, o cálculo da porosidade é baseado na seguinte expressão:

$$\varepsilon_j = 1 - \frac{\alpha \sum_{i=1}^5 \rho_{s_{ij}} + (1-\alpha) \sum_{i=6}^{10} \rho_{s_{ij}}}{\overline{\rho_{s,mistura}}} \quad (38)$$

O parâmetro de mistura  $\alpha$  corresponde à fracção do componente em menor quantidade, neste caso é o eucalipto. O  $\overline{\rho_{s,mistura}}$  corresponde à densidade do material sólido, mistura entre as duas espécies( Doyle III et al., 2001).

#### D. Suposições recuperadas do modelo descrito (Wisnewski et al., 1997)

- xix. A densidade do material sólido é constante.
- xx. A lixívia retida é considerada homogénea e com a composição de seis elementos.
- xxi. O espaço libertado pelos compostos dissolvidos é ocupado por lixívia.
- xxii. A capacidade calorífica é constante para todos os componentes sólidos.
- xxiii. A capacidade calorífica da lixívia sem os compostos dissolvidos é aproximada à capacidade calorífica da água.
- xxiv. O coeficiente de transferência de calor é constante ao longo do digestor.

## 8.2 Método de resolução

O sistema de equações diferenciais ordinárias foi transformado num sistema não-linear de equações algébricas, pela condição de estado estacionário. O sistema foi resolvido pela aplicação MATLAB, mais exactamente na utilização da ferramenta *fsolve*.

Por não se ter acesso à composição da corrente FRC11 criaram-se dois programas. Um é considerado geral porque integra o sistema geral do processo e o outro é só direccionado para o digestor. O programa geral baseia-se num simples algoritmo de tentativa erro, em que de momento em momento se vai actualizando o valor de entrada ao modelo. Os valores a alterar é a corrente de lixívia no topo que afecta a composição da corrente FRC11, que corresponde a uma das saídas do modelo. O erro calculado é dado pela soma dos quadrados dos desvios.

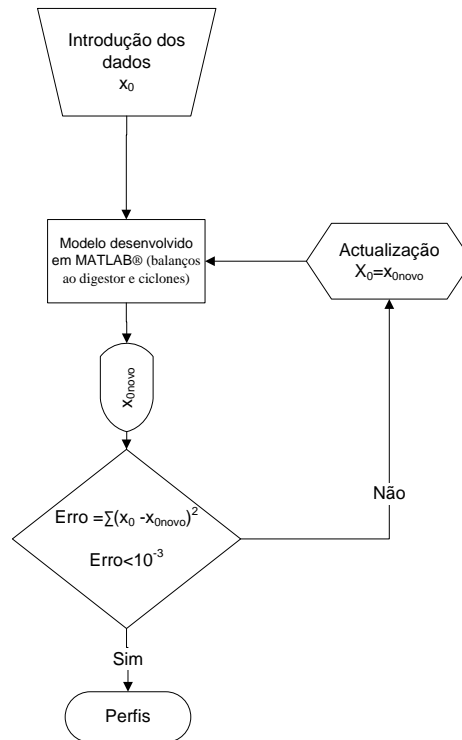


Figura 21 - Algoritmo do programa geral.

O programa do digestor apresenta-se na Figura 22, sendo constituído por várias funções consoante a zona do digestor e tipo de resolução. Este programa implica a resolução do modelo em sequencial e simultâneo. Na impregnação é utilizada resolução sequencial, isto porque se considera um dado RPA nesta zona, este só dependerá do anterior, característica do sistema em co-corrente.

Este esquema de resolução também é aplicado na zona de cozimento em que o sistema funciona em co-corrente. A resolução implica que o programa resolva um sistema de 24 equações em cada RPA e é necessário que estas variáveis sejam inicializadas.

Na zona de aquecimento, da bomba C5 à C6, a resolução é simultânea visto existirem ciclos da lixívia para aquecimento em permutadores. Estas zonas foram divididas em 2 e 3 RPAs para cada bomba respectivamente, em que no primeiro dos RPAs entra o ciclo aquecido e no último é extraída a lixívia para ser aquecida. Na C5 existe mais uma particularidade, a entrada FIC503, ou seja, neste ciclo para além da temperatura também é alterada a composição da corrente. No caso da bomba C6 apenas a temperatura é alterada, de forma a se provocar o aquecimento da lixívia.

Na zona de lavagem o sistema de resolução é simultâneo para 31 RPAs. Escolhendo um dado RPA, na zona de lavagem pode verificar-se que este irá depender não só do anterior pela fase sólida, mas também, do seguinte devido à fase líquida. A composição do filtrado é introduzida, o sistema fica limitado entre os crivos de extracção e a base. Estas podem ser consideradas as fronteiras para resolução do sistema em simultâneo. No final o número de

balanços totais para a zona de lavagem é 774 (número de RPAs a multiplicar pelo número de balanços). Estas variáveis foram todas inicializadas de forma a ocorrer convergência

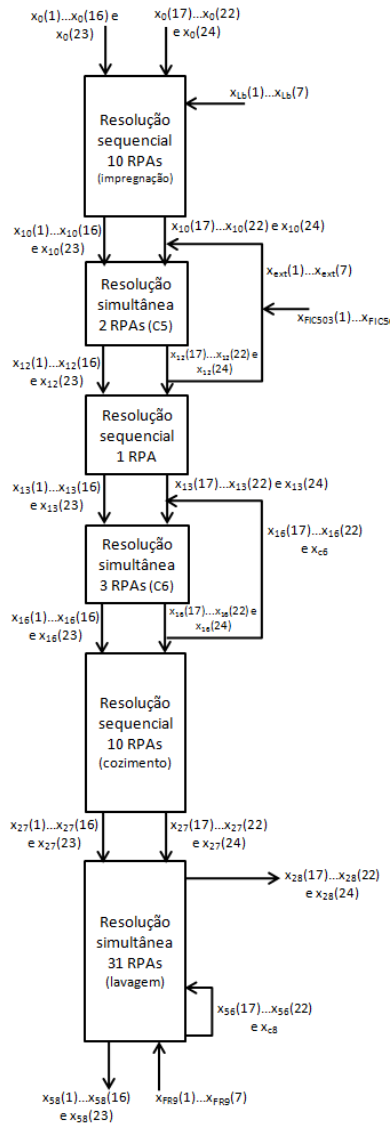


Figura 22 - Diagrama de resolução do digestor.

### 8.3 Ponto inicial

O ponto inicial é obtido em função das necessidades do modelo. Como são necessários vinte e quatro balanços para cada RPA, o comprimento do vector inclui vinte e quatro variáveis entre composições da madeira (2 espécies) e composições dos dois tipos de lixívia. As entradas do modelo para além do ponto inicial são os caudais, composições de outras correntes, factor de diluição, consistência da Pasta, pressão dos ciclones, combinação dos multiplicadores efectivos de reacção, distribuição de alturas e compactação, parâmetro de mistura ( $\alpha$ ) e temperaturas. Na Tabela 1 são enumerados os caudais, composições, pressão dos ciclones e Temperaturas.

**Tabela 1 - Entradas necessárias ao modelo, condições operatórias.**

Entradas	
Caudais	FRCA-1, FRC11, FI9, FIC503, FR9, FI8, FI6, FI5.
Composições	FRCA-1, FR9, FI4
Pressão do ciclone	1, 2
Temperaturas	$T_{topo}$ , $T_{C5}$ , $T_{C6}$ , $T_{C8}$

As variáveis são obtidas a partir dos registos do digestor, com excepção ao multiplicador efectivo de reacção e à distribuição de altura e compactação.

A composição da madeira foi obtida pela distribuição de percentagens apresentadas na literatura, Tabela 2 (Kettunen, 2006).

**Tabela 2 - Composição da madeira (Kettunen, 2006).**

Componente	Coníferas	Folhosas
Celulose	40-45	45-50
Hemicelulose		
-galactoglucomanas	15-20	--
-arabinoglucuronoxilanas	10	--
-glucuronoxilanas	--	20-30
-glucomanas	--	1-5
Lenhina	26-34	22-30
Extractáveis	0-5	0-10

A partir desta gama de percentagens foi determinado o valor de percentagem para cada componente (ver Tabela 3), pela conjugação de outros dados fornecidos pela empresa. A lenhina foi dividida posteriormente nos dois tipos, de alta reactividade e de baixa reactividade. Esta foi dividida a partir das quantidades descritas em Wisniewski et al. (1997), em que a lenhina de alta reactividade correspondia a 20% da lenhina total.

**Tabela 3 - Composições finais para aspara os cinco componentes, para as duas espécies.**

componente	Eucalipto (%)	Pinho (%)
Lenhina de alta reactividade	4.4	6
Lenhina de baixa reactividade	17.6	24
Celulose	48	41.5
Xilanas	22.5	10
Galactoglucomanas	5	16
Extractáveis orgânicos	2.5	2.5

A composição das lixívias e as temperaturas são obtidas a partir dos registos do digestor.

