

João Cortesão Seça

Modelação e Simulação Dinâmica de um Digestor *Kamyr*

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada por
Professor Doutor Lino de Oliveira Santos e por
Professora Doutora Natércia Cristina Pires Fernandes, apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra

2016

• U



C •

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professor Doutor Lino Santos e Professora Doutora Natércia Fernandes, por todo o conhecimento transmitido, por toda a prontidão, compreensão e disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e por todo o apoio dado ao longo desta jornada.

Ao Doutor Andrey Romanenko, por toda a disponibilidade demonstrada e também pela oportunidade de realizar o estágio na Ciengis, SA que contribuiu para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Estendo também o meu agradecimento a toda a equipa constituinte da Ciengis, SA pela disponibilidade e simpatia proporcionados ao longo dos últimos meses.

Aos meus amigos, que me acompanharam diariamente durante este percurso académico, que de alguma forma contribuíram para o sucesso do mesmo e que me auxiliaram em tudo o que lhes foi possível. Deixo um agradecimento especial ao grupo de amigos, que desde os primeiros dias me acompanharam e que tornaram todo este percurso tão especial. Que a concretização desta etapa que agora termina seja o primeiro de muitos sucessos e que a amizade contruída aos longos destes anos se mantenha firme pela vida fora.

Aos meus pais, irmão e avó por toda a força e incentivos, amor e compreensão que sempre me demonstraram ao longo deste percurso e ainda por me proporcionarem todas as condições possíveis para que a realização deste marco fosse possível.

Por fim, à Rita, por toda a paciência, carinho e força com que sempre me presenteou. Que as vitórias que se avizinham sejam sempre festejadas em conjunto.

Deixo ainda um agradecimento a todas as pessoas não mencionadas acima, mas que direta ou indiretamente contribuíram para o meu sucesso pessoal e profissional. A todos, um grande Obrigado!

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo principal a implementação de um modelo em estado transiente de um digestor *Kamyr*. O digestor, equipamento-chave da linha de produção de pasta, é onde se processa a transformação da madeira em pasta através de uma série de reações químicas. Devido aos elevados tempos de residência é fundamental o desenvolvimento de um modelo em estado transiente por forma a ser possível a aplicação de metodologias de controlo mais avançadas. O modelo implementado, na linguagem de programação Octave, foi o desenvolvido por Fernandes (2007) que utiliza a cinética proposta por Nóbrega e Castro (1997). Porém, as discontinuidades apresentadas pelo modelo cinético foram tratadas de forma diferente, através de uma suavização recorrendo à técnica desenvolvida por Abbo e Sloan (1995). Adicionalmente, a injeção de líquido nas circulações foi aqui entendida como ocorrendo por mistura radial perfeita e instantânea, em vez de deslocamento de líquido como em Fernandes (2007). Devido às pequenas diferenças entre o modelo aqui implementado e o original proposto por Fernandes (2007), procedeu-se a um reajuste dos parâmetros cinéticos.

Efetuuou-se a validação do modelo em estado estacionário, tendo este revelado uma boa capacidade de previsão das variáveis mais importantes do sistema. Foi também efetuado uma análise de sensibilidade que mostrou que o modelo apresenta hipersensibilidade na resposta do índice kappa a algumas variações em determinadas condições operatórias. A hipersensibilidade apresentada pelo modelo (relativamente ao digestor real) indicia a necessidade de refinar alguns parâmetros para tornar a sensibilidade do modelo mais coerente com a sensibilidade do digestor a certas variáveis operatórias.

Finalmente, procedeu-se ao estudo dinâmico do modelo, com a previsão das variáveis de saída mais relevantes do processo.

Palavras-chave: Indústria da pasta e do papel; cozimento *kraft*; digestores contínuos; modelização dinâmica; *Eucalyptus globulus*.

Abstract

The main goal of this work is the implementation of a dynamic model of a Kamyr digester. The digester is the key equipment of the pulp production line and is where the transformation of wood into pulp occurs through a series of chemical reactions. Due to the high residence time, the development of a dynamic state model is of paramount importance in order to make the application of more advanced control methodologies possible.

The implemented model, in the programming language Octave, was that developed by Fernandes (2007) and uses the kinetic model proposed by Nóbrega e Castro (1997). However, the discontinuities presented by the kinetic model were treated differently, through a smoothing technique developed by Abbo e Sloan (1995). Additionally, the injection of liquid was treated as a perfect and instant radial mixture, instead of the liquid displacement description adopted by Fernandes (2007). Due to the small differences between the model here implemented and the original (Fernandes, 2007), a readjustment of the kinetic parameters was required.

The model was validated, having revealed a good prediction ability of the system's most important variables. A sensitivity analysis was also conducted and it showed that the model presents hypersensitivity in the response of the kappa number to some variations in some operating conditions. The hypersensitivity presented by the model (regarding the real digester) indicates the need to refine some parameters in order to make the sensitivity of the model coherent with the sensitivity of the digester in certain operation variables.

Finally, a dynamic study of the model was conducted with the prediction of the most relevant output variables of the process.

Keywords: Pulp and paper industry; *kraft* cooking; continuous digester; dynamic modelling ; *Eucalyptus globulus*.

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	iii
<i>Abstract</i>	v
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Nomenclatura	xvi
1 Introdução	1
1.1 Sinopse	1
1.2 Enquadramento e Motivação	1
1.3 Breve descrição do processo <i>kraft</i>	2
1.4 Matéria-prima	4
1.5 Licores de cozimento	6
1.6 Reações	7
1.7 Digestores	8
2 Estado da arte	11
2.1 Modelos cinéticos	11
2.2 Fenómenos de transporte e heterogeneidade	13
2.3 Modelização de digestores industriais	15
3 Modelização	19
3.1 Descrição do sistema	19
3.2 Modelo matemático	21
3.2.1 Pressupostos	21
3.2.2 Formulação base	23
3.2.3 Formulação de zonas específicas	26
3.2.4 Cinética das reações	28
3.3 Implementação numérica	30

3.4	Ajuste dos parâmetros cinéticos	33
4	Resultados e discussão	37
4.1	Estado estacionário	37
4.1.1	Validação do modelo	45
4.1.2	Análise de Sensibilidade	47
4.2	Estado transiente	54
5	Conclusões e trabalho futuro	63
5.1	Conclusões e Contribuições	63
5.2	Trabalho futuro	64
	Bibliografia	65
	Anexos	I
A	Ficheiro de resultados — estado estacionário	III
B	Caudais extraídos e injetados	VII
C	Resultados análise de sensibilidade	IX

Lista de Figuras

1.1	Esquema simplificado de uma unidade fabril para a produção de pasta não-branqueada.	3
3.1	Representação esquemática do digestor.	20
3.2	Representação esquemática de um elemento de volume do digestor dV_d e o volume de aparas nele contido dA_d	23
3.3	Representação esquemática da organização do código.	32
4.1	Perfis da temperatura do líquido livre e da apara, velocidades de reação e frações mássicas dos compostos orgânicos ao longo do digestor.	39
4.2	Perfis das concentrações dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes no líquido livre e retido ao longo do digestor.	40
4.3	Evolução da porosidade (apara e leito), velocidade do líquido (retido e livre) e do caudal (retido e livre) ao longo do digestor.	43
4.4	Evolução do índice kappa e do rendimento ao longo do digestor.	44
4.5	Efeito da temperatura da corrente injetada em C5 e C6, simultaneamente, em diversas variáveis de saída.	48
4.6	Efeito da temperatura da corrente injetada no ITC em diversas variáveis de saída.	49
4.7	Efeito da temperatura injetada em C8 em diversas variáveis de saída.	49
4.8	Efeito do caudal injetado em C5 e C6, simultaneamente, em diversas variáveis de saída.	50
4.9	Efeito do caudal injetado no ITC em diversas variáveis de saída.	50
4.10	Efeito do caudal injetado em C8 em diversas variáveis de saída.	51
4.11	Efeito da razão líquido-madeira em diversas variáveis de saída.	52
4.12	Efeito do fator de diluição em diversas variáveis de saída.	53
4.13	Efeito de duas perturbações em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na temperatura das correntes injetadas em C5 ($+2^\circ\text{C}$ e -4°C) e em C6 ($+1^\circ\text{C}$ e -3°C), simultaneamente, nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.	55

4.14	Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na temperatura da corrente injetada no ITC ($+5^{\circ}\text{C}$ e -15°C) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.	56
4.15	Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na temperatura da corrente injetada em C8 ($+5^{\circ}\text{C}$ e -15°C) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.	56
4.16	Efeito de uma perturbação em degrau (negativo em $t=0.80$ h e positivo em $t=15$ h) na carga alcalina (-1.5% e $+3\%$) nas concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.	58
4.17	Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na razão líquido-madeira ($+0.24 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $-0.35 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.	59
4.18	Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) no fator de diluição ($+0.4 \text{ m}^3\cdot\text{t}^{-1}$ e $-0.9 \text{ m}^3\cdot\text{t}^{-1}$) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.	60
4.19	Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na velocidade de rotação do medidor de aparas ($+0.5$ rpm e -1.5 rpm) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.	61
B.1	Derivada do Q_{inj} ao longo da coordenada axial do digestor.	VII
B.2	Derivada do Q_{ext} ao longo da coordenada axial do digestor.	VII

Lista de Tabelas

1.1	Caracterização química da madeira de <i>E. globulus</i> português.	6
3.1	Grelha de discretização do digestor.	30
3.2	Parâmetros a otimizar e correspondentes estimativa inicial, restrições inferiores e superiores admitidas.	35
3.3	Contribuição (ν_i), valores obtidos pelo digestor industrial ($x_{\text{exp},i}$) e valores obtidos através do ajuste dos parâmetros (x_i) de cada variável.	35
4.1	Condições operatórias de uma situação industrial típica.	38
4.2	Comparação entre os valores obtidos pelo modelo e alguns dados industriais.	46
4.3	Variáveis operatórias selecionadas e respetivos limites da gama de operação estudada.	47

Nomenclatura

Letras Romanas

A_a	Área superficial das aparas	m^2
A_d	Área de secção reta do digestor	m^2
\mathcal{C}	Consistência da pasta	%
\mathcal{C}_{alc}	Carga alcalina em alcali ativo	%
c_p	Capacidade térmica mássica da corrente ou fase j ($j \in \{a, l, inj, p, s\}$)	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
\mathcal{F}_{dil}	Fator de diluição	$m^3 \cdot t_{AR}^{-1}$
F_s	Caudal mássico de sólido	$\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$
h_a	Nível de aparas no digestor	m
$h_{cr,k}$	Altura do crivo k ($k \in \{C5, C6, EXT, ITC, C8\}$)	m
\mathcal{H}_a	Humidade das aparas	—
K_i	Coefficiente global de transferência de massa entre o líquido livre e retido para a espécie química i ($i \in \{\text{orgânicos, inorgânicos}\}$)	$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
ncel	Número total de “células” consideradas	—
$Q_{b,k}$	Caudal volumétrico de licor branco injetado na circulação k ($k \in \{C5, C6, EXT, ITC, C8\}$)	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Q_b	Caudal volumétrico total de licor branco (em C4, C5, C6, ITC e C8) alimentado ao digestor	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Q_j	Caudal volumétrico da corrente ou fase j ($j \in \{a, r, ext, inj, l, lnf, vap, lav, lp, p\}$)	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
\mathcal{R}_{lm}	Razão líquido-madeira	$\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
\mathcal{R}_{lm}^*	Razão líquido-madeira corrigida	$\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
r_i	Taxa de reação da espécie orgânica i	min^{-1}
T_j	Temperatura da corrente ou fase j ($j \in \{a, l, inj, p, lav\}$)	K
U	Coefficiente global de transferência de calor entre o líquido livre e as aparas	$\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

u_i	Velocidade de escoamento da fase i ($i \in \{a, l\}$)	$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
V_d	Volume do digestor	m^3
x	Valor real para a variável	—
x_{exp}	Valor previsto para a variável	—
X	Fração do caudal de lavagem que ascende pelo digestor	—
y_i	Fração mássica do componente i em base de madeira inicial AS ($i \in \{\text{orgânicos}\}$)	—
Z	Altura total do digestor	m
z	Coordenada axial do digestor	m
$z_{\text{cr},k}$	Coordenada axial do digestor correspondente ao topo do crivo k ($k \in \{\text{C5, C6, EXT, ITC, C8}\}$)	m
$z_{\text{inj},k}$	Coordenada axial do digestor correspondente ao ponto de injeção na circulação k ($k \in \{\text{C5, C6, ITC, C8}\}$)	m
Letras Gregas		
β	Taxa de impregnação das aparas após o impregnador	—
ΔH_R	Calor de reação	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\Delta Q_{j,k}$	Caudal volumétrico injetado/extraído na circulação k ou que sai na extração ($j \in \{\text{inj, ext}\}$, $k \in \{\text{C5, C6, EXT, ITC, C8}\}$)	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
η	Rendimento do cozimento	%
γ	Fração de alcali efetivo “desaparecido” no início do cozimento	—
κ	Índice de kappa	—
$\lambda_{i,i}$	Coefficiente pré-exponencial da fase inicial para a espécie orgânica i	—
$\lambda_{i,p}$	Coefficiente pré-exponencial da fase principal para a espécie orgânica i	—
ν	Fator de ponderação	—
ω_m	Velocidade de rotação do medidor de aparas	$2\pi \cdot \text{rad} \cdot \text{min}^{-1}$
ρ_j	Massa volúmica da fase ou corrente j ($j \in \{a, l, \text{inj, s, p}\}$)	$\text{kJ} \cdot \text{m} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$\rho_{a,AS}$	Massa volúmica da apara	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ε_j	Porosidade de j ($j \in \{a, d\}$)	—
ζ	Coefficiente estequiométrico do consumo de alcali devido à degradação do composto orgânico i	—

Acrónimos

AA	Alcalinidade ativa
AE	alcalinidade efetiva
AR	Base seca ao ar
EDO	Equações às derivadas ordinárias
EDP	Equações às derivadas parciais
IS	Índice sulfureto
PIB	Produto Interno Bruto
RCPAs	Reatores contínuos perfeitamente agitados
SA	<i>Simulated Annealing</i>

Abreviaturas

AS	Base absolutamente seca
C4	Circulação de topo
C5	Circulação de cozimento superior
C6	Circulação de cozimento inferior
C8	Circulação de lavagem
EXT	Extração
ITC	Circulação de cozimento isotérmico

Índices Inferiores

a	Aparas
alc	Alcalina
b	Licor branco
C	Alcali ativo
C	Celulose
cr	Crivo
d	Digestor
dil	Diluição
E	Alcali efetivo
ext	Líquido extraído nos crivos
H	Hemicelulose
h	Humidade das aparas
inj	Líquido injetado nas circulações ao longo do digestor
L	Lenhina

l	Líquido livre
lav	Licor de lavagem
lm	Líquido-madeira
lnf	Licor negro forte
lp	Líquido na corrente de descarga da pasta
m	Medidor de aparas
p	Pasta
r	Líquido retido
S	Hidrogenossulfureto
s	Sólido
vap	Vapor no impregnador

1. Introdução

O presente capítulo, inicia-se apresentando a forma como a tese está organizada. Logo de seguida, enquadra-se o problema em estudo e efetua-se uma breve descrição do processo de cozimento *kraft* da madeira. Para melhor compreensão do processo e dos fenómenos envolvidos no mesmo, são descritos alguns conceitos básicos comumente usados nesta indústria.

1.1 Sinopse

O presente trabalho está organizado em cinco capítulos aos quais é anexada informação adicional.

No primeiro capítulo são apresentados os objetivos do trabalho, sustentados por um breve enquadramento e motivação. Para uma melhor compreensão do objeto de estudo, o digestor, é feita uma descrição do processo e de alguns dos conceitos mais importantes relacionados com a sua operação.

O segundo capítulo consiste numa revisão bibliográfica da evolução da modelização de digestores industriais, assim como dos modelos cinéticos e dos fenómenos de transporte e heterogeneidade em que assentam.

No terceiro capítulo, após a descrição pormenorizada do sistema em estudo, é descrito o modelo dinâmico desenvolvido por Fernandes (2007) assim como todas as particularidades da sua implementação computacional.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos por simulação do modelo. O capítulo está dividido em duas secções: uma primeira onde são apresentados os resultados em estado estacionário e uma análise de sensibilidade; e, na última, os resultados em estado transiente que evidenciam o comportamento do sistema quando as variáveis operatórias mais relevantes sofrem uma perturbação.

Por fim, no quinto capítulo, são apresentadas as principais conclusões e contribuições do trabalho e são propostas possíveis melhorias a desenvolver em trabalho futuro.

1.2 Enquadramento e Motivação

A indústria papelreira assume um papel de relevo na economia nacional e mundial. Em 2013, as exportações dos produtos de pasta e papel representaram 5% do total de ex-

portações de bens em Portugal, sendo que a sua produção corresponde a 4.4% do PIB nacional com o valor de vendas a cifrar-se em 2235 mil milhões de euros. Portugal, nos últimos anos, tem vindo a cimentar a sua posição como um dos principais produtores europeus de pasta e papel tendo inclusive em 2014 passado a ocupar o 3^o lugar na produção de pasta, com uma produção correspondente a 7.2% da produção europeia (CELPA, 2014).

Segundo algumas projeções é estimado um crescimento de cerca de 2.1% por ano até 2020 na procura mundial de papel e derivados, com a maior taxa de crescimento médio na Ásia (4.1%) e o mais baixo na Europa (1%) (Szabó et al., 2009).