## 9 Resultados das Simulações e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados do modelo para o estado estacionário, apesar de terem sido efectuadas várias simulações para diferentes capacidades de produção, apenas se apresenta a produção a 12 rpm. No final do capítulo é apresentada a validação deste modelo para as diferentes produções

### 9.1 Estado Estacionário

O estado estacionário foi obtido pela resolução do método descrito no Capítulo 8. Os perfis obtidos caracterizam o digestor em estudo consoante o tipo de produção. Cada perfil refere-se do topo para a base do digestor.

#### 9.1.1 Lenhina e Holoceluloses

A composição da madeira foi considerada constante independentemente das condições de armazenamento e da origem da madeira.

A concentração de lenhina total presente no digestor é dada pela soma dos diferentes tipos de lenhina, das diferentes espécies de madeira. Os perfis obtidos para a lenhina apresentam uma diminuição gradual no início e pronunciando-se mais acentuadamente na zona de cozimento, entre 19 e 30 metros. Nas entradas externas da C5 e C6, o cozimento da madeira é moderado, possivelmente pela dificuldade deste modelo em representar estas zonas porque os caudais aqui aplicados são elevados em relação aos caudais nas restantes zonas, entre 6-9 m<sup>3</sup>/min.

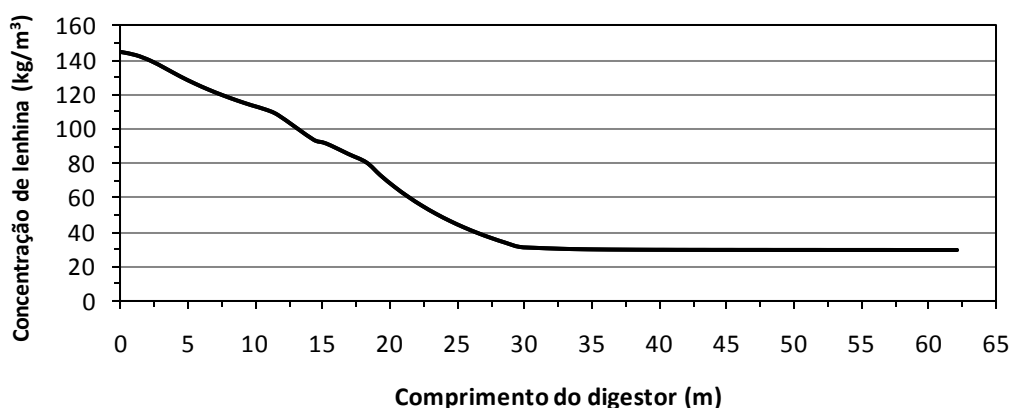


Figura 23 - Perfil de concentração da Lenhina em Estado Estacionário.

Na lavagem, nos primeiros 5 metros, entre os 30 e 35 m do digestor, ocorre a diminuição da velocidade da reacção, sendo insignificante na restante zona de lavagem (Wisnewski et al., 1997). Isto acontece essencialmente pela diminuição da temperatura. Como se pode ver na

Figura 22, a quantidade total de lenhina presente no digestor sofreu uma redução próxima de 80% da quantidade inicial.

A celulose total presente ao longo do digestor obtém-se pela soma das concentrações das duas espécies. A degradação deste elemento constituinte da madeira deve ser mínima, visto que a qualidade do papel depende desta. O perfil obtido para a degradação deste componente é caracterizado pelo consumo na etapa inicial - impregnação. A degradação nesta zona deve-se às reacções de Peeling, em menor escala em relação às hemiceluloses. Na zona de cozimento, a temperatura favorece a ocorrência de hidrólise alcalina, ainda que seja ligeira a diminuição da concentração total de celulose (Figura 23).

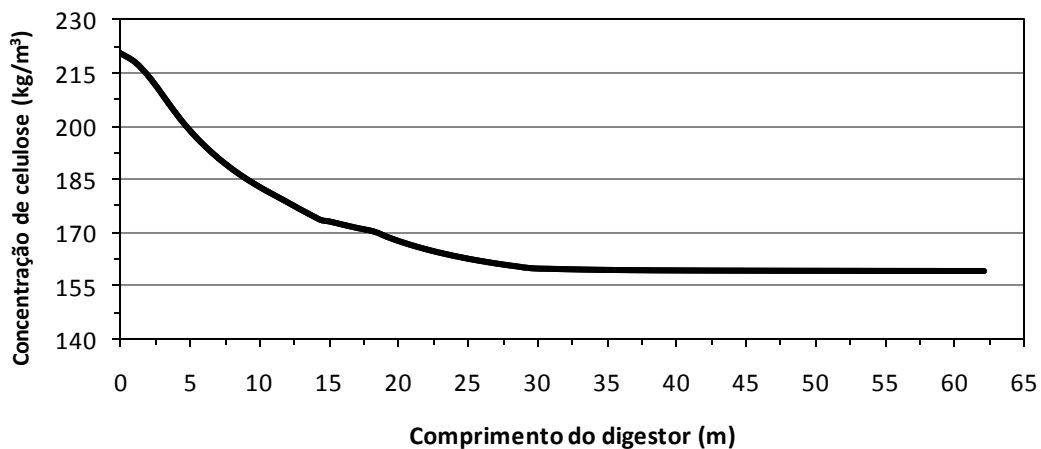


Figura 24 - Perfil de concentração total de celulose presente no digestor.

A fracção de consumo deste composto foi de 30% no total, sendo para o eucalipto acima de  $\frac{1}{3}$  e para o pinho a degradação é de  $\frac{1}{4}$  do valor inicial. A zona de lavagem apresenta reacção sem significado, devido às temperaturas mais baixas.

As hemiceluloses à semelhança da outra holocelulose, tem o comportamento reaccional na fase de impregnação liderado pelas reacções de *Peeling*, mais intensas nestas (Kettunen 2006). O perfil das hemiceluloses é obtido pela soma dos componentes xilanas e galactoglucomanas das diferentes espécies (Figura 24).

A fracção de consumo total de hemiceluloses é de 55%, sendo que no final da impregnação esta já atingiu diminuiu em 38%. A degradação das hemiceluloses é mais acentuada nas folhosas com um valor de 65% em comparação com 50% das coníferas. Tanto nas coníferas como nas folhosas, as xilanas são mais degradados que as galactoglucomanas.

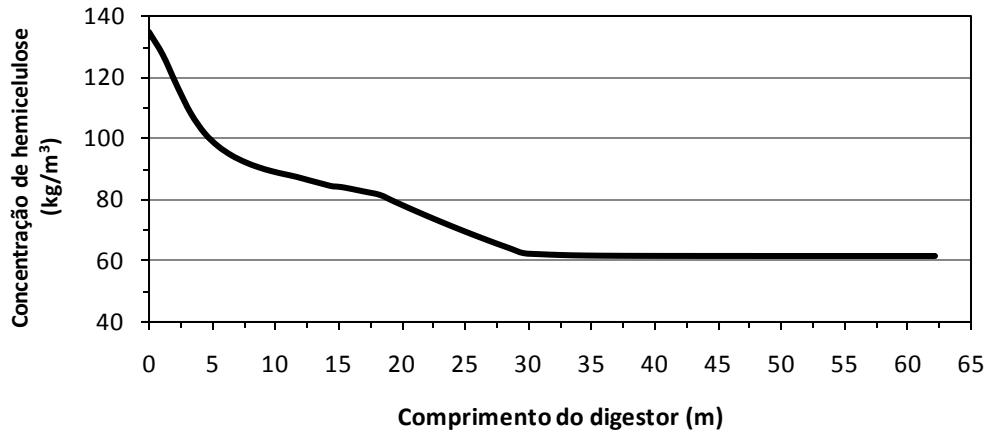


Figura 25 -Perfil de concentração total das hemiceluloses ao longo do digestor.

O grau de cozimento, traduzido pelo número de *Kappa*, apresenta no início um aumento, este deve-se à diminuição apresentada pelas hemiceluloses no início. Como este número de *Kappa* é um quociente entre a lenhina e todos os elementos da madeira verifica-se logo de seguida uma diminuição (Figura 25). No cozimento ocorre a maior diminuição do *Kappa* até valores próximos dos finais. O valor de *Kappa* final é aproximadamente 78, este valor apresenta-se normal para o cozimento de coníferas e para a obtenção de pastas com tonalidade acastanhadas e fortes.

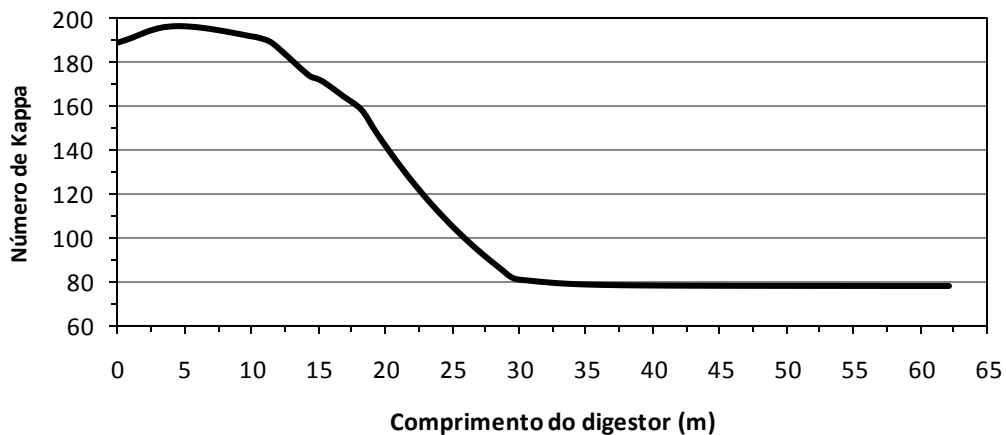


Figura 26 - Perfil do número de *Kappa* ao longo do digestor.

Outra grandeza que avaliada está relacionada com o rendimento, sendo que este valor apresenta um valor final de 50% (Figura 26).

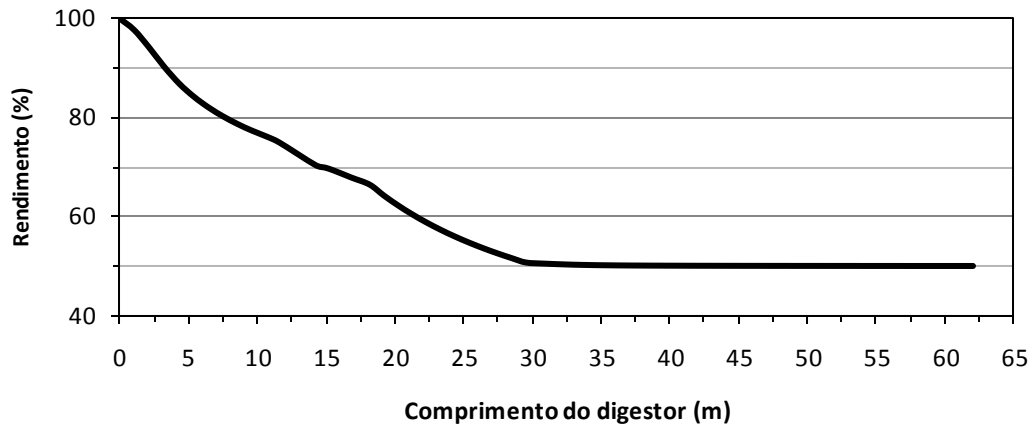


Figura 27 - Perfil do rendimento ao longo do digestor

### 9.1.2 Lixívias

Como já foi apresentado anteriormente, existem dois tipos de lixívia, a retida e a livre. Os perfis para estas duas lixívias são obtidos em ordem dos seus sais inorgânicos e sólidos orgânicos dissolvidos.

Uma das grandezas utilizadas para caracterizar a lixívia é a Alcalinidade Efectiva (AE) (Figura 27). O perfil da AE livre apresenta no início da zona de impregnação uma redução drástica, devendo-se aos caudais que são introduzidos com diferentes AE, à água das aparas e ainda a difusão desta para o interior das aparas. Na zona da C5 é introduzida uma corrente de lixívia, FIC503, que provoca um aumento na AE. Na zona de cozimento a AE diminui continuamente devido à extensão da reacção no interior das aparas, obrigando que ocorra a difusão para o interior da apara. Na zona de lavagem, a pasta é lavada e a AE diminui até atingir valores próximos de zero.

O comportamento da AE na lixívia retida no início é justificado pela transferência de massa entre esta e a lixívia livre. O valor inicial não se inicia em zero porque é assumido que entre o M5 e o topo já ocorre difusão e reacção. Um ponto próximo da igualdade é atingido no final da impregnação, ocorrendo nesta zona a diminuição ligeira depois do ponto máximo na transferência de massa que se deve à reacção. Na zona de cozimento ocorre a diminuição da AE devido essencialmente à reacção de deslenhificação. A lavagem é comandada pela difusão para o exterior dos compostos que se encontram no interior da apara.

O pH presente no digestor é dependente apenas da EA (Michelsen, 1995). Este varia essencialmente entre a proximidade de pH 14 no início para um pH final de 12 (Figura 28).

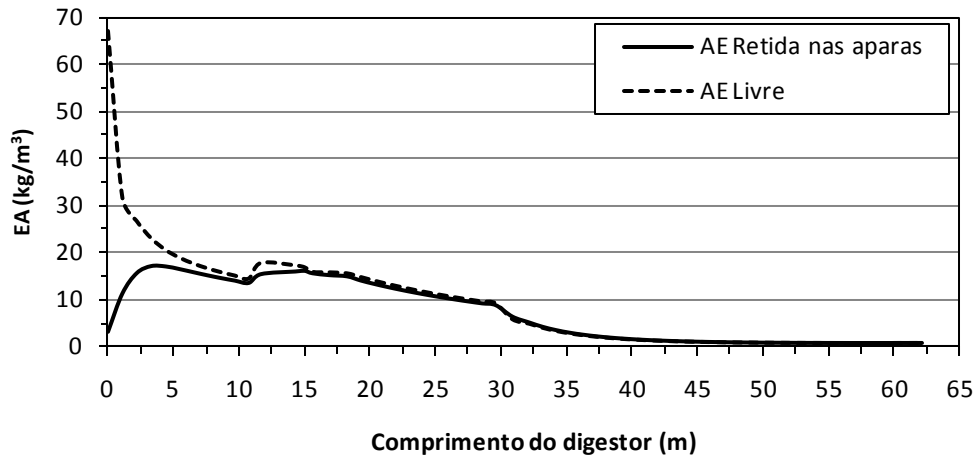


Figura 28 -Perfil da AE para a lixívia retida e livre.

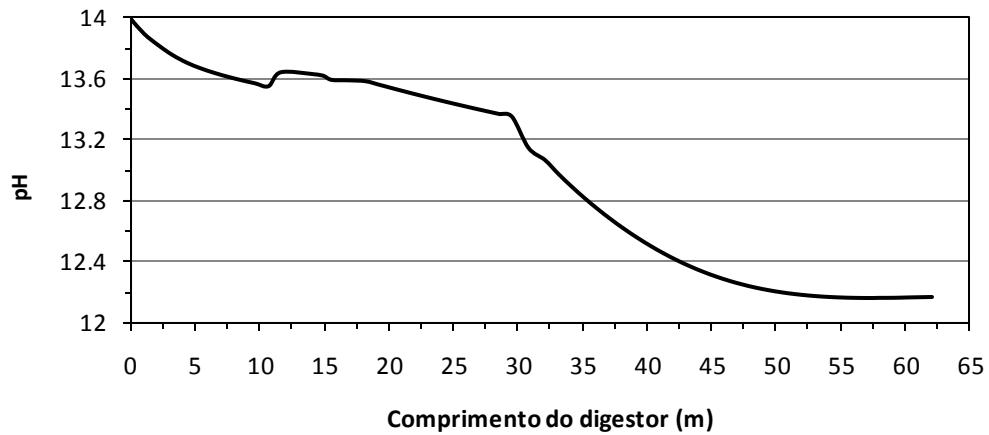


Figura 29 - Perfil do pH da lixívia na livre.

O perfil de concentração do ião Sulfureto de Hidrogénio ( $HS^-$ ), tem comportamento semelhante ao descrito para a AE, exceptuando a zona de reacção (Figura 29). Este tem a função de ser catalisador, mas na realidade ocorrem pequenas reacções originando compostos caracterizados por odores fortes que levam à sua redução.

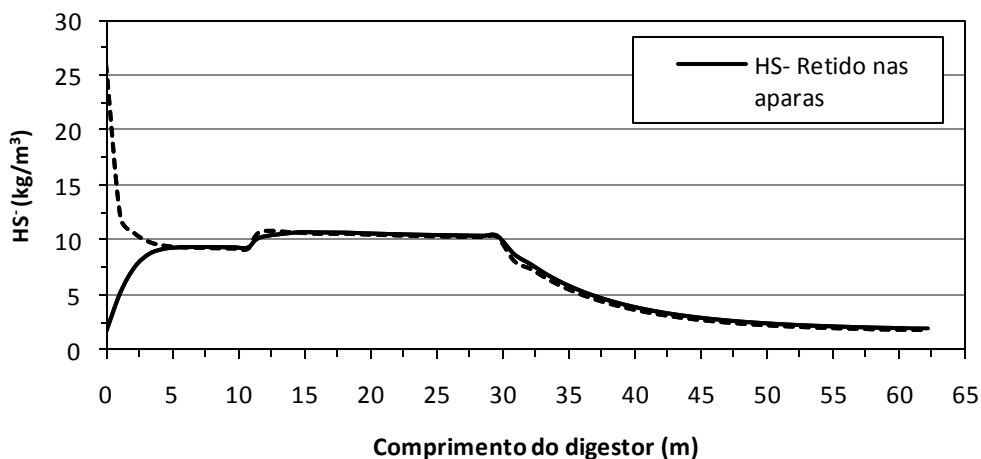


Figura 30 - Perfil do ião  $HS^-$  ao longo do digester.