A pasta produzida a nível nacional é, na sua grande maioria, obtida a partir da espécie *Eucalyptus globulus*. Esta é uma espécie de crescimento rápido, com ciclos de maturação entre os sete e doze anos, que se adaptou muito bem ao clima nacional (Fernandes, 2007).

Sendo o digestor o equipamento-chave em qualquer linha de produção de pasta, é crucial compreender o funcionamento do mesmo. Desta forma, nas últimas décadas houve uma evolução significativa no desenvolvimento de modelos, dinâmicos e estacionários (ver Secção 2.3), nos quais o presente trabalho se baseia.

Durante a maioria do tempo de operação, o processo contínuo decorre aproximadamente em estado estacionário. Contudo, quando se consideram cenários transientes como, por exemplo, os originados por mudança de matéria-prima ou alteração da produção, modelos “pseudo-estacionários” não são aplicáveis. Nestes casos, é necessário um modelo dinâmico (Matzopoulos, 2013). É neste contexto que se justifica a pertinência do trabalho aqui apresentado.

1.3 Breve descrição do processo *kraft*

O processo inicia-se com a receção dos troncos de madeira na fábrica, sendo estes cortados em tamanhos específicos formando toros. Devido ao baixo teor de fibra útil e ao aumento do consumo de reagentes, a casca é removida e os toros são lavados com o objetivo de eliminar qualquer tipo de impureza como areias, pedras e outros detritos.

De modo a facilitar os processos químicos a que a madeira é sujeita no digestor, esta sofre ainda desbastamento/destroçamento de modo a produzir aparas. Este passo revela-se crucial pois, devido ao tamanho reduzido das aparas, a penetração do licor nas mesmas é facilitado, sendo também os fenómenos de transferência de calor e massa uniformizados. De seguida, as aparas são crivadas de maneira a que a sua distribuição de tamanhos se encontre dentro de uma gama pré-estabelecida, de forma a tornar o cozimento mais uniforme. Antes da entrada das aparas no digestor, estas sofrem uma pré-vaporização que tem como objetivo remover o ar contido nos poros e ainda saturar com vapor as aparas para uniformizar a sua humidade (Carvalho, 1999; Kocurek et al., 1989).

Após a pré-vaporização, as aparas são alimentadas ao digestor. O digestor é um vaso aproximadamente cilíndrico, com alturas que podem atingir os 60 metros com um

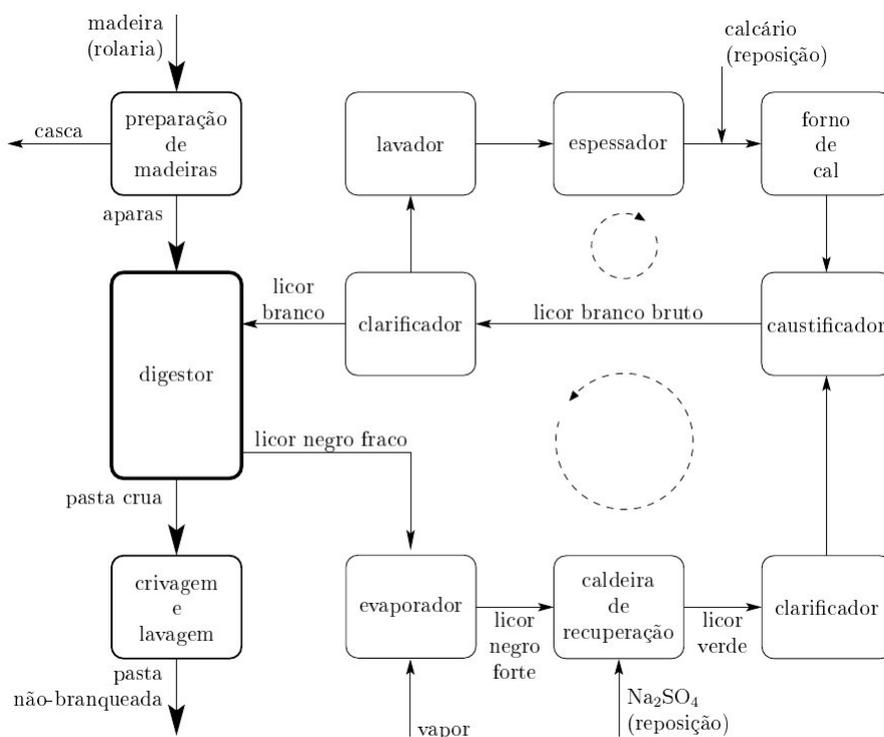


Figura 1.1: Esquema simplificado de uma unidade fabril para a produção de pasta não-branqueada. Cortesia de Fernandes (2007).

diâmetro de 2-3 metros no topo e 4-5 metros na base (Michelsen, 1995). Existem digestores contínuos e descontínuos, de vários tipos, tendo particular destaque o digestor *Kamyr*.

O processo de cozimento baseia-se na libertação das fibras presentes na madeira através da dissolução da lenhina presente na lamela média e na parede da celular com recurso a processos químicos. A dissolução da lenhina ocorre quando as aparas entram em contacto com a mistura reacional altamente alcalina, designada por licor de cozimento, principalmente composta por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio que é gradualmente aquecida até se atingir a temperatura de reação desejada.

A duração do cozimento depende do grau de deslenhificação que se pretende atingir, sendo este usualmente expresso pelo *índice de kappa*. Tipicamente num cozimento retira-se cerca de 90% de lenhina, o que corresponde a um *índice kappa* de 30 a 35, no caso de espécies resinosas, e de 14 a 20 em folhosas (Carvalho, 1999).

Após o cozimento as aparas são expelidas sob pressão, pela base do digestor, o que devido à força mecânica que se faz sentir “quebra” as aparas em fibras individuais dando assim origem à pasta. Os digestores contínuos estão equipados com um raspador de fundo que auxilia na descarga garantindo a saída das aparas presentes em toda a secção reta do digestor.

Com a ejeção das aparas, grandes quantidades de vapor e outros gases são produzidos, sendo os mesmos condensados em permutadores por forma a captar energia que é posteriormente utilizada no processo. Por último, a pasta é submetida a uma operação de crivagem e lavagem. Na primeira, são removidos os incozidos (fibras de maiores dimensões, nós ou aparas que não cozeram totalmente) e reintroduzidos no processo de cozimento.

Além de fibras, a pasta também contém licor negro. Esse licor é removido através da operação de lavagem e enviado para o ciclo de recuperação. Com a preparação da pasta crua concluída esta poderá ser enviada para um estágio de branqueamento consoante o seu propósito final (Gullichsen e Fogelholm, 2000; Kocurek et al., 1989).

Acoplado ao ciclo de produção de pasta encontra-se o ciclo de recuperação do licor. Como o nome indica é neste ciclo que se regenera o licor utilizado no processo sendo este ciclo imprescindível quer a nível económico, quer a nível ambiental, visto que por cada unidade de pasta produzida se obtém cerca de 1.3 unidades de matéria sólida no licor proveniente do digestor (Carvalho, 1999).

O processo inicia-se com a pré-evaporação seguida da concentração do licor negro através de uma bateria de evaporadores, até que este atinja uma concentração de 60 a 70% de sólidos, sendo assim possível a sua queima (Carvalho, 1999). Este licor concentrado — licor negro forte — dá entrada na caldeira de recuperação, equipamento que tem duas funções principais: a queima do material orgânico dissolvido com produção de carbonato de sódio e sulfureto de sódio fundidos, e a recuperação da energia gerada pelos gases de combustão, sob a forma de vapor de alta pressão ou energia elétrica.

Após a incineração, a mistura de sais fundidos é dissolvida num filtrado proveniente da caustificação. Esta solução, designada por licor verde, é clarificada e segue para uma instalação de apagamento/caustificação onde se produz hidróxido de sódio por reação do carbonato de sódio com hidróxido de cálcio. Como produto secundário forma-se ainda carbonato de cálcio precipitado que é removido da solução no clarificador, sendo a solução resultante uma mistura de hidróxido de sódio e sulfureto de sódio — licor branco — que é alimentada ao digestor.

O carbonato de cálcio removido é concentrado e enviado para o forno de cal. Por calcinação do carbonato de cálcio é produzido óxido de cálcio, necessário à caustificação do licor verde, fechando-se assim o ciclo de recuperação. Para compensar a perda de reagentes químicos ao longo do ciclo de recuperação é introduzido sulfato de sódio imediatamente antes da caldeira de recuperação (Gullichsen e Fogelholm, 2000; Kocurek et al., 1989).

Na Figura 1.1 é possível observar um diagrama ilustrativo do processo acima descrito.

1.4 Matéria-prima

As árvores usadas como matéria-prima no processo de fabrico de pasta podem ser divididas em dois grandes grupos. O primeiro grupo engloba a classe das Coníferas, também designadas por resinosas ou *softwoods*, onde se inclui por exemplo o pinheiro, enquanto que as espécies do segundo grupo são designadas por folhosas ou *hardwoods*, sendo este o grupo ao qual pertence a espécie em estudo no presente trabalho (Carvalho, 1999; Sjöström, 1993).

Do ponto de vista químico é possível classificar os componentes químicos da madeira em dois grupos: (i) os que estão presentes na parede celular e na estrutura intra-particular

(celulose, hemicelulose e lenhina); (ii) e os que não são parte integral da célula mas estão presentes na madeira (cinzas e extratáveis) (Kocurek et al., 1989).

Celulose

A celulose, principal componente da madeira, é um homopolissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o grau de polimerização médio que varia consoante a espécie, a natureza das células e a camada da parede, podendo atingir valores de 10000 na madeira e de 1000 nas pastas químicas (Carvalho, 1999). A celulose é uma molécula completamente linear que estabelece ligações de hidrogénio no mesmo plano e forças de Van der Waals entre diferentes planos. As moléculas de celulose agregam-se e formam microfibrilas nas quais existem zonas cristalinas que alternam com zonas amorfas. Como consequência da sua estrutura fibrosa e fortes ligações de hidrogénio a celulose é insolúvel na maioria dos solventes e confere às fibras uma elevada resistência estrutural (Sjöström, 1993).

Hemicelulose

As hemiceluloses são macromoléculas que diferem da celulose por apresentarem uma estrutura aparentemente amorfa e cadeias mais curtas, em geral ramificadas, mas tal como a celulose a sua principal função é a de suporte de material na parede celular.

O grupo funcional predominante é o grupo hidroxilo ($-OH$), porém, devido à presença dos ácidos urónicos o grupo carboxilo ($-COOH$) também se encontra presente na estrutura das hemiceluloses. Este é responsável pela carga negativa das fibras e pela dependência de fatores como o pH e a temperatura das suspensões, devido à sua fácil ionização em soluções aquosas. Como resultado da estrutura não cristalina das hemiceluloses, estes grupos criam ligações com as moléculas de água mais facilmente o que torna as hemiceluloses em polímeros fortemente hidrofílicos (Carvalho, 1999; Ferreira, 2000; Sjöström, 1993).

Lenhina

Apesar de a lenhina ser o terceiro composto mais abundante da madeira, muitos aspetos da sua caracterização química continuam por esclarecer. Porém, sabe-se que esta é um polímero fenólico altamente ramificado, com elevado peso molecular e com uma estrutura tridimensional complexa. O principal objetivo da lenhina é conferir rigidez às fibras através de uma matriz que envolve as fibrilas de celulose e das interações com a hemicelulose, o que dificulta a sua remoção ao longo do cozimento.

A designação lenhina é atribuída a um conjunto de moléculas com uma grande heterogeneidade estrutural, razão pela qual é usual falar-se em “lenhinas”, na qual se destacam os grupos funcionais hidroxilo e metoxilo, embora existam pequenas quantidades de outros grupos orgânicos (Ferreira, 2000; Sjöström, 1993).

A velocidade de deslenhificação varia consoante a espécie usada sendo maior a facilidade de deslenhificação das folhosas relativamente às resinosas. Contudo, mesmo entre folhosas com o mesmo teor de lenhina observam-se diferentes taxas de deslenhificação. De facto, a maior facilidade de deslenhificação do eucalipto nacional, relativamente a outras

espécies folhosas, tem sido atribuída ao maior valor da razão S/G (razão entre os núcleos aromáticos seringilo e guaiacilo) o qual afeta positivamente o cozimento, implicando um menor consumo de reagentes (Carvalho, 1999).

Extratáveis e cinzas

Os extratáveis são compostos orgânicos de baixo peso molecular presentes em pequenas quantidades, geralmente inferiores a 5% em massa, e que desaparecem após tratamento químico. Estes podem ser considerados componentes não estruturais e são constituídos por compostos orgânicos do tipo lipofílico e hidrofílico, sendo quantificados através da sua solubilidade em solventes orgânicos neutros ou água. Altos teores de extratáveis dão origem a rendimentos mais baixos o que por sua vez faz aumentar o consumo de reagentes. As cinzas que correspondem a valores inferiores a 1% da massa total da madeira são formadas por compostos inorgânicos, como por exemplo sulfatos, fosfatos ou carbonatos (Carvalho, 1999; Ferreira, 2000; Sjöström, 1993).

Tabela 1.1: Caracterização química da madeira de *E. globulus* português (Carvalho, 1999).

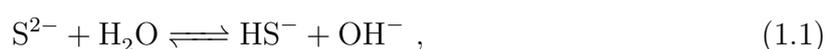
Componente	Composição
Celulose	0.47 - 0.58
Hemiceluloses	0.12 - 0.22
Lenhina	0.19 - 0.30
Extratáveis	0.01 - 0.03
Cinzas	0.003 - 0.009

1.5 Licores de cozimento

O licor de cozimento compreende toda a fase líquida que atua no processo, isto é, uma mistura de licor branco, água contida nas aparas, vapor condensado e licor negro fraco. Este é identificado pela cor adquirida durante o processo.

O licor branco é uma solução aquosa altamente alcalina ($\text{pH} \simeq 14$) de vários sais de sódio. Os principais componentes deste licor são o hidróxido de sódio e o sulfureto de sódio. Contudo, existem outros sais presentes em pequenas quantidades como é o caso do carbonato de sódio, sulfato de sódio, sulfito de sódio, cloreto de sódio entre outros. Estes compostos podem ser considerados inertes do ponto de vista químico, isto é, não interferem no cozimento. A sua presença no processo é o resultado de ineficiências no ciclo de recuperação bem como da contaminação dos produtos de reposição aí inseridos sendo, portanto, a sua presença no licor inevitável.

As espécies ativas no cozimento são os iões hidróxido (OH^-) e hidrogenossulfureto (HS^-) sendo que a formação destes depende da temperatura e pH da solução. O ião hidróxido resulta da dissociação do NaOH em solução aquosa. Por seu lado, o Na_2S dissocia-se originando iões S^{2-} que ficam sujeitos aos equilíbrios de hidrólise





estando, nas condições habituais de cozimento, o primeiro completamente deslocado para a direita e o segundo completamente deslocado para a esquerda.

Durante o processo as propriedades do licor alteram-se, uma vez que a concentração dos iões inorgânicos diminui e a dos compostos orgânicos aumenta como resultado das reações de cozimento. Em resultado, a coloração do licor escurece sucessivamente ao longo do cozimento — formando-se assim o licor negro.

O licor é caracterizado pela sua composição e correspondentes propriedades químicas traduzindo-se num conjunto de parâmetros que podem ser expressos numa base de equivalente de NaOH ou de Na₂O (Gullichsen e Fogelholm, 2000). Assim, os licores são caracterizados, entre outros, pelos seguintes parâmetros:

- Alcalinidade ativa (AA): soma das concentrações dos reagentes que atuam na reação de deslenhificação, definida por

$$C_A = C_{\text{NaOH}} + C_{\text{Na}_2\text{S}}; \quad (1.3)$$

- Alcalinidade efetiva (AE): soma da concentração de hidróxido de sódio e de metade da concentração de sulfureto de sódio, o que representa a concentração real de ião hidróxido existente no licor, ou seja,

$$C_E = C_{\text{NaOH}} + \frac{1}{2} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}}; \quad (1.4)$$

- Índice de sulfureto (*IS*): percentagem de sulfureto de sódio relativamente à alcalinidade ativa (Carvalho, 1999; Fernandes, 2007), isto é,

$$IS = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}}}{C_A} \cdot 100\%. \quad (1.5)$$

1.6 Reações

Ocorrem várias reações durante o processo de cozimento, sendo a reação de deslenhificação a desejada. Para que esta se inicie as aparas têm de se encontrar totalmente impregnadas com licor. A impregnação é conseguida através da migração do licor do lúmen para a lamela média pelos poros e cavidades da parede celular. A maior dificuldade dos compostos ativos do cozimento atingirem a lamela média porventura explica o facto de as aparas manterem a sua forma individualizada mesmo para níveis de deslenhificação elevadas.

As reações da lenhina podem ser divididas em três etapas: inicial, principal e residual. A primeira etapa ocorre na zona de impregnação do digestor (ver Secção 3.1), onde é dissolvida cerca de 20-25% da lenhina presente na madeira. O hidrogenossulfureto nesta fase tem um duplo efeito positivo pois além de contribuir para o aumento da penetração dos

compostos nas aparas, protege a celulose da degradação química e evita a recondensação da lenhina.