Para além dos sólidos inorgânicos existem os sólidos orgânicos que são obtidos pela dissolução dos compostos da madeira. De forma a se poder comparar industrialmente os valores válidos terão de se considerar sólidos totais (Fernandes e Castro, 1999). Por análise dos perfis, a zona que corresponde ao ponto máximo de concentração de sólidos é a zona de extracção, sendo o valor máximo atingido para os sólidos totais próximo dos 10%. No início, os sólidos presentes na lixívia livre, tem uma diminuição brusca, devendo-se à difusão dos sólidos para o interior das aparas uma vez que no início os sólidos orgânicos são próximos de zero. No caso dos sólidos, a difusão ocorre devido à força directriz que indica o sentido da transferência de massa para o interior das aparas. Em geral, as concentrações da lixívia retida são sempre superiores às concentrações da lixívia livre, podendo explicar-se por se estar sempre a reagir e a produzir sólidos na zona superior do digestor. No caso da lavagem acontece o mesmo pois a lixívia negra fraca, introduzida pela base, apresenta concentrações inferiores em sólidos (Figuras 30 e 31).

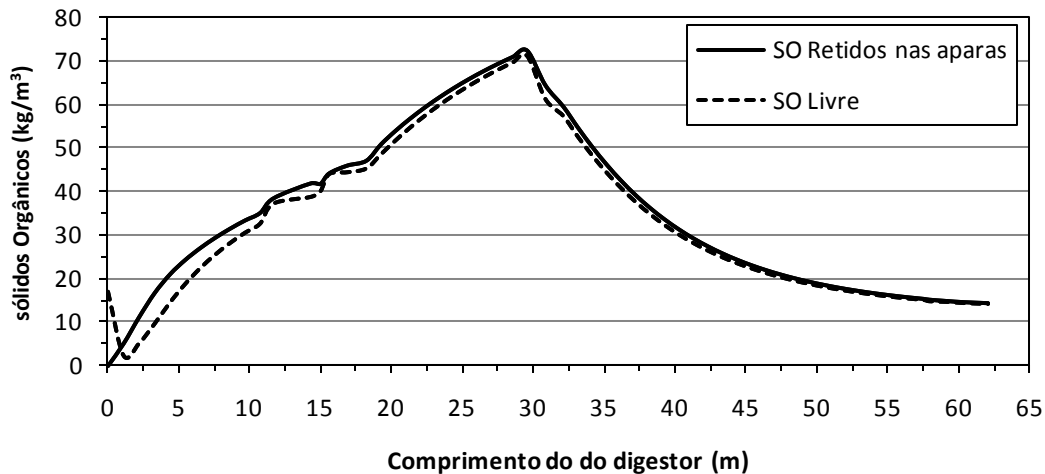


Figura 31 - Perfil de sólidos orgânicos o longo do digestor.

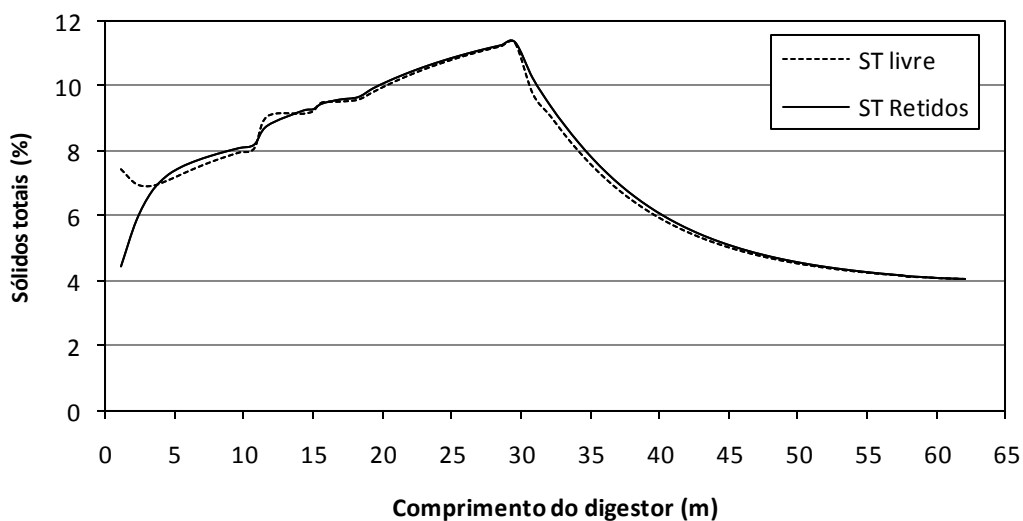


Figura 32 - Perfil dos Sólidos Totais ao longo do Digestor

### 9.1.3 Temperaturas

A temperatura das duas fases é extremamente importante visto ter uma enorme influência nas reacções. Como se pode ver pela Figura 32, a temperatura de entrada das aparas é superior à temperatura da lixívia, sendo a transferência de calor no sentido do líquido. Nesta zona de impregnação, as baixas temperaturas irão favorecer as reacções de ataque às holoceluloses. A entrada externa da bomba C5 apresenta o aumento da temperatura da lixívia e conseqüentemente a temperatura das aparas. Esta zona de aquecimento é favorecida ainda com a entrada da bomba C6, que eleva a temperatura para valores próximos da temperatura de cozimento. No cozimento, a temperatura aumenta gradualmente devido à dissolução da lenhina que é principalmente um processo exotérmico (Wisnewski et al., 1997). Na zona de lavagem, a lixívia apresenta uma temperatura inferior à temperatura da pasta. A temperatura máxima é obtida antes da zona de extracção.

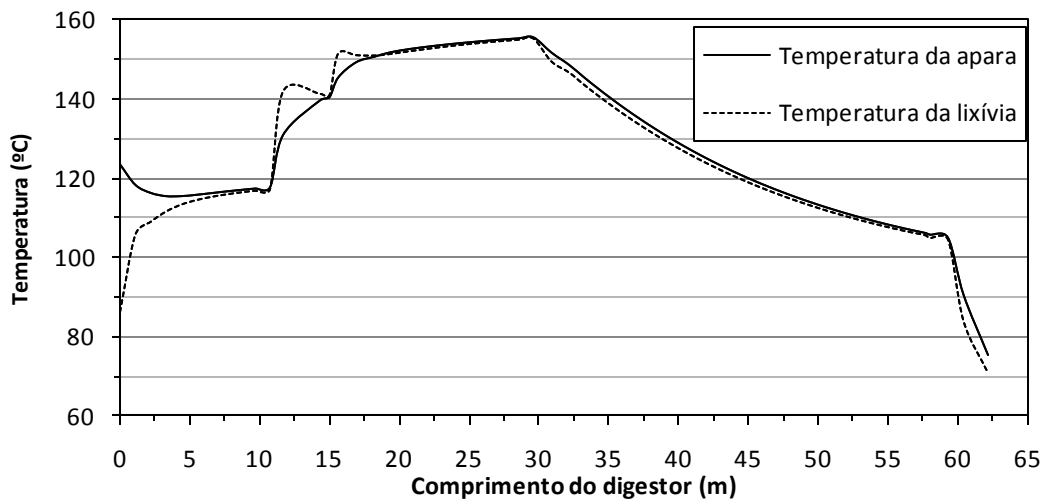


Figura 33 - Perfis de temperatura para ambas as fases.

Através da temperatura das aparas é possível observar a difusão ao longo do digestor e assim corroborar as ideias expressas anteriormente. A zona de cozimento onde a difusão é mais intensa ocorre (Figura 33). Na zona de impregnação verifica-se que a difusão é  $\frac{1}{3}$  da difusão na zona de cozimento. Na zona de lavagem a difusão é privilegiada pelo aquecimento da C8 (*Hi-Heat Washing*).

A reacção pode ser analisada pela velocidade de reacção relativa (Figura 34), dada pela equação desenvolvida por Vrom (1957). Esta velocidade de reacção é adimensional, relativa à temperatura de 100°C e não distingue os compostos constituintes da madeira. Pela análise gráfica verifica-se que a reacção ocorre essencialmente na zona do cozimento.

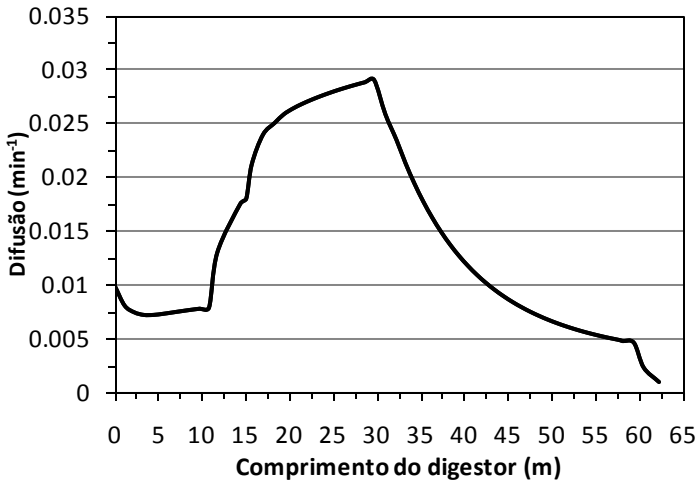


Figura 34 - Perfil para a taxa de difusão de massa.

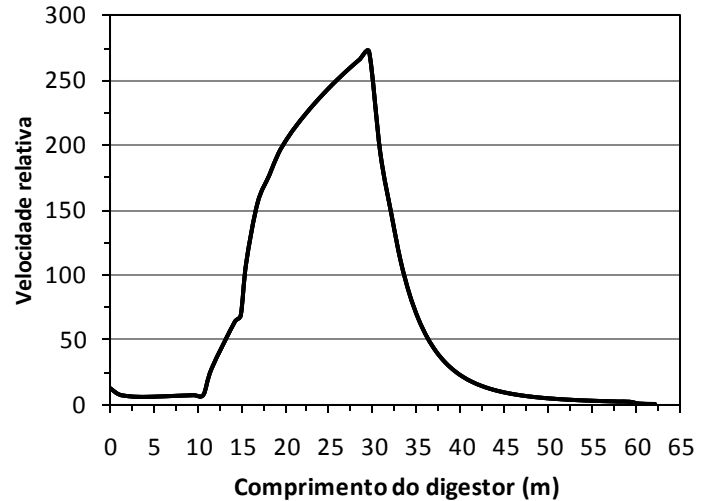


Figura 35 - Perfil da velocidade reacção relativa.

#### 9.1.4 Velocidades

Os perfis de velocidades são obtidos tendo em atenção os caudais, compactação e área de secção do digestor nas diferentes zonas. O caudal de aparas é considerado constante ao longo do digestor, a velocidade obtida diminui drasticamente no início e depois permanece constante no restante digestor (Figura 35). As variações verificadas são devido à alteração da área de secção. No início, o digestor é cónico e depois cilíndrico aumentando gradualmente o seu diâmetro.

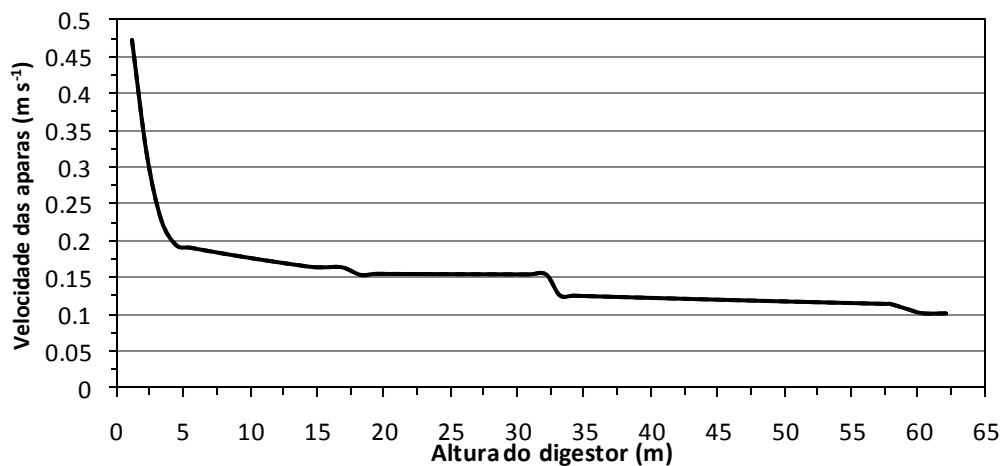


Figura 36 - Perfil de velocidade da apara.

A velocidade do líquido é obtida da mesma forma, mas neste caso o caudal de líquido não é constante (Figura 36). O perfil obtido apresenta na zona das bombas C5 e C6 a velocidade máxima de líquido, devendo-se às entradas externas serem elevadas. Na zona de lavagem, a velocidade é negativa devido ao sentido oposto relativamente ao deslocamento das aparas. Na zona da C8 ocorre mais uma entrada e a velocidade nesta zona aumenta.

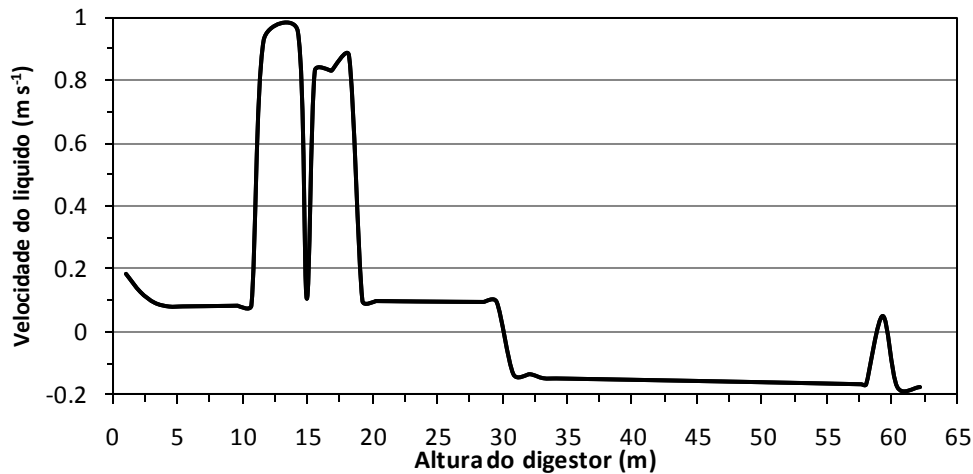


Figura 37 - Perfil de velocidade da lixívia livre.

## 9.2 Validação

A validação do modelo foi efectuada para três capacidades de produção, 7 rpm, 10 rpm e 12 rpm. A validação baseou-se nos dados disponíveis relativos ao histórico do digestor, medições de zonas pontuais ao longo do digestor registadas pelo operador. Estes valores são por norma registados constantemente ao longo do tempo, para efeito de validação foram escolhidos dias em que a produção era regular. Os dados recolhidos para cada produção representa a média diária. O rendimento e o número de Kappa são avaliados no final do digestor, as temperaturas e alcalinidades são determinadas nas zonas dos reciclos e extracção.

Tabela 4 - Valores referentes à validação do modelo para várias produções.

	7 Rpm			10 Rpm			12 Rpm		
	Mapa do digestor	Modelo	Desvio	Mapa do digestor	Modelo	Desvio	Mapa do digestor	Modelo	Desvio
Rendimento (%)	---	50	---	---	49	---	---	50	---
Kappa	73	77	4	77	75	2	73	78	5
TR15 (°C)	139	150	11	135	150	15	143	149	6
AE <sub>extracção</sub> (gNa <sub>2</sub> O/L)	5.3	4	1.3	5.1	4	1.1	6.1	6.2	0.1
TR5 (°C)	142	140	2	142	140	2	142	141	1
AE <sub>C5</sub> (gNa <sub>2</sub> O/L)	13.4	16	2.6	12.7	16	3.3	15.0	18.5	3.5
TR6 (°C)	146	149	3	145.5	150	4.5	146	150	4
AE <sub>C6</sub> (gNa <sub>2</sub> O/L)	10.1	13	2.9	9.2	12.9	3.7	11.5	15.5	4
TR8 (°C)	90	92	2	94	93	1	102	104	2
Erro relativo médio (%)		11.5			13.4			9.5	

Os resultados para cada produção não têm em consideração a variação da compactação, um importante factor para a modelização do digestor (Michelsen, 1995; Bhartiya, 2003). Na obtenção dos resultados apresentados foi necessário a manipulação do multiplicador efectivo de reacção de forma a ajustar a cinética para cada zona do digestor (Bhartiya et al. 2003).