Com o aumento da temperatura até à temperatura de cozimento, a taxa de deslenhificação aumenta drasticamente sendo então que ocorre a maior parte da deslenhificação (cerca de 70-80% da lenhina é dissolvida). Na etapa principal a velocidade de deslenhificação depende não só da temperatura, como já referido, mas também da concentração dos iões. Com a diminuição da concentração destes, a deslenhificação diminui até atingir a etapa residual, onde a lenhina dissolvida é de cerca de 90%.

Após a conclusão da deslenhificação é de extrema importância que continue presente na solução uma concentração de alcali — alcali residual — para prevenir a recondensação da lenhina.

Durante o período reacional a lenhina não é o único componente orgânico afetado. A degradação da hemicelulose na etapa inicial gera grupos ácidos que aumentam o consumo de alcali. Na etapa principal, a degradação da hemicelulose diminui, aumentando novamente na etapa residual. A celulose sofre maior degradação (cerca de 10%) na etapa residual o que se traduz numa diminuição do rendimento já numa fase avançada da deslenhificação. Com o aumento da etapa residual o rendimento do processo irá diminuir sendo este o principal motivo pelo qual a deslenhificação da madeira não é total. Os extratáveis por outro lado desaparecem rapidamente da estrutura da madeira (Gulichsen e Fogelholm, 2000).

1.7 Digestores

Como já referido, existem dois tipos de digestores, os contínuos e os descontínuos. Num processo convencional o digestor descontínuo é carregado com aparas e licor de cozimento. Para atingir a temperatura desejada a mistura contida no interior do digestor pode ser aquecida de duas formas distintas, através da injeção direta de vapor ou através do aquecimento exterior do licor recirculado. Quando é atingido o grau de deslenhificação desejado o digestor é descarregado e o processo repete-se.

Os digestores contínuos, consequência do seu domínio na indústria, apresentam uma alargada gama de tecnologias disponíveis. Dentro de todos os tipos de tecnologia atual (Lo-Solids, EMCC (*Extended Modified Continuous Cooking*) ou BLI (*Black Liquor Impregnation*)) o trabalho aqui desenvolvido centra-se na tecnologia ITC (*IsoThermal Cooking*).

A tecnologia ITC, ao contrário da tecnologia convencional, utiliza o digestor na totalidade como zona de cozimento. Parte do licor branco é injetado na zona de contracorrente com o objetivo de elevar a temperatura até que esta atinja um valor igual à temperatura na zona de cozimento em cocorrente. Um elevado caudal de recirculação na parte inferior do digestor “equilibra” os perfis de temperatura e de alcalinidade de forma que a variação do índice de kappa na secção transversal do digestor seja baixa. O ITC é seletivo, ou seja, ataca mais a lenhina presente nas fibras degradando muito pouco material celulósico, o

que leva a uma pasta com boas propriedades físico-mecânicas. Assim, esta tecnologia desfruta de um maior rendimento do processo comparada com tecnologias convencionais. A maior vantagem do ITC é a “brancura” da pasta resultante, pois cozimentos prolongados dão origem a pastas “mais brancas” e com uma melhor reposta ao branqueamento. Como com o ITC há uma maior degradação da lenhina, a quantidade de químicos necessários na fase de branqueamento vai ser menor para atingir um certo nível de brancura. Pasta com um baixo teor de lenhina é também um pré-requisito em estágios de branqueamento totalmente livres de cloro (TCF - *total chlorine free*).

Para mais detalhe acerca evolução histórica dos digestores e do seu modo de operação consultar Gullichsen e Fogelholm (2000).

2. Estado da arte

No presente capítulo é feita uma revisão bibliográfica da evolução dos modelos cinéticos do cozimento, dos fenómenos de transporte e heterogeneidade e por fim da modelização de digestores industriais.

2.1 Modelos cinéticos

Vroom (1957) introduziu o conceito de *factor-H* para digestores descontínuos. Este consiste numa relação entre a temperatura e o tempo de cozimento mas apresenta algumas limitações, nomeadamente não tem em consideração variáveis como a carga alcalina. A carga alcalina traduz a razão entre a massa de químicos existentes no licor branco e a massa total de aparas alimentada ao digestor num dado intervalo de tempo (Fernandes, 2007).

Após a introdução deste conceito, vários estudos surgiram nos quais se procurava relacionar as variáveis mais importantes no processo com o *factor-H*. Na década de 70, Hatton explora a correlação entre o rendimento e o índice de kappa com o *factor-H* e a carga alcalina (Hatton, 1973, 1978a,b).

Um dos grandes contributos para o desenvolvimento de modelos cinéticos foi o conhecimento da cinética de deslenhificação. Wilder e Daleski (1965) revelaram que, a temperaturas elevadas, a taxa de deslenhificação inicial é intensa sendo que se nota uma quebra considerável logo a seguir. No seguimento deste surgiram outros estudos nomeadamente o apresentado por Olm e Tistad (1979) em que os autores propuseram equações cinéticas de primeira ordem para a lenhina nessa mesma fase defendendo que a taxa de reação era independente da concentração dos iões hidróxido e hidrogenossulfureto. O primeiro estudo que se debruçou sobre a fase residual foi elaborado por Kleinert (1966).

Kerr (1970) apresentou um dos primeiros modelos cinéticos com fundamento teórico sendo que Edwards e Norberg (1973) desenvolveram um modelo baseado em cinéticas de primeira ordem.

Smith e Williams (1974) apresentaram um dos primeiros modelos completos da cinética do cozimento *kraft*, modelo que viria a ser conhecido por *modelo de Purdue*. O modelo foi desenvolvido na premissa de que a madeira é constituída por diversos componentes sendo eles a lenhina (de alta e baixa reatividade), a celulose e a hemicelulose (xilanas e mananas) e considera ainda a concentração dos iões hidróxido e hidrogenossulfureto. Christensen

e Williams (1982) melhoraram o modelo cinético proposto por Smith e Williams (1974) adicionando compostos não-reativos o que aumenta a flexibilidade das equações.

Gustafson et al. (1983) desenvolveu um modelo que ficou conhecido como o *modelo das três fases* e que se caracteriza por dividir as reações de deslenhificação em três etapas distintas consoante a alteração da seletividade ao longo do processo. O modelo foi elaborado tendo como base dados experimentais publicados por outros autores, com os quais foram desenvolvidas equações que traduzem a evolução de duas espécies orgânicas em cada uma das etapas. Foi considerado como critério de transição entre fases a lenhina remanescente na matriz sólida. Este modelo tem como principais limitações o facto de calcular a taxa de degradação de hidratos de carbono com base na taxa de deslenhificação, de considerar que na etapa inicial a taxa de deslenhificação é independente da fração mássica de lenhina e da concentração do alcali no líquido e ainda tem uma equação que descreve o consumo de alcali que carece de significado físico. Para além destas limitações o modelo apenas considera dois compostos presentes na madeira (lenhina e hidratos de carbono) e pressupõe a concentração do ião sulfureto inalterável ao longo do processo. Pu (1991) melhorou o modelo proposto por Gustafson et al. (1983) repartindo a matéria orgânica em lenhina, celulose e hemicelulose e revendo algumas das limitações apresentadas no modelo.

Miramis e Nguyen (1996) desenvolveram um modelo cinético que segue a linha dos modelos de Purdue mas que divide a lenhina, celulose e a hemicelulose em dois grupos, o de baixa e o de alta reatividade. Neste a cinética depende não só da temperatura e composição do líquido mas também do tempo. As reações apresentadas são de 1^a ordem. Sixta e Rutkowska (2006) apresentam um modelo semelhante ao de Miramis e Nguyen (1996) em que sugerem constantes cinéticas para cisões de cadeias, o que se pode tornar útil na previsão da viscosidade ao longo do processo. Nóbrega e Castro (1997) apresentaram um modelo de três fases para o *Eucalyptus globulus* português (ver Secção 3.2.4).

Sjödahl (2006) demonstra os efeitos que os componentes da madeira dissolvidos têm nas diferentes reações. De acordo com os resultados os autores chegaram à conclusão de que a taxa de deslenhificação é afetada pelos sólidos dissolvidos no licor, aumentando na fase principal e diminuindo na fase residual. Santos et al. (2012) no seu estudo caracterizam várias espécies de *hardwoods* e as respetivas cinéticas dos hidratos de carbono dissolvidos, glucana e xilana. A taxa de degradação dos hidratos de carbono foi determinada na fase principal e correlacionada com certas características da madeira, como a estrutura da lenhina, para uma melhor compreensão das perdas ocorridas no processo. Com os resultados obtidos os autores puderam afirmar que a presença de complexos carbohidratados de lenhina afeta positivamente a seletividade do cozimento na fase principal.

Nieminen et al. (2014) apresentaram um estudo no qual o modelo de Purdue foi modificado de forma a incluir o equilíbrio de Donnan-Gibbs para considerar o desenvolvimento da concentração do ião hidróxido na interface líquida da parede da fibra. Foram comparados os desempenhos dos modelo de Purdue com o modelo Purdue-Donnan assim como o efeito da adição de antraquinona no cozimento. Os autores concluíram que a aborda-

gem feita com o modelo Purdue-Donnan, apesar da sua implementação mais trabalhosa, apresentou melhores resultados.

2.2 Fenómenos de transporte e heterogeneidade

Stone (1957), através de medidas experimentais da área capilar de secção reta efetiva (medida da difusividade na madeira), verificou que em condições alcalinas de cozimento a difusividade de determinada espécie química é sensivelmente a mesma em todas as direções.

McKibbins (1960) revelou no seu estudo que os coeficientes de difusão do hidróxido de sódio, para a lavagem da madeira, na direção longitudinal são 2 a 3 vezes superiores aos mesmos na direção transversal e ainda que existe uma dependência entre os coeficientes de difusão e a temperatura. Mais tarde, Gustafson et al. (1983) corrigiram a expressão da difusividade do alcali na madeira proposta por McKibbins (1960).

Talton Jr e Cornell (1987) recorrendo a uma técnica experimental semelhante à de McKibbins (1960), mediram os coeficientes de difusão do hidróxido em pinho para várias temperaturas e para diferentes tempos de cozimento. Com isto, foram capazes de desenvolver uma expressão que prevê o coeficiente de difusão a partir da temperatura e do rendimento. Gustafson (1988) propôs uma equação para o coeficiente de difusão da lenhina em função da temperatura para o estágio inicial de deslenhificação. Contudo, os resultados obtidos diferem dos resultados obtidos por outros autores, sendo que o autor justifica este comportamento da expressão como sendo o resultado da lenhina degradada ser diferente em cada estágio.

Li et al. (1997) refinaram o coeficiente de difusão da lenhina em condições alcalinas através de um procedimento experimental que elimina alguns problemas experimentais de trabalhos anteriores. Contudo, os resultados apresentados foram apenas disponibilizados sob a forma gráfica sem a presença de uma expressão analítica. Posteriormente, Jacobson e Loi Nguyen (1998) estenderam o estudo de forma a que este se adaptasse de forma mais real às condições industriais utilizadas.

Tyler e Edwards (1982) apresentaram um modelo que incorpora a deslenhificação e difusão do reagente inorgânico cáustico. O modelo foi utilizado com dados previamente publicados para prever a quantidade de pasta rejeitada por cozimento insuficiente. Com isto os autores demonstraram que a tendência para produzir rejeitos é proporcional ao quadrado da espessura das aparas.

Akhtaruzzaman e Virkola apresentaram alguns estudos nos quais expõem a influência das dimensões das aparas no cozimento. Para isso recorreram a modelos empíricos capazes de prever o efeito da espessura da apara em variáveis como o índice kappa, rendimento total e de pasta depurada, rejeitos da crivagem e consumo de alcali. Estes testes sublinham a elevada importância que as dimensões das aparas tem no processo de cozimento.

Gullichsen et al. (1992) constataram no seu estudo que o cozimento de *Pinus* se pode

considerar uniforme para aparas com espessuras até 2 mm. Através desse mesmo estudo experimental concluiriam que com o aumento da espessura a quantidade de rejeitos aumenta e a viscosidade da pasta diminui. Para além do cozimento individual de aparas com diferentes espessuras, os autores efetuaram cozimentos com aparas de diferentes espessuras. Com os resultados obtidos concluíram que há um aumento da heterogeneidade da pasta quando comparado com os cozimentos individuais. Comparando o cozimento das aparas a nível industrial os autores afirmam que estes apresentam menores rendimentos e que a pasta produzida possui um menor viscosidade.

Agarwal tentou reproduzir os resultados de Gullichsen et al. (1992) através de um modelo mecanístico baseado no modelo de Gustafson et al. (1983). Neste foram assumidos dois pressupostos que diferenciam os modelos implementados, a primeira é a aproximação da apara a uma esfera e a última o facto de estarem presentes aparas de diferentes dimensões ao longo do cozimento. Contudo, as previsões efetuadas por este modelo foram bastante melhores do que o original em especial para espessuras mais elevadas.

Engström e Hjort (1996) enumeram alguns parâmetros que são responsáveis pela heterogeneidade do cozimento. No seu estudo revelam que, para um digestor contínuo, os parâmetros mais importantes a ter em conta são a temperatura, o tempo de cozimento e o perfil de alcali. É necessário garantir um caudal de circulação elevado o suficiente para permitir uma distribuição uniforme de alcali e temperatura na direção radial. As aparas devem ser crivadas por forma a eliminar as que são demasiado espessas e o seu comprimento deve ser controlado rigorosamente pois, aparas demasiado curtas tornam a coluna de aparas mais compacta o que dificulta a passagem do líquido livre e aparas. A qualidade das mesmas é também determinante no processo sendo que uma boa impregnação pode reduzir os efeitos negativos de aparas de menor qualidade.

Simão et al. (2008) apresentaram um modelo para descrever a transferência de massa de alcali efetivo ao longo do cozimento para a espécie *Eucalyptus globulus*. Com os resultados gerados pelo modelo, que foi construído recorrendo a dados experimentais, os autores concluíram que a contribuição da resistência à transferência de massa externa é significativa e que a mesma aumenta com o aumento da temperatura e da concentração do alcali. O modelo é capaz de descrever os perfis do alcali no líquido livre ao longo do tempo de forma precisa. Ainda nesta linha, Simão et al. (2011) propuseram um modelo que contabiliza a transferência de massa da lenhina dissolvida do interior da apara para o líquido livre. Neste são estimados os coeficientes de difusão que caracterizam a resistência à transferência de massa para a mesma espécie. De acordo com os resultados os autores concluíram que a resistência à transferência de massa no filme que envolve a apara contribui com cerca de 20-30% da resistência total à transferência de massa sendo por isso uma fator a ter em conta que não pode ser desprezado. O modelo apresenta uma boa capacidade de ajuste para as concentrações do lenhina dissolvida no líquido livre.

2.3 Modelização de digestores industriais

O primeiro modelo de digestores industriais foi desenvolvido por Johnsson (1970), que estudou digestores descontínuos. Mais tarde, Smith e Williams (1974) criaram um modelo que iria incluir o modelo cinético de Purdue. Neste, o digestor foi aproximado a uma série de reatores contínuos perfeitamente agitados (RCPAs) nos quais existem correntes de entrada e saída em zonas específicas, como é o caso da extrações e das injeções, e em que se considera em cada um dos RCPAs a existência de três fases (matriz sólida, líquido livre e líquido retido). Christensen e Williams (1982) baseou-se no modelo de Purdue e promoveu algumas melhorias, nomeadamente na otimização de parâmetros cinéticos.

Härkönen (1987) apresentou um modelo que incluía balanços de quantidade de movimento pela primeira vez para descrever os fluxos no digestor. O modelo descreve a pressão na coluna de aparas, a velocidade e a temperatura dos fluxos e baseia-se nos pressupostos de que a velocidade do líquido apresenta uma simetria relativamente ao eixo do digestor, e que não existem variações radiais de velocidade das aparas. Com base em dados experimentais desenvolveu uma expressão capaz de traduzir a porosidade do leito em função do índice kappa e ainda uma expressão que descreve o perfil de pressão em função da porosidade do leito.

Funkquist (1993, 1994) derivou um modelo dinâmico como um conjunto de equações às derivadas parciais (EDP) e transformou as mesmas num conjunto de equações às derivadas ordinárias (EDO) pelo método de colocação ortogonal. Contudo, a capacidade de previsão do índice kappa e da temperatura do modelo ficam aquém do desejável no contexto de controlo do sistema perseguido pelo autor.

Michelsen (1995) combina os trabalhos de Christensen e Williams (1982) e Härkönen (1987) e desenvolve um modelo dinâmico recorrendo a balanços mássicos, energéticos e de quantidade de movimento. O modelo descreve de maneira detalhada e complexa a hidrodinâmica do sistema. A cinética utilizada é uma versão simplificada do modelo de Christensen e Williams (1982) em que a madeira é dividida em duas espécies: lenhina e hidratos de carbono. O modelo de escoamento é constituído por um fluxo com duas fases distintas onde o líquido livre, considerado incompressível, circula entre uma leito de aparas compressível. O modelo é capaz de prever o índice kappa, o empacotamento das aparas, as velocidades do líquido e da apara e o nível das aparas. A aplicação foi feita com madeira resinosa. Contudo, o modelo apresenta algumas limitações nomeadamente no que concerne à cinética adotada a qual apenas considera duas espécies orgânicas e, como resultado, apenas é capaz de prever o índice kappa para valores compreendidos entre os 50 e os 150.