Por análise da Tabela 4, pode verificar-se que o modelo apresenta um erro médio mais baixo para a produção mais elevada e o erro mais elevado para a produção de 10 rpm. Para o perfil de concentrações da AE, o que apresenta a melhor aproximação é para a produção de 7 rpm, visto os desvios serem menores em relação aos outros casos. No caso do perfil da temperatura o que aproxima mais dos valores reais é a produção de 12 rpm. No caso da previsão do número de *Kappa* e do rendimento, as três produções têm a capacidade de originar valores próximos dos reais. Verifica-se de facto que para a temperatura de extracção (TR15), os valores não são muito concordantes com os valores medidos industrialmente. Por simulação constatou-se que estes erros diminuem se aumentar o caudal ascendente de líquido.

É de realçar que não existem medições de forma a obter um perfil de concentração ao longo do digestor, sendo os modelos necessários para obter essa informação (Laakso, 2008).

## 10 Conclusões

O modelo desenvolvido integra o digestor e equipamento anexos, com as suposições utilizadas e com o modelo desenvolvido por Wisniewski et al. (1997). Este modelo consegue representar o processo industrial da produção de pasta na Portucel Viana.

Os resultados obtidos na validação pela variação dos multiplicadores efectivos de reacção por zona apresentam erros médios relativos de 10 a 13%. As simulações foram realizadas para três tipos diferentes de produção, obtendo-se os perfis mássicos e energéticos. A previsão adequada do rendimento como do número de Kappa é mais uma constatação de como o modelo desenvolvido se ajustou ao digestor real.

Este modelo pode ser utilizado para o estudo dos fenómenos presentes no digestor em estudo, e pode ser útil como ferramenta de apoio à decisão na empresa, sendo que este modelo ainda é passível de melhorias e de uma validação mais detalhada.

# 11 Avaliação do trabalho realizado

## 11.1 Objectivos Realizados

O objectivo geral deste projecto é a modelização do digestor em, que se encontra em operação na empresa Portucel Viana. A simulação e a validação deste mesmo modelo foram também trabalhadas como objectivos deste projecto. A modelização foi concretizada pela construção de um modelo baseado no processo e em modelos descritos na literatura. A simulação foi realizada para três produções e a validação para estes três cenários foi efectuada, obtendo-se resultados com erros na ordem de uma dezena.

## 11.2 Outros Trabalhos Realizados

Para além do desenvolvimento deste modelo foi iniciada a resolução do modelo apresentado em literatura por Michelsen (1995). Este modelo foi posteriormente abandonado uma vez que estava mais direccionado para digestores do tipo líquido/vapor (Michelsen, 1995).

## 11.3 Limitações e Trabalho Futuro

Este trabalho teve como principal limitação a ausência de um perfil de compactação variável em função não só da altura, mas também do grau de cozimento. A forma de colmatar esta limitação seria a utilização de balanços de quantidade de movimento. Um modelo possível para ultrapassar este ponto é o modelo desenvolvido por Bharthia et al. (2005).

Os multiplicadores efectivos de reacção para cada zona devem ser obtidos com maior rigor, como por exemplo, pelo conhecimento aprofundado da cinética de reacção para uma alimentação mista do caso em estudo.

## 11.4 Apreciação final

O projecto desenvolvido revelou-se motivador por ser a etapa final do trajecto académico e com a possibilidade de desenvolver o mesmo, em ambiente empresarial. Tornou-se ainda mais interessante, pois como aluno foi possível colocar na prática todo conhecimento adquirido ao longo da minha formação académica.

A oportunidade concedida pela empresa Portucel Viana foi muito gratificante para mim como aluno estagiário, pois tive a oportunidade de contactar com a realidade participando activamente na minha aprendizagem, delineando as bases para o meu futuro profissional. O tema do projecto revelou-se aliciante, apesar do seu grau de complexidade, no que diz respeito aos fenómenos físico-químicos, presentes no digestor. Esta dificuldade foi colmatada

pelo conhecimento aprendido ao longo do meu percurso académico, assim como, pela dedicação imprescindível para alcançar estes objectivos.

A realização deste projecto final, demonstrou-se um instrumento de aprendizagem fundamental, onde é também de realçar o apoio fulcral, que me foi facultado por todos os intervenientes na realização deste.

## Referências

- Araújo, A., J.A. Ferreira, N. Fernandes, e P. Oliveira. "Using splitting methods in continuous digester modeling." *Applied Mathematical Modelling*, 2008: 1869-1882.
- Bhartiya, S, P. Dufour, e F. J. Doyle III. "Fundamental Thermal-Hydraulic Pulp Digester Model with Grade Transition." *Process Systems Engineering*, 2003: 411-425.
- Celpa e Recipac. *Boletim Estatístico 2007*. Lisboa: Celpa, 2007.
- Christensen, T., L.F. Albright, e T.J. Williams. *A Mathematical Model of the Kraft Pulping Process*. Relatório Técnico, West Lafayette: Purdue Univ., 1982.
- Doyle, F. J., L. Puig, e F. Kayihan. "Grade Transition Modeling in Continuous Pulp Digester for Reaction Profile Control." (*Pulp & Paper Canada*) 102:6 (2001).
- Dufour, P., S. Bhartiya, P.S. Dhurjati, e F.J. Doyle III. "Neural network-based software sensor: training set design and application to a continuous pulp digester." *Control Engineering Practice*, 2005: 135-143.
- Fernandes, N.C.P., e J. A.A.M. Castro. "Steady-state simulation of a continuous moving bed reactor in the pulp and paper industry." *Chemical Engineering Science (Chemical Engineering Science)* 55 (1999): 3729-3738.
- Grace, T. M., e E. W. Malcolm. *Pulp and paper manufacture-alkaline pulping*. Vol. 5. Montreal: Technical Section of the Canadian Pulp & Paper Association, 1983.
- Gustafson, R.R., C. A. Sleicher, W.T. McKean, e B.A. Finlayson. "Theoretical model of the kraft pulping process." *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1983: 87-96.
- Härkönen, E. J. "A mathematical model for two-phase flow in a continuous digester." *Tappi Journal*, 1987: 122-126.
- Hatton, J. "Development of Yield Prediction Equations in Kraft Pulping." *TAPPI J.*, 1973: 97.
- Huawei, Y., e T. Temmer. *Portucel Vian mill-Digester Study*. Relatório, Metso paper, 2008.
- Johansson, D. *Carbohydrate degradation and dissolution during Kraft cooking - Modelling of kinetic results*. Karlstad: Karlstad University Studies, 2008.
- Johnsson, L. *Mathematical models of the kraft cooking process*. relatório técnico, Gothenburg: Chalmers University of Technology, Control Engineering Laboratory, 1971.
- Kayihan, F., A. Bills, e P.W. Hart. "Mill Application of a New Continuous Digester Model." *Process Systems engineering*, 2005: 2489-2494.

- Kettunen, Pentti O. *Wood, structure and Properties*. Tampere: Trans Tech Publications Ltd, 2006.
- Laakso, S. *Modeling of chip bed paking in a continuous kraft cooking digester*. Helsinki: Helsinki University of Technology, 2008.
- Lee, J., e A. Datta. "Nonlinear Inferential Control of Pulp Digesters." *AIChE J.*, 1994: 50.
- Lémon, S., e A. Teder. "Kinetics of the delignification in kraft pulping: I. bulk delignification of pine." *Svensk Papperstidn*, 1973: 407-414.
- Michelsen, F.A., e B.A. Foss. "A comprehensive mechanistic model of a continuous Kamyrr digester." *Appl. Math. Model.*, 1996: 523-533.
- Michelsen, Finn Are. *A Dynamic Mechanistic Model and Model-based Analysis of a Continuous Kamyrr Digester*. Trondheim: Tese de Doutorado; Department of Engineering Cybernetics - University of Trondheim, 1995.
- Nóbrega, A., e J. Castro. *Modelo cinético - cozimento do Eucalyptus globulus*. Internal Report, Portugal: RAIZ-Instituto de Investigação da Floresta e Papel, Eixo, 1997.
- Olm, L., e G. Tistad. "Kinetics of the Initial Stage of Kraft Pulping." *Suen. Papperstidn*, 1979: 458.
- Padhiyar, N., et al. "Nonlinear inferential multi-rate control of Kappa number at multiple locations in a continuous pulp digester." *Journal of Process Control*, 2006: 1037-1053.
- Paulonis, M. A., e A. Krishnagopalan. "Kappa Number and Overall Yield Calculation Based on Digester Liquor Analysis." *TAPPI J.*, 1978: 185.
- Portucel Viana. "Curso de formação digestor." 2006.
- Pougatch, K., M. Salcudean, e I. Gartshore. "A numerical model of the reacting multiphase flow in a pulp digester." *Applied Mathematical Modelling*, 2006: 209-230.
- Pu, Q. *Theoretical and experimental studies of the RDH (rapid displacement heating) pulping process*. Tese de doutorado, Seattle: University of Washington, College of Forest Resources, 1991.
- Rantanen, Rami. *Modelling and control of cooking degree in conventional and modified continuous pulping process*. Oulu: Tese de doutorado, Universidade de Oulu, Finlândia, 2006.
- Smith, C. C., e T. J. Williams. *Mathematical modeling, simulation and control of the operation of a kamyrr digester for kraft process*. Technical Report 64, West Lafayette: Purdue University, 1974.

Vanchinathan, S., e G. Krishnagopalan. "Dynamic Modeling of Kraft Pulping of Southern Pine Based on On-line Liquor Analysis." *TAPPI J.*, 1997: 123.

Vroom, K. E. "The 'H' Factor: A Means of Expressing Cooking Times and Temperatures as a Single Variable." *Convention Issue. Pulp Paper Magazine Canada*, 1957.

Wisnewski, P. A., e F. J. Doyle III. "A reduced model approach to estimation and control of a Kamyr digester." *Computers and Chemical Engineering*, 1996: 1053-1058.

Wisnewski, P. A., F. J. Doyle III, e F. Kayihan. "Fundamental continuous-pulp-digester model for simulation and control." *A.I.C.h.E. Journal*, 1997: 3175-3192.

### **Endereços electrónicos**

- <http://www.estv.ipv.pt/PaginasPessoais/bruno/Tec%20inf.htm> (20/03/2009)
- [www.tappi.org](http://www.tappi.org) (20/03/2009)
- [http://ietek.net/advanced\\_digester\\_model.htm](http://ietek.net/advanced_digester_model.htm) (10/03/2009)
- [http://www.tapps.co.za/archive3/Journal\\_papers/Continuous\\_Digester/continuous\\_digester.html](http://www.tapps.co.za/archive3/Journal_papers/Continuous_Digester/continuous_digester.html) (15/03/2009)
- <http://www.knowpulp.com/english/demo/english/kps/ui/process/general/ui.htm> (04/04/2009)
- <http://www.celpa.pt/> (20/05/2009)
- <http://www.europac.es/> (20/05/2009)

# Anexo 1 - Constantes e Reprodução do modelo

## • Constantes do modelo

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos para folhosas (1) e coníferas (2).

Constantes pré exponenciais e energias de activação					
	1	2	3	4	5
A1,i (m3/kg · min)	0.3954	1.457x10 <sup>11</sup>	28.09	7.075	5.8267x10 <sup>3</sup>
A1,i (m3/kg · min)	0.2809	6.035x10 <sup>10</sup>	6.4509	1.5607	1.0197x10 <sup>4</sup>
A2,i (m3/kg · min)	12.49	1.873	124.9	47.86	3.225x10 <sup>16</sup>
A2,i (m3/kg · min)	9.26	0.489	28.09	10.41	5.7226x10 <sup>16</sup>
E1,i (kJ/mol · K)	29.3	115	34.7	25.1	73.3
E2,i (kJ/mol · K)	31.4	37.7	41.9	37.7	167
Fracção de elementos não reactivos					
Folhosas	0	0	0.65	0.25	0
Coníferas	0	0	0.71	0.25	0

Tabela 6 - Coeficientes estequiométricos de consumo da alcalinidade efectiva e ião sulfureto.

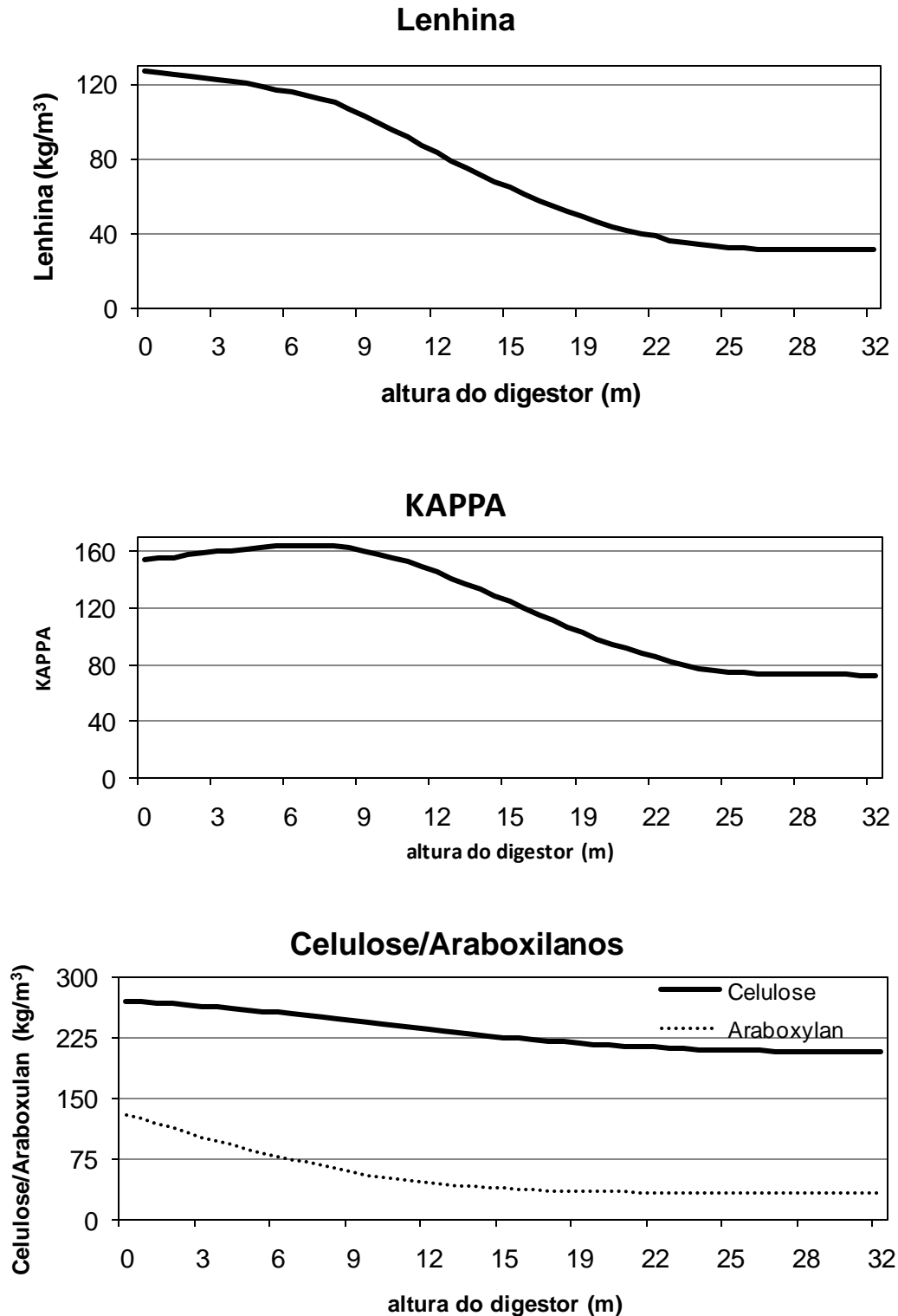
	Coníferas	Folhosas
$\beta_{\text{OHL}}$ (kg OH/kg lenhina)	0.166	0.21
$\beta_{\text{OHC}}$ (kg OH/kg de hidrato de carbono)	0.395	0.49
$\beta_{\text{HSL}}$ (kg HS/kg de lenhina)	0.039	0.05

### Matriz dos coeficientes estequiométricos

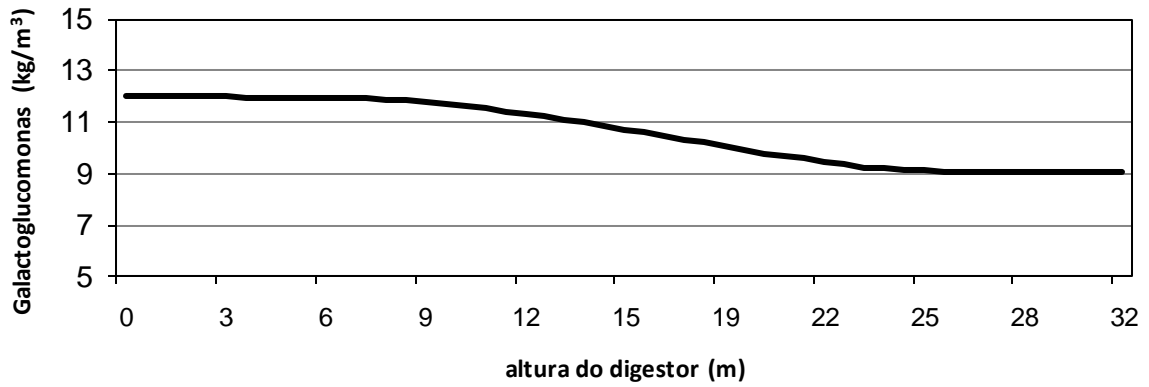
$$b_{i,j} = \begin{vmatrix} \beta_{\text{OHL}} - 1/2 \beta_{\text{HSL}} & \beta_{\text{OHL}} - 1/2 \beta_{\text{HSL}} & \beta_{\text{OHC}} & \beta_{\text{OHC}} & \beta_{\text{OHC}} \\ -(\beta_{\text{OHL}} - 1/2 \beta_{\text{HSL}}) & -(\beta_{\text{OHL}} - 1/2 \beta_{\text{HSL}}) & -\beta_{\text{OHC}} & -\beta_{\text{OHC}} & -\beta_{\text{OHC}} \\ 1/2 \beta_{\text{HSL}} & 1/2 \beta_{\text{HSL}} & 0 & 0 & 0 \\ -1/2 \beta_{\text{HSL}} & -1/2 \beta_{\text{HSL}} & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -1 & -1 \end{vmatrix}$$