Kayihan et al. (1996) desenvolveram um modelo simplificado para *benchmarking* de digestores de duplo vaso. Utilizaram o modelo cinético melhorado de Christensen e Williams (1982) e assumiram duas fases em equilíbrio térmico (aparas e líquido livre). Procederam ainda à discretização espacial das equações às derivadas parciais por forma a originar

um conjunto de equações diferenciais ordinárias. No seguimento deste trabalho, Wisniewski et al. (1997) apresentaram uma extensão do modelo de Purdue em que algumas simplificações foram eliminadas e a cinética melhorada.

Aguiar e Filho (1998) elaboraram um modelo de um digestor *Kamyr* aplicando a cinética proposta por Mirams e Nguyen (1996) em que as espécies orgânicas são consideradas apenas na fase sólida.

Fernandes (2007) desenvolveu um modelo para um digestor contínuo equipado com quatro recirculações, sendo uma delas correspondente ao denominado *Isothermal Cooking* (ITC). O modelo dinâmico foi desenvolvido considerando três espécies orgânicas e duas inorgânicas e tem em conta, simultaneamente, os fenómenos de reação e de transferência de massa que ocorrem ao longo do digestor. Distingue três fases (a matriz sólida, o líquido retido nas aparas e o líquido circundante) e tem em conta a temperatura no interior e no exterior das aparas. As trocas de matéria e energia com o exterior são contabilizadas. O modelo foi implementado e resolvido para estado estacionário. Por validação com dados industriais, revelou conseguir captar bastante bem o comportamento do sistema quer em termos dos cenários estáticos quer em termos de sensibilidade a diferentes condições operatórias.

Bhartiya et al. (2003) combinaram o trabalho de Wisniewski et al. (1997) e de Michelsen (1995) e criaram o que viria a ser conhecido como modelo Termo-Hidráulico. Nesta linha, Pougatch et al. (2006) estudaram também a hidráulica do digestor. No seu estudo é feita uma descrição tridimensional e são tidas em conta as forças tangenciais no leito de aparas. O modelo cinético utilizado a título temporário é o proposto por Michelsen (1995).

Para além destes modelos determinísticos existem outros tipos de modelos como é o caso dos modelos híbridos ou os do tipo “caixa negra”. Dayal et al. (1994) apresentaram um modelo que utiliza redes neuronais e o método PLS (*partial least squares*) para inferir o índice kappa. Este foi desenvolvido através da análise de dados de digestores *Kamyr* contínuos. Através de um modelo desenvolvido com redes neuronais Musavi et al. (1999) conseguiram modelizar o índice kappa, assim como Filho et al. (2005) que desenvolveram um modelo híbrido para um digestor *kraft* através de redes neuronais. Este trabalho tem como principal vantagem prever o índice kappa com um menor número de variáveis quando comparado com os modelos determinísticos.

Existem também modelos com o intuito de serem aplicados em sistemas de controlo, como é o caso de Wisniewski e Doyle (2001, 1996, 1998). Alguns autores deram mais ênfase ao controlo do nível de aparas como é o caso de Belanger et al. (1986) que desenvolveram um modelo no qual o controlo é feito através do controlo do caudal de saída do digestor ou de Allison et al. (1991, 1990) em que o nível de aparas é controlado através de controladores GPC (*Generalized Predictive Control*).

Jansson et al. (2009) desenvolveram um modelo baseado no modelo de Purdue que posteriormente foi adaptado para simular um digestor Lo-Solids assim como um digestor ITC. O estudo teve como objetivo efetuar previsões online, o que se revelou viável para

ambos os casos, sendo o modelo capaz de prever o comportamento do sistemas. Para além da capacidade preditiva do modelo este pode igualmente ser utilizado para o diagnóstico de falhas de instrumentação.

Correia et al. (2014) apresentaram um estudo no qual propõem uma nova abordagem, usando a metodologia *Box & Jenkins*, para desenvolver um modelo capaz de prever o índice kappa de um digestor *Kamyr*, de um processo *kraft* alimentado com madeira do género *Eucalyptus*. Com uma base de dados de 1500 observações num período de 30 dias, alguns modelos ARMA (*Autoregressive-oving-average models*) foram desenvolvidos. Após o ajuste do modelo, foi efetuado uma validação com um novo conjunto de dados referentes a 30 dias, sendo o mesmo capaz de reproduzir os valores esperados.

3. Modelização

Neste capítulo descreve-se o sistema em estudo, seguindo-se a apresentação do modelo desenvolvido por Fernandes (2007). São igualmente apresentados os principais pressupostos admitidos na formulação do problema, nomeadamente em zonas específicas do digestor. Aborda-se também a implementação numérica do modelo e efetua-se um ajuste dos parâmetros cinéticos.

3.1 Descrição do sistema

Para uma melhor compreensão do sistema a modelar é necessário entender o seu funcionamento, como tal é fundamental compreender a forma de operar o digestor.

As aparas, provenientes do silo, dão entrada num *surge bin* onde permanecem durante 10 a 15 minutos a uma temperatura de 90°C (Kocurek et al., 1989). De seguida, dão entrada num medidor de aparas, equipamento que é constituído por um alimentador rotativo onde a cada revolução é debitado um volume específico das mesmas. É através deste equipamento que é controlado o caudal mássico a processar pelo digestor.

Depois do medidor de aparas, estas passam num alimentador de baixa pressão e dão entrada num impregnador de vapor. Este equipamento tem como principal função a pré-impregnação das aparas através da injeção de vapor saturado, a uma pressão de 103-124 kPa (Kocurek et al., 1989). A ação deste equipamento é crucial para o cozimento pois uniformiza a humidade das aparas, o que é determinante para um cozimento uniforme.

Após a fase de pré-impregnação, as aparas dão entrada num alimentador de alta pressão, este eleva a pressão dos 103-124 kPa para a pressão de operação de 1140 kPa (Kocurek et al., 1989). A porta de entrada do rotor está totalmente submersa em licor e, é com o movimento deste que as aparas e o licor são misturadas e se dá início a fase de impregnação a alta pressão. Daqui as aparas e o licor são transportados para o topo do digestor através do sistema de circulação de topo.

No topo do digestor existe um parafuso vertical que separa as aparas do licor, retornando parte ao alimentador de alta pressão e sendo as aparas descarregadas para o digestor. A alta pressão a que se encontra o digestor contribui para uma melhor penetração de químicos na zona de impregnação.

O digestor pode dividir-se em várias sendo a primeira a zona de impregnação. Nela as aparas e o licor mantêm um movimento descendente, tipicamente durante um período

de 45 minutos e a uma temperatura compreendida entre os 115 e 125°C (Gullichsen e Fogelholm, 2000; Kocurek et al., 1989), até à zona de aquecimento, onde a temperatura é aumentada em dois passos através de dois sistemas de circulação de cozimento, C5 e C6. Cada um destes sistemas é composto por extratores (crivos), bombas, permutadores e um sistema de circulação.

Os crivos, que se encontram nas paredes laterais do digestor, permitem extrair apenas licor livre continuando assim as aparas com o seu movimento descendente no interior do digestor. O licor é drenado através da ação de um bomba exterior, passando de seguida por um permutador de calor. Após a passagem no permutador e antes da entrada na coluna, que é efetuada através de uma tubuladura central, é ainda inserida nesta corrente licor branco, rico em compostos inorgânicos. As duas circulações asseguram o aumento da temperatura até aos valores desejados e a reposição de reagentes inorgânicos.

Com uma temperatura da ordem de 150-170°C, as aparas e o licor dão entrada na segunda zona do digestor — zona de cozimento em cocorrente — onde o tempo de residência é de cerca de 1.5 a 2 horas (Kocurek et al., 1989). O cozimento em cocorrente termina nos crivos da extração principal onde o licor é removido definitivamente do digestor. Após a sua remoção o licor é despressurizado até à pressão atmosférica numa série de dois tanques *flash*.

O vapor produzido no primeiro é utilizado no impregnador de vapor, enquanto que o vapor proveniente do segundo é usado numa pré-vaporização atmosférica quando aplicável. A saída líquida do segundo tanque *flash* é encaminhada para o ciclo de recuperação.

Na extração principal sai não apenas o líquido que vem da parte superior do digestor mas também o líquido ascendente injetado na base do digestor. Consequentemente, ocorre ao nível da extração principal uma mudança no regime de escoamento, isto é, enquanto as aparas e o líquido livre se movem em cocorrente na parte superior, fazem-no em contracorrente na parte inferior do digestor. Nesta zona o tempo de residência é de 1-4 horas (Gullichsen e Fogelholm, 2000).

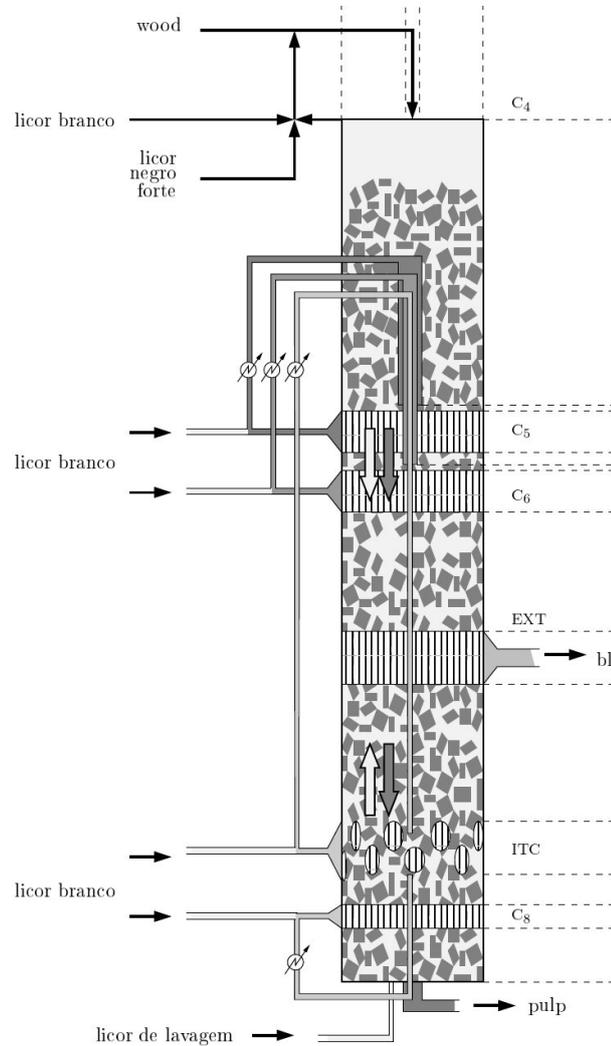


Figura 3.1: Representação esquemática do digestor. Cortesia de Fernandes (2007).

Na base do digestor, como já referido, é bombeado licor de lavagem a uma temperatura de 70-80°C numa área designada por zona de arrefecimento, onde a temperatura varia entre os 80-85°C. Esta baixa temperatura associada a uma baixa carga química, ajuda a preservar o potencial de *fiber strength* (Kocurek et al., 1989). A pasta é retirada do digestor pela ação do raspador de fundo a uma temperatura de 85-90°C (Gullichsen e Fogelholm, 2000).

Para estender o cozimento até à zona em contracorrente o licor é aquecido em dois sistemas de cozimento, ITC e C8, respetivamente, que operam de forma semelhante aos sistemas C5 e C6. O crivo ITC apresenta uma singularidade no seu formato quando comparado com os restantes crivos, este é composto por dezasseis crivos circulares dispostos em duas filas distintas. O licor removido em cada um destes círculos é conduzido para uma tubagem comum, para posterior aquecimento e reintrodução na coluna através da tubuladura central. Por sua vez, o crivo C8 apenas difere no modo como o líquido retorna à coluna em que este é injetado, não através da tubuladura central superior, mas sim de uma tubuladura central inferior (Fernandes, 2007).

3.2 Modelo matemático

Fernandes (2007) desenvolveu um modelo dinâmico do digestor em estudo. Contudo, apenas uma versão estacionária deste modelo dinâmico foi implementado computacionalmente no referido trabalho. Pretende-se aqui retomar a versão dinâmica então desenvolvida e implementá-la computacionalmente. Nas próximas Secções, para facilitar um melhor acompanhamento/compreensão do leitor, são enumerados os pressupostos nos quais o referido modelo assenta e apresentadas as equações que o constituem.

3.2.1 Pressupostos

Sendo o digestor um equipamento bastante complexo foram consideradas algumas aproximações e feitos alguns pressupostos na tarefa de desenvolvimento do modelo, a saber:

1. considera-se o digestor aproximadamente cilíndrico, isto é, de diâmetro constante. O diâmetro considerado é um diâmetro médio;
2. existe reação química;
3. as aparas deslocam-se em bloco, com velocidade exclusivamente vertical;
4. não existe troca de calor com o exterior, isto é, a parede do sistema é isolada;
5. não existem gradientes na coordenadas radial e angular;
6. o volume das aparas mantém-se constante (Härkönen, 1987);
7. o perfil de empacotamento é constante ao longo do tempo;

8. no topo, as aparas estão saturadas de líquido e isentas de ar;
9. todas as aparas chegam ao digestor em igualdade de circunstâncias;
10. as aparas são perfeitamente homogêneas e têm todas as mesmas propriedades físico-químicas;
11. o calor de reação pode representar-se por um valor médio, igual para a degradação de todos os componentes orgânicos;
12. todo o material degradado durante as reações passa para o líquido retido (coeficiente de transferência de massa entre a matriz sólida e o líquido retido infinito);
13. não existem diferenças entre a temperatura da matriz sólida e do líquido retido;
14. a superfície do leito de aparas no digestor é plana;
15. o espaço libertado pelos compostos sólidos degradados é automaticamente ocupado por licor;
16. a carga morta e os extratáveis no topo são desprezáveis/removidos antes da entrada no digestor;
17. o nível de aparas no digestor é constante;
18. considera-se a base do digestor plana;
19. o produto entre a capacidade calorífica e a massa volúmica não depende da temperatura nem da composição;
20. a reação ocorre na interface entre o material sólido e o líquido retido;
21. a fase sólida é homogênea em termos de concentrações e temperatura e consiste em três componentes (lenhina, celulose e hemicelulose);
22. o líquido retido e o líquido livre são considerados homogêneos em termos de concentrações e contêm seis espécies químicas cada;
23. o líquido livre é considerado homogêneo em termos de temperatura;
24. as aparas existentes num elemento infinitesimal de volume do sistema são perfeitamente homogêneas em termos de temperatura;
25. desprezam-se variações de energia potencial e cinética, em face das variações de temperatura que ocorrem no sistema;
26. não se consideram as variações do produto da pressão pelo volume;
27. desprezam-se as variações de entalpia com a pressão;

28. admite-se a entalpia de uma determinada fase, relativamente a um determinado valor de referência, proporcional à temperatura e à capacidade térmica mássica a pressão constante dessa fase.

O modelo adotado, desenvolvido por Fernandes (2007), foi ligeiramente modificado, nomeadamente no que concerne à formulação das zonas entre a injeção e a extração das circulações C5 e C6. Na versão original admitia-se que o líquido injetado não se misturava com o líquido descendente que já existia no digestor, sendo este apenas “empurrado” por aquele em direção aos crivos sem se misturarem. No trabalho atual optou-se por considerar que o líquido injetado se mistura por completo, ao nível a que é injetado, com o líquido descendente que circunda as aparas e que já existia no digestor a essa cota. Elimina-se, assim, a necessidade de recorrer ao “cone” virtual de Fernandes (2007).

3.2.2 Formulação base

Na elaboração do modelo considera-se o elemento de volume do digestor representado na Figura 3.2, onde coexistem três fases: matriz sólida, líquido retido e líquido livre. Estas três fases interagem entre si e com o exterior de acordo com os pressupostos já apresentados.

F_s representa o caudal mássico de aparas, Q_l e Q_r o caudal volumétrico de líquido livre e retido, respetivamente, dQ_{ext} o caudal extraído, dQ_{inj} o caudal injetado e dQ_r o caudal que migra do líquido livre para o retido num elemento de volume dV_d .

De acordo com os pressupostos apresentados será necessário considerar apenas a coordenada axial do digestor, admitindo-se a origem no topo do digestor e como sentido positivo do topo para a base do equipamento. Os balanços terão em conta os contributos de dQ_{ext} e dQ_{inj} que serão sempre positivos ou nulos. No caso de F_s e Q_r , tal como é possível observar pela Figura 3.2, estes apresentam valores positivos ou nulos para todo o digestor enquanto que Q_l varia de sinal consoante a zona do digestor, na zona em contracorrente o valor é negativo e na zona em cocorrente toma um valor positivo. Para além

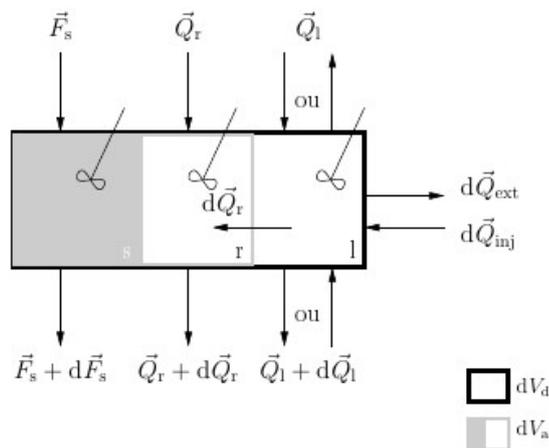


Figura 3.2: Representação esquemática de um elemento de volume do digestor dV_d e o volume de aparas nele contido dA_d . Cortesia de Fernandes (2007).

dos caudais injetados e extraídos é também contabilizado o caudal de líquido livre que migra para o interior das aparas.

Em cada uma destas células de volume infinitesimal serão consideradas as seguintes variáveis de estado: as quantidades de lenhina, celulose e hemicelulose na matriz sólida; as concentrações dos reagentes (ião hidrogenossulfureto e alcali efetivo) no líquido livre e no líquido retido; as concentrações dos compostos orgânicos dissolvidos no líquido livre e no líquido retido e ainda da temperatura do líquido livre e das aparas, o que no total perfaz um total de quinze variáveis de estado.

Balanços mássicos

Nos balanços mássicos são consideradas três fases: a matriz sólida, constituída exclusivamente por lenhina, celulose e hemicelulose ; o líquido retido, solução formada pelos compostos orgânicos degradados (lenhina, celulose e hemicelulose) e ainda pelos compostos inorgânicos (alcali efetivo e iões hidrogenossulfureto) e o líquido livre, que contém os mesmos compostos do líquido retido mas com diferentes concentrações. De seguida serão descritos os balanços parciais a cada uma destas fases para cada composto.

Matriz sólida

A matriz sólida é constituída exclusivamente pelos três compostos orgânicos, que são sucessivamente degradados ao longo do cozimento. Como já referido, considera-se que todo o material degradado passa automaticamente a pertencer ao líquido retido e ainda que não há quaisquer outros fenómenos de transferência de massa com outras fases. O balanço mássico efetuado a cada um dos componentes orgânicos é dado por

$$\frac{\partial}{\partial t}[(1 - \varepsilon_d) \rho_{a,AS} y_i] = -\frac{\partial}{\partial z}[u_a (1 - \varepsilon_d) \rho_{a,AS} y_i] + (1 - \varepsilon_d) \rho_{a,AS} r_i, \quad (3.1)$$

onde y_i representa a fração mássica do composto i , u_a a velocidade da apara, ε_d a porosidade do leito de aparas, r_i a taxa de reação para o composto i e $\rho_{a,AS}$ a massa volúmica da apara absolutamente seca.

Líquido retido

No líquido retido as concentrações sofrem alterações não só como resultado da reação química, e conseqüente dissolução do material degradado, como também da interação com o líquido livre. Esta ocorre através de fenómenos de difusão (diferença entre as concentrações) e por fenómenos de convecção (caudal de líquido livre que entra na apara). O balanço mássico do líquido retido é dado por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}[(1 - \varepsilon_d) \varepsilon_a C_{i,r}] = & -\frac{\partial}{\partial z}[u_a (1 - \varepsilon_d) \varepsilon_a C_{i,r}] + |r_i| (1 - \varepsilon_d) \alpha_i + \\ & + K_i \frac{dA_a}{dV_d} (C_{i,l} - C_{i,r}) + \frac{dQ_r}{dV_d} C_{i,l}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde $C_{i,r}$ representa a concentração de i no líquido retido, ε_a a porosidade da apara, K_i o coeficiente global de transferência de massa entre os licores, dA_a a área superficial das

aparas contidas no elemento de volume dV_d e

$$\alpha_i = \begin{cases} \rho_{a,AS} & i \in \text{org\u00e2nicos} \\ -\varepsilon_a & i \in \text{inorg\u00e2nicos.} \end{cases} \quad (3.3)$$

L\u00edquido livre

As concentra\u00e7\u00f5es no l\u00edquido livre variam como resultado indireto da rea\u00e7\u00e3o qu\u00edmica, isto \u00e9, como a rea\u00e7\u00e3o apenas ocorre no interior das aparas, as concentra\u00e7\u00f5es do l\u00edquido livre apenas se alteram devido aos fen\u00f3menos de transfer\u00eancia de massa entre os dois l\u00edquidos. Adicionalmente, existem tamb\u00e9m intera\u00e7\u00f5es pontuais com o exterior nas cotas de inje\u00e7\u00f5es e extra\u00e7\u00f5es. O balan\u00e7o m\u00e1ssico ao l\u00edquido livre \u00e9 ent\u00e3o dado por

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_d C_{i,l}) = -\frac{\partial}{\partial z}(u_l \varepsilon_d C_{i,l}) - K_i \frac{dA_a}{dV_d} (C_{i,l} - C_{i,r}) - \frac{dQ_r}{dV_d} C_{i,l} + \\ - \frac{dQ_{\text{ext}}}{dV_d} C_{i,l} + \frac{dQ_{\text{inj}}}{dV_d} C_{i,\text{inj}}, \quad (3.4)$$

em que $C_{i,l}$ representa a concentra\u00e7\u00e3o de i no l\u00edquido livre, u_l a velocidade do l\u00edquido livre, dQ_{ext} o caudal volum\u00e9trico extra\u00eddo e dQ_{inj} o caudal de l\u00edquido injetado num elemento infinitesimal de volume dV_d .

Balan\u00e7os energ\u00e9ticos

Como referido no pressuposto 13, a temperatura da apara engloba a temperatura da matriz s\u00f3lida e a temperatura do l\u00edquido retido. Por isso, do ponto de vista t\u00e9rmico, consideram-se as aparas como uma “pseudo-fase” com propriedades m\u00e9dias. Assim, os balan\u00e7os energ\u00e9ticos v\u00e3o recair sobre apenas duas fases, o l\u00edquido livre e as aparas.

Apara

A temperatura na apara varia em fun\u00e7\u00e3o das diferen\u00e7as de temperatura entre a apara e o l\u00edquido livre (difus\u00e3o atrav\u00e9s do filme), da migra\u00e7\u00e3o do l\u00edquido livre para o l\u00edquido retido (convec\u00e7\u00e3o), do movimento descendente das aparas (convec\u00e7\u00e3o) e da taxa de rea\u00e7\u00e3o, da qual possui uma fraca depend\u00eancia. Assim, o balan\u00e7o energ\u00e9tico \u00e0 apara \u00e9 dado por

$$\rho_a c_{p,a} (1 - \varepsilon_d) \frac{\partial T_a}{\partial t} = -u_a (1 - \varepsilon_d) \rho_a c_{p,a} \frac{\partial T_a}{\partial z} + (1 - \varepsilon_d) \rho_{a,AS} (-\Delta H_R) \sum_{vi \in O} |r_i| + \\ + U \frac{dA_a}{dV_d} (T_l - T_a) + \rho_l c_{p,l} \frac{dQ_r}{dV_d} (T_l - T_a), \quad (3.5)$$

onde T_a representa a temperatura da apara, U o coeficiente global de transfer\u00eancia de calor, ΔH_R o calor de rea\u00e7\u00e3o, $\rho_a c_{p,a}$ e $\rho_l c_{p,l}$ o produto da massa vol\u00famica pela capacidade m\u00e1ssica da apara e de um licor, respetivamente.

L\u00edquido livre

A evolu\u00e7\u00e3o da temperatura do l\u00edquido livre depende n\u00e3o s\u00f3 das intera\u00e7\u00f5es com a apara mas tamb\u00e9m das intera\u00e7\u00f5es com o exterior do digestor atrav\u00e9s das correntes de inje\u00e7\u00e3o e

extração. O balanço energético ao líquido livre é dado por

$$\rho_l c_{p,l} \varepsilon_d \frac{\partial T_l}{\partial t} = -u_l \varepsilon_d \rho_l c_{p,l} \frac{\partial T_l}{\partial z} - U \frac{dA_a}{dV_d} (T_l - T_a) + \frac{dQ_{inj}}{dV_d} \rho_{inj} c_{p,inj} (T_{inj} - T_l), \quad (3.6)$$

em que T_l representa a temperatura do líquido livre, $\rho_{inj} c_{p,inj}$ o produto da massa volúmica pela capacidade térmica do licor injetado e T_{inj} a temperatura da corrente injetada.

3.2.3 Formulação de zonas específicas

Conforme descrito na Secção 3.1 o digestor possui zonas que apresentam algumas particularidades ponto do vista operacional e estrutural. Por isso, a modelização destas zonas requer uma atenção especial sendo as mesmas detalhadas de seguida.

Topo do digestor

As concentrações dos compostos no topo do digestor são calculadas tendo em conta a corrente proveniente do alimentador de alta pressão e também a corrente de circulação C4. Assim, as concentrações de entrada no digestor são calculados através de um balanço ao ponto de mistura que, após rearranjo, é dado por

$$C_{i,l}|_0 = \frac{Q_{b,C4} C_{i,b} + Q_{lnf} C_{i,lnf}}{Q_{b,C4} + Q_{lnf}}. \quad (3.7)$$

Contudo, o alcali efetivo requer um tratamento diferente já que se verifica experimentalmente um “desaparecimento” súbito no instante em que as reações se iniciam (Olm e Tistad, 1979). Como esta fração é considerável, tem de ser contabilizada no balanço. Assim, a concentração de alcali efetivo no topo do digestor é dado por

$$C_{E,l}|_0 = (1 - \gamma) \frac{Q_{b,C4} C_{E,b} + Q_{lnf} C_{E,lnf}}{Q_{b,C4} + Q_{lnf}}, \quad (3.8)$$

onde γ representa a fração de alcali “desaparecido”.

A concentração no licor retido é dada por

$$C_{i,r}|_0 = (1 - \beta) C_{i,l}|_0, \quad (3.9)$$

onde β corresponde à taxa de impregnação que uma apara atinge após a passagem pelo impregnador de vapor, e pode apresentar-se como

$$\beta = \frac{Q_{vap} + Q_h}{Q_a \varepsilon_a|_0}. \quad (3.10)$$

O caudal de líquido que circula entra as aparas no topo do digestor resulta de um balanço mássico global à junção dos licores e eventual movimento deste para o interior

das aparas. Após rearranjo tem-se

$$Q_1|_0 = Q_{\text{inf}} + Q_{\text{b,C4}} - \frac{1-\beta}{\beta} (Q_{\text{vap}} + Q_{\text{h}}) \quad (3.11)$$

Os resultados obtidos dos balanços a esta zona do digestor são considerados como as condições iniciais em z .

Extrações e injeções

Como ilustrado na Figura 3.1 e descrito em secções anteriores, em cada sistema de circulação ao caudal extraído é adicionado uma corrente de licor branco fresco. Analisando o ponto de mistura destas correntes é possível elaborar um balanço mássico global, do qual surge

$$\Delta Q_{\text{ext},k} = \Delta Q_{\text{inj},k} - Q_{\text{b},k}, \quad (3.12)$$

em que $\Delta Q_{\text{inj},k}$ corresponde ao caudal de líquido injetado no digestor e $Q_{\text{b},k}$ o caudal de licor branco fresco da circulação k , respetivamente. Por sua vez, $\Delta Q_{\text{ext},k}$ representa o caudal total extraído no crivo k . Como é possível observar pela Equação 3.12 o caudal extraído é função dos caudais injetados e de licor fresco que são condições operatórias.

Como é adicionada uma corrente de licor fresco à corrente que é extraída do digestor, a concentração dos compostos presente na mesma vão sofrer alterações. De forma a que esta alteração seja contabilizada é necessária fazer um balanço ao ponto de mistura destas duas correntes. A concentração de cada componente é dado pelo balanço mássico parcial

$$\bar{C}_{i,\text{inj},k} = \frac{\Delta Q_{\text{ext},k}}{\Delta Q_{\text{inj},k}} \bar{C}_{i,\text{ext},k} + \frac{Q_{\text{b},k}}{\Delta Q_{\text{inj},k}} C_{i,\text{b}} \quad (3.13)$$

em que $C_{i,\text{b}}$ é a composição da corrente de licor branco, sendo esta uma condição operatória, e $\bar{C}_{i,\text{ext},k}$ a composição média extraída no crivo k . A última é uma variável de estado e depende da composição do líquido livre que é extraído no crivo k . Desta forma, a composição média para o componente i é dada por

$$\bar{C}_{i,\text{ext},k} = \frac{1}{h_{\text{cr},k}} \int_{z_{\text{cr},k}}^{z_{\text{cr},k}+h_{\text{cr},k}} C_{i,1} \cdot dz \quad (3.14)$$

De forma análoga, a temperatura média extraída num crivo genérico k é dada por

$$\bar{T}_{i,\text{ext},k} = \frac{1}{h_{\text{cr},k}} \int_{z_{\text{cr},k}}^{z_{\text{cr},k}+h_{\text{cr},k}} T_{i,1} dz. \quad (3.15)$$

Base do digestor

O caudal de líquido contido na pasta pode ser calculado através de um balanço em estado estacionário (admitindo o nível constante) à totalidade do líquido presente na digestor. Após rearranjo tem-se

$$Q_{\text{lp}} = Q_{\text{h}} + Q_{\text{vap}} + Q_{\text{inf}} + Q_{\text{b,C4}} + \sum_{k \in C} Q_{\text{b},k} + Q_{\text{lav}} - \Delta Q_{\text{ext,EXT}}. \quad (3.16)$$

O líquido presente na pasta tem duas origens distintas, o líquido que está no interior das aparas e o líquido circundante que as aparas arrastam consigo. A fração de líquido que ascenderá pelo digestor, após um balanço ao ponto de junção dos dois líquidos, é dada por

$$X = 1 - \frac{Q_{lp} - Q_r|_Z}{Q_{lav}}. \quad (3.17)$$

O retorno do líquido não afeta as suas características e, portanto, tem-se

$$C_{i,l}|_Z = C_{i,lav} \quad (3.18)$$

e o mesmo se passa se aplica à temperatura,

$$T_l|_Z = T_{lav}. \quad (3.19)$$

A temperatura da pasta pode ser calculada através de um balanço energético ao ponto de mistura entre a corrente de retorno e as aparas na base do digestor. Assim, tem-se que

$$T_p = \frac{\rho_l c_{p,l} (1 - X) Q_{lav} T_{lav} + \rho_a c_{p,a} Q_a T_a|_Z}{Q_p \rho_p c_{p,p}}, \quad (3.20)$$

em que Q_p corresponde ao caudal mássico de pasta e $\rho_p c_{p,p}$ ao produto entre a capacidade térmica mássica e a massa volúmica da pasta. Estas grandezas podem ser expressas por

$$Q_p = Q_{l,p} + \frac{F_s|_Z}{\rho_s} \quad (3.21)$$

e

$$\rho_p c_{p,p} = \frac{Q_{l,p}}{Q_p} \rho_l c_{p,l} + \frac{F_s|_Z}{Q_p} c_{p,s}. \quad (3.22)$$

3.2.4 Cinética das reações

O modelo cinético usado é o proposto por Nóbrega e Castro (1997) posteriormente modificado por Fernandes (2007), através de um ajuste de parâmetros com base em informação industrial.

As equações para as velocidades de reação para as espécies orgânicas consideradas são dadas por

$$r_L = \begin{cases} -\exp\left(6.12 - \frac{4307.7}{T_{ap}}\right) \cdot y_L & \text{fase inicial} \\ -\left[\exp\left(35.35 - \frac{16100}{T_{ap}}\right) \cdot C_E + \exp\left(29.23 - \frac{14400}{T_{ap}}\right) \cdot C_E^{0.03} \cdot C_S^{0.87}\right] \cdot y_L & \text{fase principal} \\ -\exp\left(19.64 - \frac{9800.0}{T_{ap}}\right) \cdot C_E^{1.70} \cdot y_L & \text{fase residual} \end{cases} \quad (3.23)$$

$$r_C = \begin{cases} -\exp(4.16 - \frac{3708.8}{T_{ap}}) \cdot C_E \cdot y_C & \text{fase inicial} \\ -\exp(27.28 - \frac{14256.9}{T_{ap}}) \cdot C_E \cdot y_C & \text{fase principal} \\ -\exp(27.28 - \frac{14256.9}{T_{ap}}) \cdot C_E \cdot y_C & \text{fase residual} \end{cases} \quad (3.24)$$

$$r_H = \begin{cases} -\exp(12.62 - \frac{6454.6}{T_{ap}}) \cdot C_E \cdot y_H & \text{fase inicial} \\ -\exp(18.75 - \frac{9379.9}{T_{ap}}) \cdot C_E \cdot y_H & \text{fase principal} \\ -\exp(5.32 - \frac{7443.4}{T_{ap}}) \cdot C_E \cdot y_H & \text{fase residual} \end{cases} \quad (3.25)$$

com $[r_i] = \text{min}^{-1}$, $[C_i] = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e $[T_i] = K$, onde a mudança de fase é dada pela fração de lenhina presente no sistema, de acordo com:

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

A velocidade de reação do alcali efetivo é dada por

$$r_E = \frac{1}{\mathcal{R}_{lm}} (2.0 r_L + 16.0 (r_C + r_H)), \quad (3.26)$$

onde $[r_E] = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

No caso do ião hidrogenossulfureto as variações sofridas na concentração do mesmo são impercetíveis e, portanto, os autores consideram que esta não se consome durante a reação (apesar da mesma influenciar as velocidades de reação). Assim, a velocidade de reação do ião hidrogenossulfureto é dada por

$$r_S = 0. \quad (3.27)$$

Segundo os autores, o modelo não representa convenientemente a fase inicial do cozimento o que pode ser resultado de algumas das suas limitações. À semelhança de muitos outros, o modelo considera as concentrações dos reagentes que estão presentes no líquido livre, isto é, no líquido em que as aparas estão envolvidas em detrimento das concentrações presentes no líquido retido. Contudo, esta não é a única limitação do modelo. Podem-se acrescentar as condições experimentais laboratoriais que são muito distintas das condições industriais nomeadamente no uso de aparas secas, isentas de casca e com uma espessura constante.