## • Reprodução do modelo

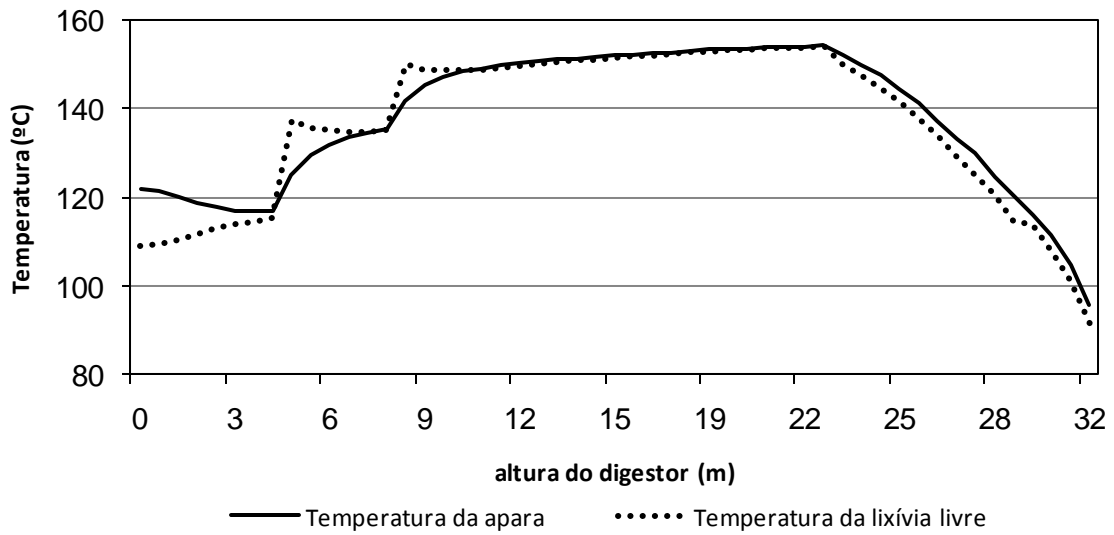
O modelo desenvolvido por Wisniewski et al. (1997) foi reproduzido pelas condições de operação fornecidas pelos autores. Os resultados deste modelo são idênticos aos publicados pelos autores, validando assim este modelo e podendo ser utilizado.



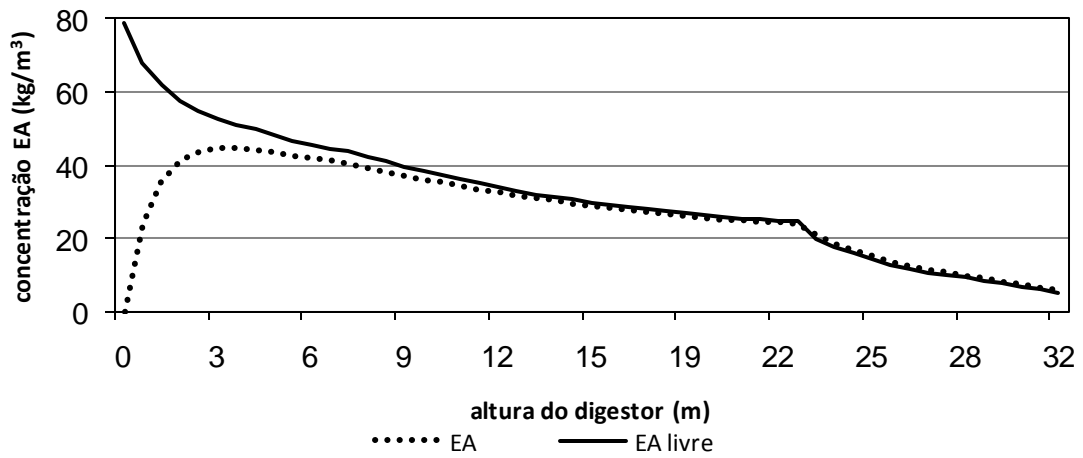
### Galactoglucomanas



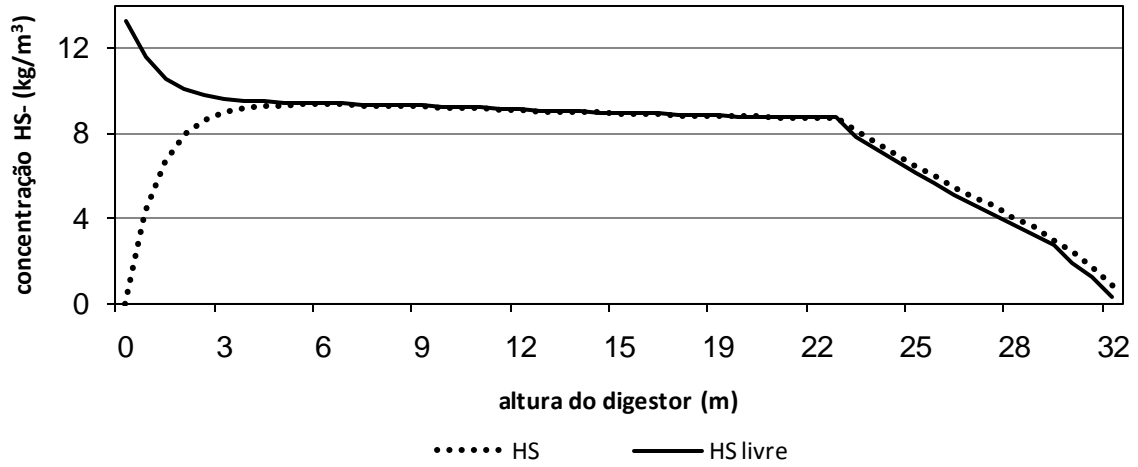
### Temperaturas



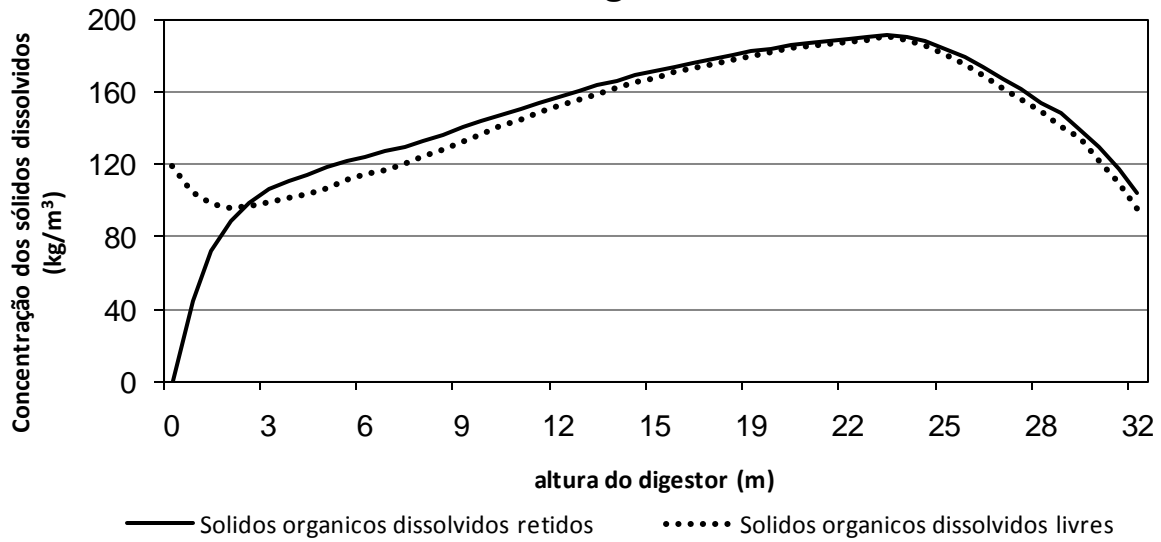
### Alcalinidade efectiva



### Ião Hidrogénosulfureto



### Sólidos orgânicos



### Produção