Para além das limitações inerentes ao próprio modelo cinético deve ainda ter-se em conta que este é um modelo cinético homogéneo. Ao introduzi-lo num modelo de um digestor heterogéneo está-se necessariamente a incorrer nalgum erro.

Sendo o modelo do digestor heterogêneo, a velocidade de reação do alcali efetivo tem de ser corrigida para uma relação líquido-madeira que contemple unicamente o líquido no interior de apara, ao invés do preconizado pelo modelo cinético original que utilizava a totalidade do líquido uma vez que era homogêneo. Assim, considerando a porosidade da apara como variável ao longo do cozimento a razão líquido-madeira corrigida é dada por

$$\mathcal{R}_{lm}^* = 10^3 \frac{\varepsilon_a}{\rho_{a,AS}}. \quad (3.28)$$

Foi utilizado um modelo cinético homogêneo neste trabalho porque não existe atualmente um modelo heterogêneo credível. Este modelo, à semelhança de muitos outros, não contabiliza as reações de reprecipitação que a lenhina possa eventualmente sofrer.

3.3 Implementação numérica

O modelo acima descrito é composto por um sistema de equações às derivadas parciais que foi no presente trabalho discretizado relativamente à dimensão espacial. Aplicou-se o método das linhas, dando origem a um modelo dinâmico constituído por um conjunto de equações diferenciais ordinárias.

Assim, o digestor é aproximado a um conjunto de n_{cel} “fatias” semelhantes à representada na Figura 3.2, sendo que cada uma destas apresenta um raio igual ao do digestor e é constituída por três fases homogêneas. O digestor foi dividido em várias “regiões” e a malha de pontos utilizada (ver Tabela 3.1) em cada uma dessas regiões foi escolhida tendo em conta as características mecânicas e de operação de cada uma delas. Desta forma, atribuiu-se um maior número de pontos de discretização àquelas zonas onde as velocidades de reação são mais elevadas e/ou existe uma maior variação das variáveis de estado. Após a discretização, a solução numérica do modelo envolve a resolução de um sistema

Tabela 3.1: Grelha de discretização do digestor.

Zonas	Número de pontos
Topo do digestor — injeção C5	16
injeção C5 — topo do crivo C5	1
topo do crivo C5 — base do crivo C5	3
base do crivo C5 — injeção C6	3
injeção C6 — topo do crivo C6	1
topo do crivo C6 — base do crivo C6	3
base do crivo C6 — topo da extração principal	5
topo da extração principal — base da extração principal	4
base da extração principal — topo do crivo ITC	6
topo do crivo ITC — base do crivo ITC	1
base do crivo ITC — topo do crivo C8 (injeção C8)	1
topo do crivo C8 — base do crivo C8	3
base do crivo C8 — base do digestor	3

de 750 equações diferenciais ordinárias e cuja solução traduzirá a evolução temporal das variáveis de estado do digestor.

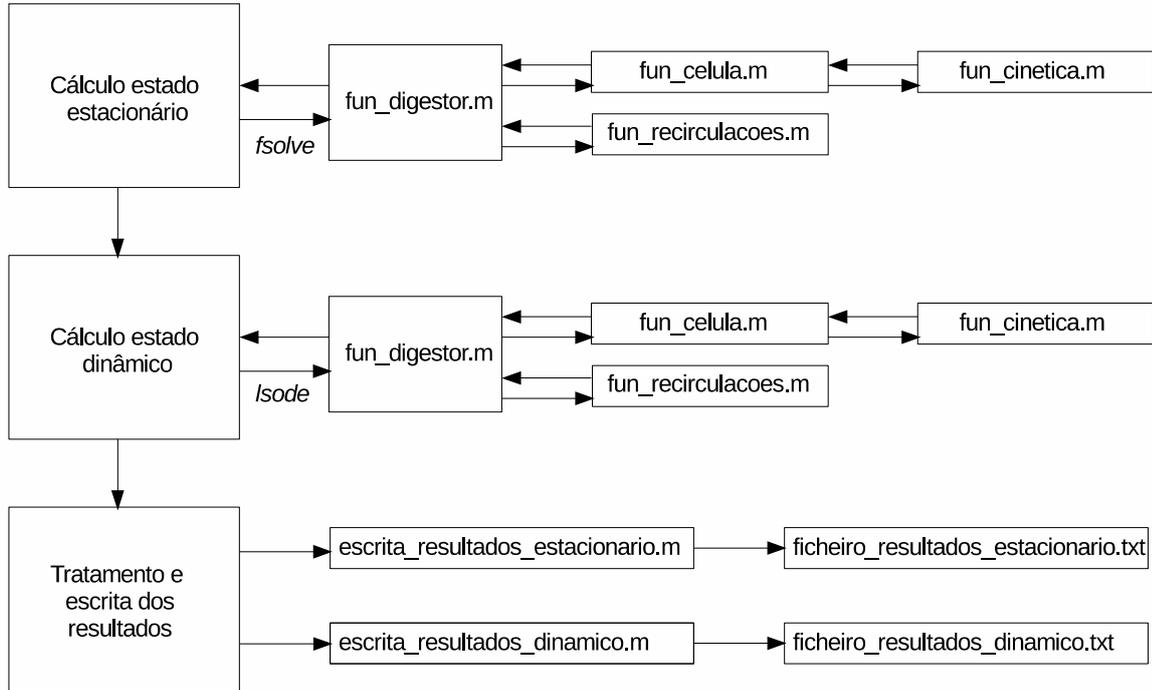
A resolução deste sistema de equações requer uma estimativa que traduza o estado inicial do digestor, isto é, que traduza os perfis das variáveis ao longo do digestor aquando do tempo inicial. Admite-se que o digestor estará, no início da contagem do tempo ($t=0$), em estado estacionário. Sendo assim, essa estimativa inicial é obtida resolvendo o modelo proposto em estado estacionário, isto é, fazendo as derivadas em ordem ao tempo iguais a zero e resolvendo então um conjunto de 750 equações algébricas.

Por comparação com os resultados obtidos na simulação estacionária de Fernandes (2007), constatou-se que as alterações introduzidas no modelo do presente trabalho, ainda que ligeiras, exigiam um novo conjunto de parâmetros para o modelo continuar a responder de forma coerente.

Neste contexto, foram realizadas diferentes tentativas com vista à resolução do modelo em estado estacionário (cuja solução constituirá a estimativa inicial para a resolução em estado dinâmico). Repare-se que a resolução em estado estacionário requer também uma estimativa inicial. Foram consideradas três estratégias para obter o estado estacionário inicial:

1. mantendo o calor de reação no valor utilizado por Fernandes (2007), fazendo a estimativa das variáveis associadas às três fases constantes ao longo do digestor e assumindo os valores correspondentes às condições da alimentação (no topo do digestor);
2. mantendo o calor de reação, fazendo a estimativa das concentrações associadas às fases líquidas (livre e retido) constantes ao longo do digestor e adotar estimativas lineares para as temperaturas (líquido livre e aparas) e para as composições na fase sólida. No caso das frações mássicas, a estimativa linear foi calculada tendo em conta o valor no topo do digestor e o valor esperado na base do digestor. No caso da temperatura considerou-se também um ponto intermédio (ponto da mudança de escoamento);
3. usando o valor do calor de reação proposto por Smith e Williams (1974), e fazendo a estimativa inicial igual ao perfil obtido pela estratégia anterior.

É de assinalar que apenas com a terceira estratégia foi possível o *solver* convergir para uma solução. A codificação do modelo foi feita em GNU Octave e C++ no sistema operativo Linux. O script principal tem duas partes: a primeira permite simular o modelo em estado estacionário e a segunda permite simular o digestor em estado transiente. É de salientar que duas funções do simulador foram implementadas em C++ por forma a reduzir o tempo de computação. Essas funções são a função *fun_celula*, onde se encontra codificado o modelo dinâmico de uma célula (“fatia”) do digestor, e a função *fun_cinetica*, que implementa o modelo cinético. Os *solvers* utilizados fazem parte do pacote de distribuição GNU Octave: para o problema em estado estacionário é utilizado o *fsolve* e para

Figura 3.3: Representação esquemática da organização do código.

integrar o modelo de EDOs é utilizado o *solver lsode*. A Figura 3.3 esquematiza a forma como o código está organizado.

De modo a “suavizar” o modelo cinético, isto é, eliminar as estruturas “if-then-else”, foram aplicadas formulas de suavização. Recorreu-se à técnica de suavização apresentada por Abbo e Sloan (1995), onde a função descontínua é aproximada a uma função contínua através da seguinte expressão:

$$r_{O,\text{suav}} = \frac{1}{2}[r_{O,i}(1 - \tanh(\xi \cdot y_{\text{trans}})) + r_{O,i+1}(1 + \tanh(\xi \cdot y_{\text{trans}}))], \quad (3.29)$$

onde ξ representa o fator de suavização (quanto maior ξ menos suave é a transição), y_{trans} a fração de lenhina correspondente à transição entre os ramos (ver página 29) e $r_{O,i}$ o ramo da cinética do composto orgânico (ver Equações 3.23, 3.24 e 3.25).

Tal como o modelo cinético também o modelo do fator de compactação do leito apresenta descontinuidades. Para suavizar este modelo foi utilizada a seguinte técnica de suavização (Balakrishna e Biegler, 1992):

$$f_{c,\text{suav}}(z) = \frac{\sqrt{f_c(z)^2 + \iota^2}}{2} + \frac{f_c(z)^2}{2}, \quad (3.30)$$

em que ι representa o fator de suavização (quanto maior ι mais suave é a transição) e f_c o fator de compactação do leito, que é expresso por

$$f_c(z) = \begin{cases} 0.032z + 1.01 & z < 35.9 \\ 2.16 & z \geq 35.9 \end{cases} \quad (3.31)$$

3.4 Ajuste dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros originais usados por Fernandes (2007) revelaram-se incompatíveis com as alterações feitas ao modelo original de Fernandes (2007). Para que o modelo adaptado consiga reproduzir o comportamento de um digestor real é necessário proceder-se a um novo ajuste de alguns parâmetros. Contudo, é expectável que os novos valores não sejam muito diferentes dos originais pois as alterações no modelo são ligeiras.

O ajuste dos parâmetros foi conseguida através da formulação de um problema de otimização (Seiça et al., 2016), após uma fase de *tentativa-erro* que se revelou improdutivo. Na escolha dos métodos de otimização a usar teve-se em consideração alguns aspetos inerentes ao modelo, como é o caso da elevada complexidade matemática das equações e a presença de descontinuidades, assim como a preferência em obter um mínimo global. Tendo em conta estas considerações optou-se pela escolha de dois métodos globais sem recurso a derivadas: o *Simulated Annealing* e o *MCSFilter*.

O primeiro é um método que se baseia em heurísticas capazes de aceitar pontos-tentativa com maiores valores da função objetivo o que lhe permite não ficar “preso” em mínimos locais (Goffe, 1996), enquanto que o segundo se baseia numa estratégia de *multistart* com uma procura local baseada nos eixos coordenados e filtros (Fernandes et al., 2013).

Parâmetros a otimizar

Recorrendo aos parâmetros ajustados por Fernandes (2007) no modelo adaptado, verifica-se que as diferenças entre os valores previstos e os valores experimentais do rendimento e índice kappa, variáveis de maior importância na validação do modelo (ver Secção 4.1.1), são significativos. Estas variáveis são uma medida do grau de deslenhificação da madeira, isto é, da degradação sofrida pelos compostos orgânicos, que resulta das reações químicas à qual a madeira está sujeita. Para além do rendimento e do índice kappa, a concentração do alcali efetivo nos pontos de extração também se encontra afastado do valor pretendido. Estas concentrações traduzem, de forma indireta, a extensão da reação química sendo que uma taxa de deslenhificação baixa leva a um reduzido consumo de alcali o que se traduz em concentrações médias extraídas elevadas. Sendo assim, revela-se necessário proceder a um novo ajuste dos parâmetros cinéticos de modo a dotar o modelo adaptado neste trabalho a capacidade preditiva do comportamento real do digestor.

Os parâmetros cinéticos englobam os fatores pré-exponenciais, energias de ativação, ordens de reação e coeficientes estequiométricos, perfazendo um número de parâmetros elevado. Destes optou-se por alterar o menor número possível de parâmetros, tendo-se selecionado um subconjunto de cinco parâmetros: coeficientes estequiométricos da taxa de reação do alcali (ζ_L e $\zeta_{C,H}$); fatores pré-exponenciais das fases inicial e principal da hemicelulose ($\lambda_{H,i}$ e $\lambda_{H,p}$, respetivamente) e um dos fatores pré-exponenciais da fase principal da lenhina ($\lambda_{L,p1}$). Esta escolha foi feita tendo em conta o estudo prévio feito por Fernandes (2007) no qual, numa primeira fase, foi efetuado um ajuste dos parâmetros

cinéticos correspondentes à fase inicial da deslenhificação. O ajuste recaiu nos parâmetros da fase inicial em virtude das incertezas associadas a esses parâmetros como relatadas pelo autores do modelo cinético original. De todos os parâmetros associados à fase inicial foram escolhidos apenas os fatores pré-exponenciais por questões de simplificação.

Formulação do problema

O problema de otimização consiste em minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores previstos pelo modelo e os valores industriais disponibilizados. As variáveis usadas para definir a função objetivo são as concentrações médias extraídas do alcali nos vários crivos, o rendimento e o índice kappa pelas razões já expostas.

Entre elas há algumas que apresentam um papel de especial relevo na validação do modelo como é o caso do rendimento e do índice kappa. Este facto tem-se em conta atribuindo um fator de ponderação maior ao termo da função objetivo referente a estas variáveis. Nas concentrações existem zonas mais importantes do que as restantes como é o caso das zonas C5 e C6, onde ocorre a maior parte da deslenhificação, o que se traduz num maior peso destas na função objetivo em relação às restantes concentrações.

Na formulação do problema é necessário definir uma função custo, também designada função objetivo, que contabilize de forma adequadamente ponderada as variáveis que vão ser ajustadas. Matematicamente o problema é expresso por

$$\text{minimizar } J(P) = \sum_{i=1}^6 \nu_i (x_{\text{exp},i} - x_i(X))^2, \quad (3.32a)$$

$$\text{sujeito a } \dot{X} = f(X, U, P) \quad (3.32b)$$

$$P_L \leq P \leq P_U \quad (3.32c)$$

onde J representa a função objetivo, P o vetor que contém os parâmetros a serem estimados, ν_i o fator de ponderação associado a cada variável na função objetivo, $x_{\text{exp},i}$ o valor experimental para a variável de saída i , x_i o valor previsto para a variável i e os subscritos LB e UB indicam as restrições inferiores e superiores, respetivamente, dos parâmetros P .

A estimativa inicial dos cinco parâmetros cinéticos a otimizar consiste do conjunto de valores propostos por Nóbrega e Castro (1997). As restrições foram escolhidas de forma a que o método não fique demasiado limitado mas também que a zona de procura não seja demasiado alargada por forma a não desvirtuar o modelo cinético usado. Os valores que caracterizaram os parâmetros cinéticos a otimizar encontram-se apresentados na Tabela 3.2. Quanto aos fatores de ponderação, ν_i , usados na função objetivo encontram-se na Tabela 3.3

Análise dos resultados

Após a formulação do problema, procedeu-se à resolução do mesmo recorrendo a ambos os métodos, SA e MCSFilter. O conjunto de parâmetros resultantes encontram-se na Tabela 3.2. Por sua vez, as previsões geradas pelo modelo utilizando os parâmetros minimizantes encontram-se apresentados na Tabela 3.3.

Comparando os resultados dos dois métodos (ver Tabela 3.2) é visível que a principal

Tabela 3.2: Parâmetros a otimizar e correspondentes estimativa inicial, restrições inferiores e superiores admitidas.

Parâmetros	Estimativa Inicial	Restrição Inferior	Restrição Superior	SA Resultados	MCSFilter Resultados
ζ_L	1.01	0.50	2.00	1.98	0.50
$\zeta_{C,H}$	8.20	8.00	16.00	12.85	14.10
$\lambda_{H,i}$	11.62	11.40	13.00	12.16	11.90
$\lambda_{H,p}$	18.25	18.20	19.00	18.48	18.59
$\lambda_{L,p}$	35.19	34.50	35.30	34.70	34.76
				$J^* = 6.56$	$J^* = 3.92$

Tabela 3.3: Contribuição (ν_i), valores obtidos pelo digestor industrial ($x_{exp,i}$) e valores obtidos através do ajuste dos parâmetros (x_i) de cada variável.

	κ	η	$\bar{C}_{E,C5}$	$\bar{C}_{E,C6}$	$\bar{C}_{E,ITC}$	$\bar{C}_{E,C8}$
ν_i	10.0	10.80	2.00	2.00	1.00	1.00
$x_{exp,i}$	15.0	53.5	18.0	14.5	10.5	6.0
x_i (SA)	15.1	53.8	17.8	14.8	12.6	7.0
x_i (MCSFilter)	15.1	53.6	18.1	14.4	12.2	6.9

diferença diz respeito aos valores dos coeficientes estequiométricos da velocidade de reação do alcali (ζ_L e $\zeta_{C,H}$). Estes dois parâmetros têm uma influência direta e forte no consumo do reagente alcali e, portanto, afetam significativamente a taxa de degradação da madeira. Nos restantes parâmetros a diferença entre os valores previstos por ambos os métodos é pequena. Estes parâmetros afetam essencialmente a taxa de degradação dos compostos orgânicos que por sua vez influenciam o índice kappa e o rendimento ao longo do digestor.

É de sublinhar que no caso do parâmetro ζ_L o valor obtido pelo método MCSFilter corresponde ao valor da restrição inferior admitida. Esta fronteira poderia ser relaxada por forma a que o espaço de procura do método fosse maior o que poderia levar a um valor da função objetivo menor.

Pela análise das Tabelas 3.2 e 3.3 é possível concluir que o método MCSFilter conseguiu um ajuste dos parâmetros ligeiramente melhor (atente-se no valor da função objetivo). Em especial, no que concerne as duas variáveis mais importantes do ponto de vista industrial (índice kappa e rendimento), ambos os métodos conseguiram determinar um conjunto de parâmetros com os quais se conseguem boas previsões. O rendimento é particularmente bem previsto com o conjunto de parâmetros provenientes do MCSFilter.

No que diz respeito às concentrações usadas na função objetivo, o método MCSFilter permite uma maior aproximação dos valores experimentais no caso das zonas C5 e C6. Na verdade, os valores industriais fornecidos (Fernandes, 2007) não são valores únicos mas antes uma gama correspondente à normal operação do digestor naquelas condições operatórias. Para ambos os métodos as concentrações nestas zonas encontram-se dentro da gama pré-estabelecida, o que realça o bom ajuste conseguido por ambos, em especial

pelo MCSFilter no que respeita aos valores das concentrações e rendimento.

Na zona C8 a concentração prevista apesar de se encontrar mais afastada do valor experimental, ainda está abrangida pela gama industrial pré-estabelecida. Também para este caso o método MCSFilter consegue, usando os parâmetros encontrados, um melhor ajuste, apesar de muito ligeiro.

Na zona ITC os valores previstos já não se encontram na gama pré-estabelecida para ambos os métodos. Apesar disso o método MCSFilter consegue aproximar-se mais desta gama. Porém, o tempo de processamento para este método é muito superior ao apresentado pelo *Simulated Annealing*. Apesar disto, este não é um fator preponderante na escolha do método pois este ajuste é feito uma única vez.

Globalmente o método MCSFilter foi capaz de ajustar melhor os parâmetros, sendo a sua única desvantagem o elevado tempo de simulação. Como nota final, apenas referir que devido à natureza estocástica do método SA foram efetuadas diversas simulações, para iguais condições, sendo os resultados acima apresentados referentes à simulação na qual o valor da função objetivo foi a menor.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são analisados os resultados obtidos pelo modelo sendo este dividido em duas secções. Na primeira são apresentados os perfis das variáveis de estado para um regime estacionário, a validação do modelo e é efetuado um estudo de análise de sensibilidade. Na segunda, são apresentados os perfis das variáveis de estado em regime dinâmico quando estas são submetidas a perturbações.

4.1 Estado estacionário

O desenvolvimento e implementação de qualquer modelo tem como objetivo ser capaz de reproduzir o comportamento real do sistema em estudo, neste caso um digestor. Com esse objetivo em mente, numa primeira fase deste trabalho procede-se à validação do modelo em estado estacionário. Simulou-se um cenário com um conjunto de condições operatórias reais (ver Tabela 4.1), que correspondem a uma situação industrial apresentada em Fernandes (2007).

Tratando-se de um digestor ITC é expectável que a temperatura no digestor não desça abruptamente após a extração principal. Este tipo de digestores caracterizam-se por utilizarem quase todo o digestor como zona de cozimento o que supostamente melhora as propriedades da pasta.

Para facilitar a sua leitura e interpretação, todos os gráficos têm indicado, a sombreado, as zonas correspondentes a crivos de extração. Através da análise da Figura 4.1 é possível observar que na primeira secção do digestor há uma ligeira subida na temperatura da apara que é acompanhada pela aumento gradual da temperatura do líquido, resultado da ligeira exotermicidade da reação. Imediatamente antes do crivo C5 e C6 há um aumento da temperatura do líquido livre como consequência do caudal injetado, que se encontra a uma temperatura superior. Após a injeção, a temperatura da apara aumenta, devido aos fenómenos de transferência de calor, até que iguala a temperatura do líquido livre (cruzamento das linhas). A partir de então, a temperatura de ambas as fases aumenta após os crivos C5 e C6, fruto da exotermicidade da reação e transferência de calor entre as duas fases, sendo este comportamento mais visível na zona C6 devido à forte dependência da taxa de reação relativamente à temperatura.

Na extração principal, como descrito na Secção 3.1, existe uma mudança no regime de escoamento. Ao passar do regime em cocorrente para o regime em contracorrente, a

Tabela 4.1: Condições operatórias de uma situação industrial típica (Fernandes, 2007).

Grandeza	Valor	Grandeza	Valor
		<i>licor branco</i>	
h_a	40.9 m	T_b	94 °C
ω_m	15.5 rpm	$C_{A,b}$	135 g·dm ⁻³
\mathcal{H}_a	0.36	$C_{E,b}$	114 g·dm ⁻³
F_{vap}	385 kg·t ⁻¹		
\mathcal{R}_{lm}	2.46 L·kg ⁻¹	<i>topo</i>	
\mathcal{F}_{dil}	1.5 m ³ ·t ⁻¹	$T_a _0$	117 °C
Q_{lav}	266.4 L·h ⁻¹	$T_1 _0$	113 °C
\mathcal{C}_{alc}	21.5 %	$C_{E,b} _0$	35 g·dm ⁻³
		<i>licor negro no topo</i>	
<i>circulações</i>		$C_{L,lnf}$	60 kg·m ⁻³
$Q_{b,C5}$	4.7 L·s ⁻¹	$C_{C,lnf}$	25 kg·m ⁻³
$Q_{b,C6}$	4.9 L·s ⁻¹	$C_{H,lnf}$	40 kg·m ⁻³
$Q_{b,ITC}$	0.5 L·s ⁻¹	$C_{E,lnf}$	5.0 g·dm ⁻³
$Q_{b,C8}$	2.9 L·s ⁻¹	$C_{A,lnf}$	11.5 g·dm ⁻³
$\Delta Q_{inj,C5}$	637.2 m ³ ·h ⁻¹	<i>licor de lavagem</i>	
$\Delta Q_{inj,C6}$	637.2 m ³ ·h ⁻¹	T_{lav}	80 °C
$\Delta Q_{inj,ITC}$	50.4 m ³ ·h ⁻¹	$C_{L,lav}$	30 kg·m ⁻³
$\Delta Q_{inj,C8}$	86.4 m ³ ·h ⁻¹	$C_{C,lav}$	12 kg·m ⁻³
$\bar{T}_{inj,C5}$	153 °C	$C_{H,lav}$	20 kg·m ⁻³
$\bar{T}_{inj,C6}$	165 °C	$C_{E,lav}$	1.5 g·dm ⁻³
$\bar{T}_{inj,ITC}$	155 °C	$C_{S,lav}$	0.3 g·dm ⁻³
$\bar{T}_{inj,C8}$	140 °C		

temperatura começa a diminuir já que o líquido ascendente se encontra mais frio. Da zona da extração principal até ao crivo ITC a temperatura apresenta um perfil de decrescimento suave, característico de um digestor ITC, resultante da injeção de líquido nessa mesma zona assim como a injeção acima do crivo C8. Após o crivo C8 a temperatura diminui bruscamente como consequência do caudal de lavagem inserido na base da coluna a uma temperatura bastante inferior.

Como é possível observar pelo segundo gráfico da Figura 4.1, as taxas de reação da celulose e hemicelulose apresentam um pico no início do digestor fruto não da temperatura, pois esta ainda é baixa, mas sim da elevada concentração de alcali efetivo (como mostra o segundo gráfico da Figura 4.2). Depois deste período inicial no topo do digestor, a velocidade de reação da celulose e hemicelulose diminui enquanto que a de lenhina se mantém constante durante um curto espaço até que diminui bruscamente. Esta diminuição da velocidade de reação na fase inicial é devido à diminuição das frações mássicas e, em especial, à diminuição da concentração do alcali. A queda abrupta na velocidade de reação da lenhina pode ser explicada pelo facto de ser nesta zona que a etapa principal da cinética é ativada. Como dito na Secção 2.1, o ponto de transição entre as etapas é dado pela fração de lenhina remanescente presente na madeira e na primeira transição

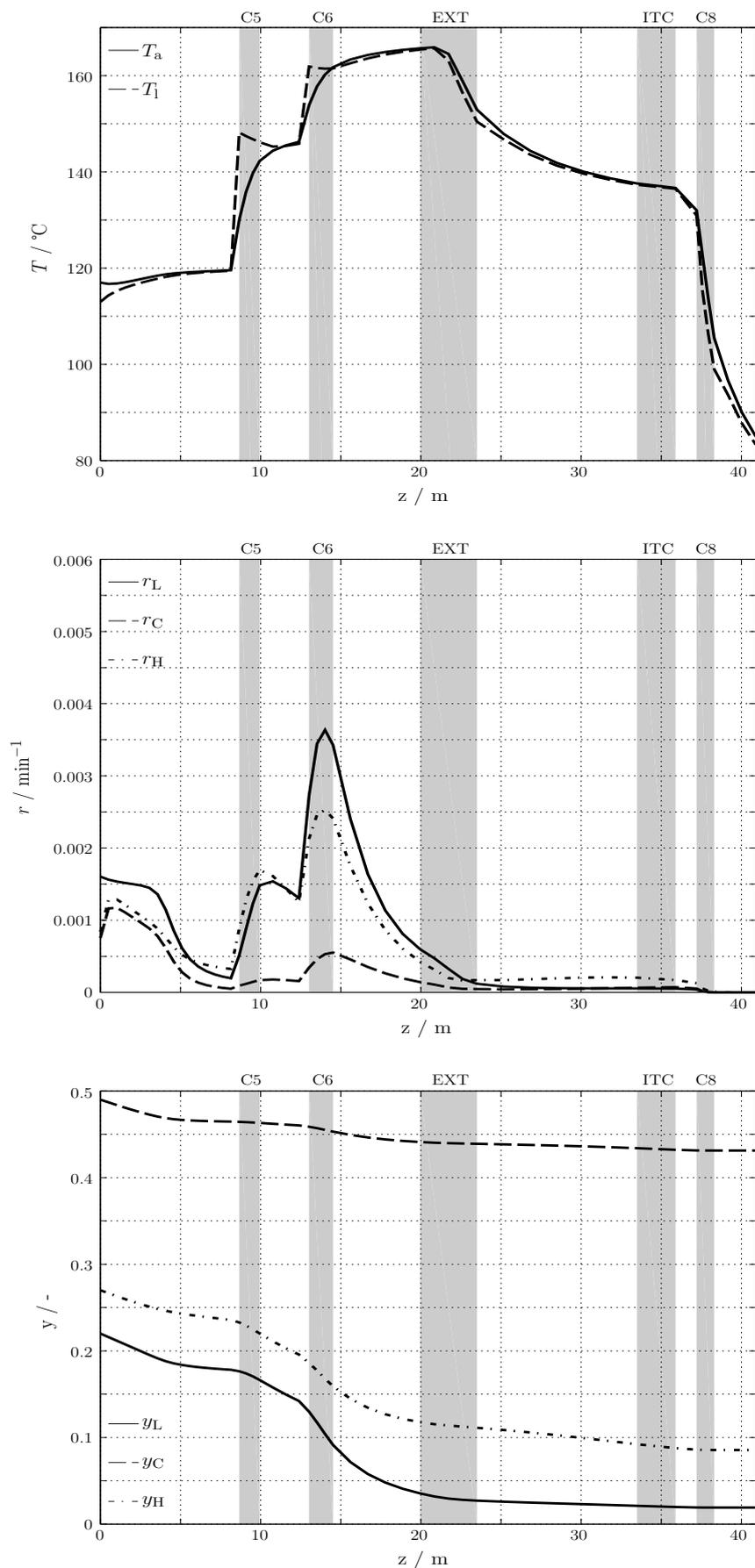


Figura 4.1: Perfis da temperatura do líquido livre e da apara, velocidades de reação e frações mássicas dos compostos orgânicos ao longo do digestor.

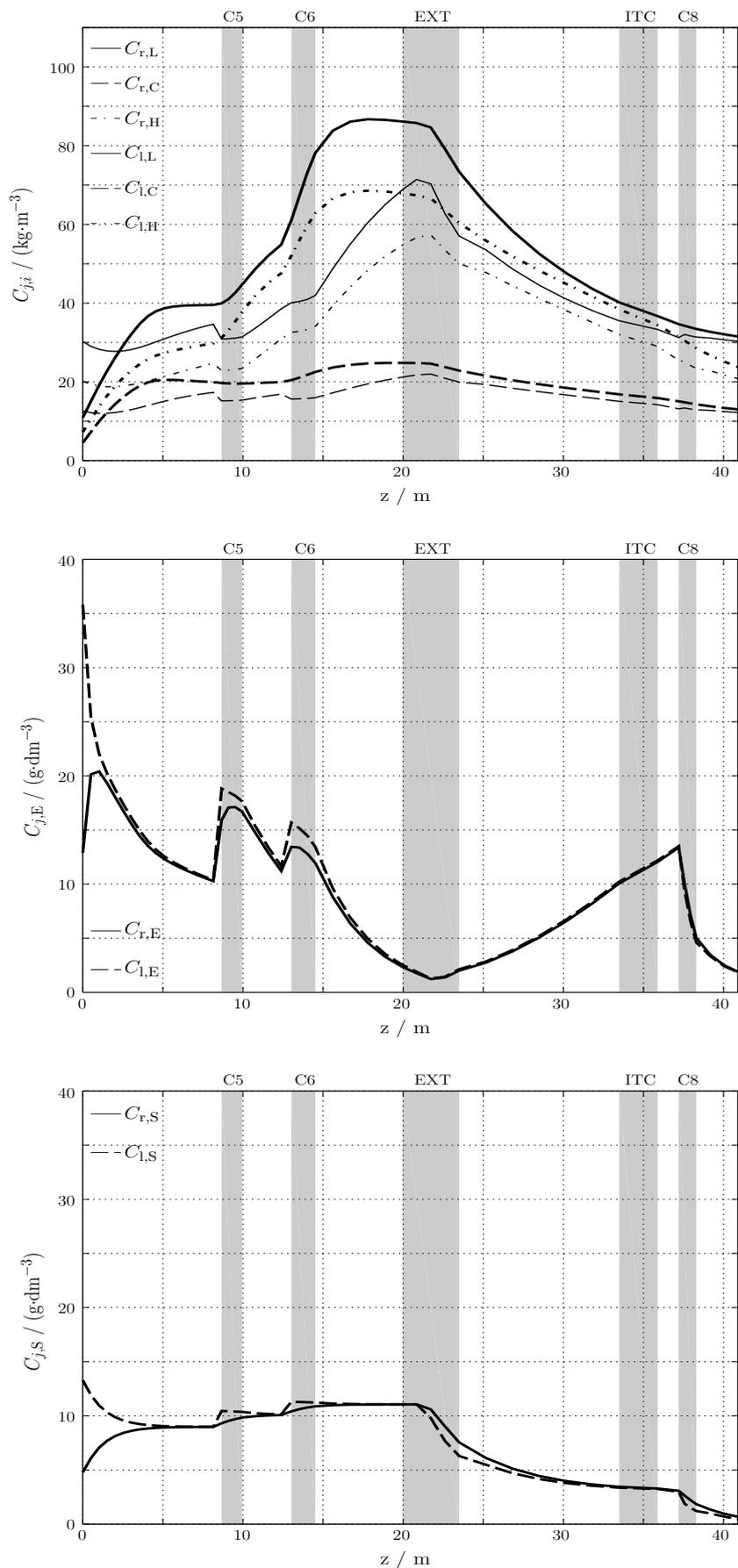


Figura 4.2: Perfis das concentrações dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes no líquido livre e retido ao longo do digestor.

esse valor é de 0.185. Como é possível observar no terceiro gráfico da Figura 4.1 é nessa zona do digestor que a fração de lenhina se aproxima desse valor. A transição pode afetar a zona um pouco acima deste ponto devido à suavização numérica do modelo cinético a que se procedeu.

Nas zonas imediatamente acima dos crivos C5 e C6, tal como acontece com a temperatura, há um aumento da concentração do alcali efetivo em resultado da corrente líquida injetada no digestor (ver segundo gráfico da Figura 4.2). O caudal injetado provém da junção do caudal extraído no crivo adjacente com uma corrente de licor branco rico em compostos inorgânicos. Com o aumento da concentração do alcali efetivo, juntamente com o aumento da temperatura, a taxa de deslenhificação aumenta substancialmente na zona do crivo C5 e ainda mais na zona do crivo C6, em virtude da maior temperatura verificada. Este comportamento coincide com o esperado pois é nesta zona — zona de cozimento — que ocorre a maior parte da deslenhificação. Após o crivo C6 até à zona de extração principal a velocidade de reação diminui progressivamente, já que a concentração do alcali também vai reduzindo à medida que intervém nas reações químicas. Tal como já descrito para a temperatura, também para o alcali efetivo é facilmente detetado no gráfico o momento em que existe a mudança de regime. O aumento da concentração do alcali na zona em contracorrente desde a extração até ao ITC é responsável pela manutenção das taxas de reação, apesar de o perfil de temperatura até ser algo decrescente nessa zona. É nesta zona do digestor que ocorre a transição entre as etapas principal e a residual do modelo cinético, tornando-se as taxas de reação naturalmente mais baixas. Na zona do crivo C8 é visível uma diminuição da taxa de reação até virtualmente zero, acompanhando a diminuição da concentração do alcali e da temperatura.

O hidrogenossulfureto, como considerado no modelo cinético, não é consumido durante a reação o que leva a que o seu perfil apenas sofra alterações no líquido livre aquando das injeções e/ou enquanto as duas fases não tiverem a mesma concentração (caso em que haverá transferência de massa, como acontece a seguir às injeções e na zona em contracorrente; ver terceiro gráfico da Figura 4.2).

Tal como é possível observar na Figura 4.2 as concentrações dos compostos, orgânicos e inorgânicos, no topo do digestor não são nulas. Apesar da passagem das aparas pelo impregnador de vapor, estas não ficam totalmente impregnadas o que leva a que os poros das mesmas não fiquem preenchidos na totalidade. Admite-se que quando as aparas entram em contacto com o licor branco e o licor negro forte no sistema de circulação do topo os poros são ocupados pelos mesmos pelo que em $t=0$ haverá reação química no interior das aparas e, portanto, concentrações não nulas de compostos orgânicos.

No primeiro gráfico da Figura 4.2 é possível observar que a concentração no líquido retido dos compostos orgânicos aumenta de forma considerável numa primeira zona, que é concordante com o primeiro pico nas velocidades de reação, estabilizando com a diminuição das taxas de reação até à zona do crivo C5. Em resultado da renovação do licor livre em termos de concentração de alcali e de aumento de temperatura, as concentrações

dos líquidos em material orgânico voltam a aumentar rapidamente, com uma maior incidência para a concentração da lenhina. Como seria de esperar este é o composto mais degradado e, por isso, a sua concentração é maior no líquido retido quando comparado com os restantes. Este comportamento repete-se até à extração principal. Após a extração principal a concentração diminui suavemente até à base do digestor, já que se atinge uma zona de pouca reação.

No líquido livre, as concentrações dos compostos orgânicos diminuem nos primeiros metros do digestor, como resultado dos fenómenos de transferência de massa entre os líquidos até que as concentrações de ambos se cruzam. A partir desse ponto a transferência de massa ocorre em sentido contrário, isto é, do líquido retido para o líquido livre o que leva a que a concentração nessa fase aumente. O perfil continua a apresentar uma tendência de aumento exceto nos pontos de injeção onde há uma quebra nas concentrações do líquido livre, em resultado da corrente injetada rica em compostos inorgânicos e pobre em compostos orgânicos que dilui o licor livre nestes compostos. Após a extração principal a concentração diminui suavemente até à base do digestor pelas razões já expostas.

A porosidade da apara (primeiro gráfico da Figura 4.3) aumenta ao longo do digestor como resultado da degradação dos compostos orgânicos da madeira. Como é possível observar no segundo gráfico da Figura 4.1 as taxas de reação são mais intensas na parte superior do digestor e mais suaves a partir da extração principal, o que resulta numa maior degradação do material orgânico na parte superior e, portanto, numa maior alteração da porosidade da apara na zona em cocorrente. Por outro lado, a porosidade do leito diminui linearmente ao longo do digestor até à zona do crivo C8 onde se torna constante. Este comportamento tem origem em vários fatores, entre eles a pressão a que o leito está sujeito (que aumenta do topo para a base do digestor) ou ainda ao movimento das aparas que tende a organiza-las de forma a que estas fiquem mais próximas. O modelo, contudo, não abarca este grau de pormenor, calculando a porosidade do leito diretamente a partir do perfil do grau de compactação, sugerido pelo fabricante do equipamento para as condições operatórias em estudo (ver Equação 3.31).

À medida que o leito compacta torna-se também mais lento no seu movimento descendente, isto é, verifica-se uma diminuição da velocidade das aparas do topo para a base do digestor. A velocidade do líquido livre depende, para além da porosidade do leito, do caudal de líquido livre. Por sua vez, o caudal de líquido livre é afetado pelas interações com o exterior, como é o caso das injeções e das extrações, e indiretamente pela reação química (que define o caudal absorvido pelas aparas para ir preenchendo os novos vazios originados pelas reações químicas). Com o aumento das taxas de reação, como visto anteriormente, a porosidade da apara aumenta e como resultado há uma migração do líquido livre para o interior das aparas, o que se traduz numa diminuição do caudal de líquido livre e um aumento no caudal do líquido retido. Este fenómeno (apesar de muito menos significativo que as alterações devido às interações com o exterior) é visível no terceiro gráfico da Figura 4.3 nas zonas livres de crivos e de injeções, em especial na zona de cozi-

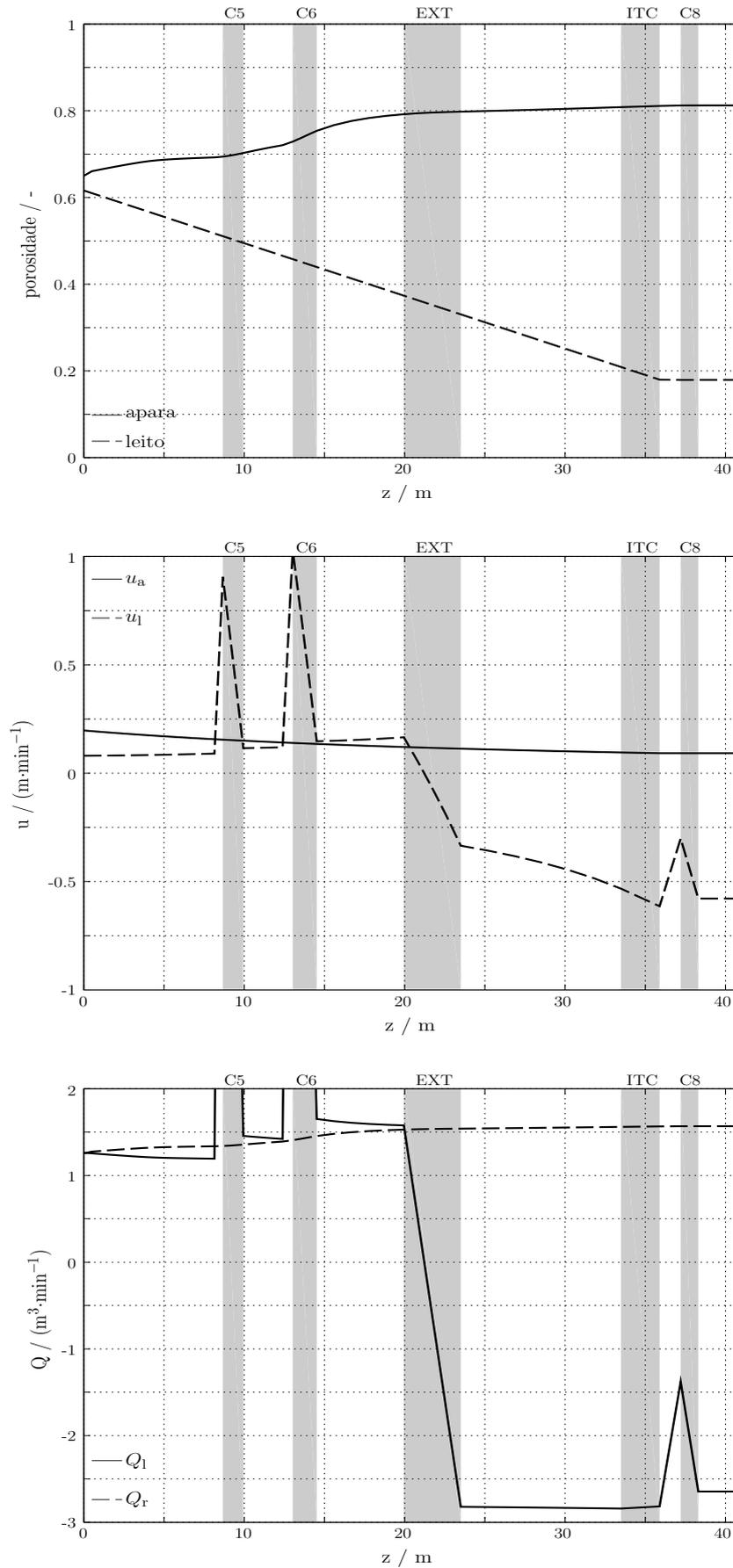


Figura 4.3: Evolução da porosidade (apara e leito), velocidade do líquido (retido e livre) e do caudal (retido e livre) ao longo do digestor.

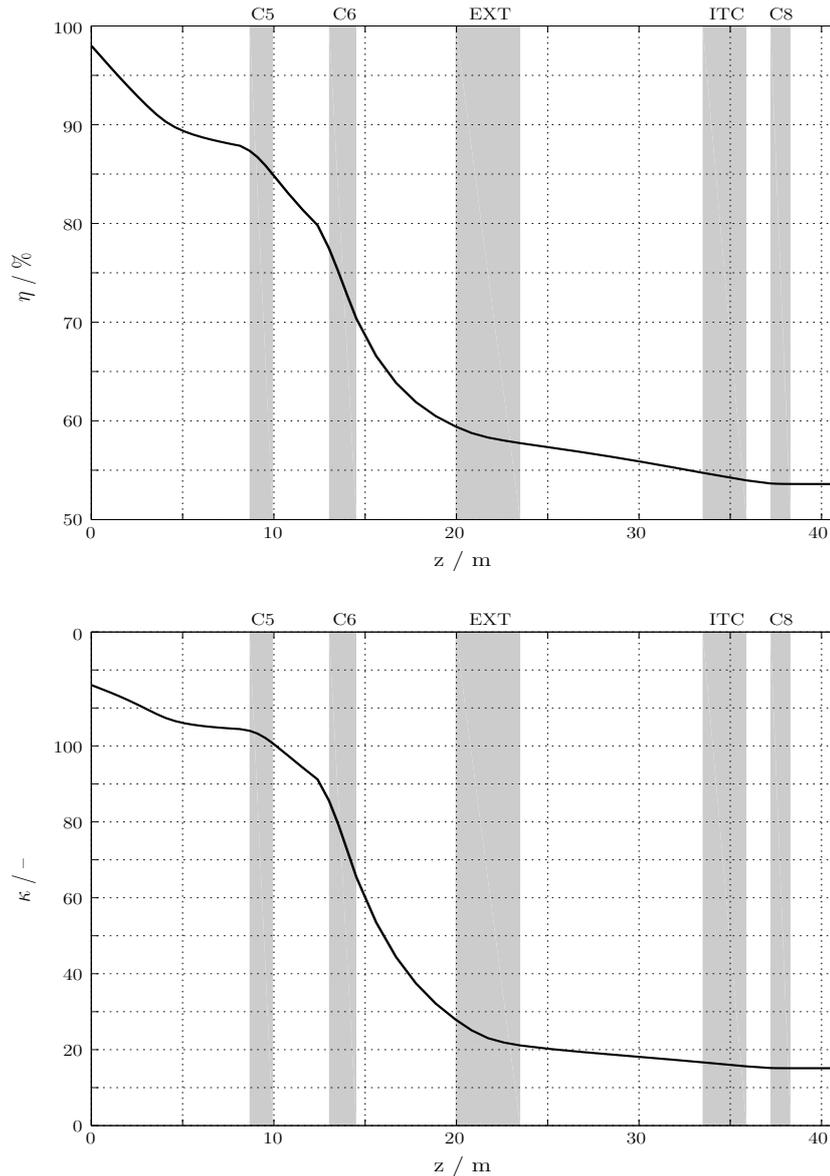


Figura 4.4: Evolução do índice kappa e do rendimento ao longo do digestor.

mento. Contudo, reitera-se que as maiores alterações no caudal do líquido livre ocorrem nos pontos de injeção, onde este aumenta drasticamente, e nas zonas de extração, onde o caudal volta a diminuir. Para representação gráfica das funções correspondentes aos caudais injetados e extraídos ao longo da coordenada axial do digestor consultar Anexo B.

Considerando a evolução do caudal do líquido livre da base para o topo, na zona em contracorrente, é possível observar que o caudal se mantém constante da base até ao crivo C8. Neste o caudal sofre uma redução, devido à extração de líquido, que rapidamente é compensada com a injeção do sistema de circulação C8. No crivo ITC não há uma redução do caudal pois neste existe, simultaneamente, extração e injeção de valores iguais que se “anulam”. Após o crivo ITC o caudal não sofre qualquer alteração até que entra na zona da extração principal. Aqui o caudal diminui até que toma um valor nulo, momento no qual se dá a mudança de regime de escoamento. O perfil da velocidade do líquido assemelha-se

ao do caudal apenas com a particularidade de crescer o efeito da compactação do leito (e portanto menor área intersticial) facilmente detetável, por exemplo, na zona entre o crivo ITC e a extração principal.

O índice kappa é um dos indicadores de qualidade de pasta mais importantes do processo. Este representa a quantidade de lenhina ainda presente na pasta. Sendo a lenhina o agente cromóforo responsável pela cor acastanhada da pasta o ideal seria a sua remoção total durante o cozimento. Porém, devido às propriedades estruturais da madeira os compostos orgânicos de interesse (celulose e hemicelulose) são também degradados ao longo do cozimento. Tem pois de haver um compromisso entre a quantidade de lenhina que se pode remover sem comprometer em demasia os outros compostos. O índice kappa não pode apresentar valores muito baixos porque isso significaria que, para além da degradação da lenhina, os compostos de interesse seriam perdidos o que levaria a uma diminuição do rendimento. Em oposição, valores de índice kappa elevados traduzir-se-iam num maior rendimento mas, por outro lado, o branqueamento da pasta seria mais difícil levando a um aumento do consumo de reagentes nos estágios de branqueamento, o que não é economicamente viável.

O perfil do rendimento e do índice kappa (ver Figura 4.4) são bastante semelhantes pois ambos são uma medida da degradação dos compostos. Estes, tal como as frações mássicas, diminuem quando as taxas de reação são mais elevadas, como é o caso da zona de cozimento onde a quebra é mais acentuada. Na zona em contracorrente existe uma diminuição de ambos em resultado do sistema de circulação ITC, até que estabiliza quando a etapa final da reação é totalmente ativada.

4.1.1 Validação do modelo

Na validação do modelo foi utilizado um conjunto de condições operatórias (ver Tabela 4.1) para o qual se conhece o comportamento do digestor. Refira-se que se trata de um cenário em estado estacionário, pelo que a validação do modelo dinâmico não fica, em rigor, completa. Contudo, a inacessibilidade de um conjunto suficientemente completo de dados dinâmicos do digestor real, inviabiliza a preferível validação dinâmica.

Para a validação do modelo em estado estacionário recorre-se às variáveis de saída do sistema, em particular às temperaturas e concentrações em alcali das correntes extraídas (C5, C6, EXT, ITC e C8) bem como às características da corrente de descarga (temperatura, índice kappa e rendimento do processo). Na Tabela 4.2 estão apresentados, para o cenário operativo já referido, os valores previstos pelo modelo e a gama típica de um digestor industrial a operar nessas mesmas condições operatórias (Fernandes, 2007).

No que diz respeito às temperaturas das várias correntes extraídas, as previsões do modelo são congruentes com a gama industrial apresentada pelo digestor real. As temperaturas das correntes extraídas nas circulações C5, ITC e C8 bem como a temperatura da corrente de descarga afastam-se da gama indicada a menos de 2% dos respetivos valores. A temperatura da corrente extraída na circulação C6 (proveniente de uma zona do

digestor onde se efetua o grosso da reação química) está na gama típica industrial.

A previsão das concentrações de alcali nas correntes extraídas ao longo do digestor está, no geral, de acordo com os valores esperados. Encontram-se sensivelmente a meio da gama industrial típica correspondente às concentrações operatórias usadas, nomeadamente para as correntes extraídas nas circulações C5, C6 e C8. No que concerne à corrente extraída no ITC, a previsão está no limite superior da gama expetável. A única discrepância a registar ocorre na concentração de alcali da corrente extraída na extração principal, onde a previsão é significativamente mais baixa que o expetável. Naturalmente, os valores previstos para as variáveis de saída estão dependentes não apenas da própria estrutura do modelo como também do conjunto de parâmetros utilizados (incluindo os parâmetros cinéticos que foram alvo de ajuste na Secção 3.4). As diferenças verificadas entre as previsões do modelo e os valores fabris pode indiciar que o conjunto de parâmetros ajustados ainda precisava de mais algum refinamento. Convém também ter presente que, dadas as elevadas temperaturas das correntes líquidas extraídas, o processo de amostragem fabril pode enfermar de vício que desvirtue a determinação em laboratório das concentrações reais. Eventualmente, na amostragem da corrente da extração principal esse vício, por alguma razão, poderá tender a manifestar-se de forma mais intensa.

No que concerne as variáveis mais importantes do processo, índice kappa e rendimento, o modelo é capaz de reproduzir corretamente o comportamento do digestor real. De referir que o rendimento apresentado na Tabela 4.2 corresponde ao rendimento do processo à saída do digestor, isto é, ainda antes da crivagem da pasta, que leva a uma diminuição no rendimento de 1.0-1.5%, o que significa que o rendimento global do processo se cifra em aproximadamente 52% (valor industrial fornecido).

Tabela 4.2: Comparação entre os valores obtidos pelo modelo e alguns dados industriais.

Variável	Valor previsto	Valor industrial	Unidades
$\bar{T}_{\text{ext,C5}}$	146.8	143 – 146	°C
$\bar{T}_{\text{ext,C6}}$	161.5	160 – 162	°C
$\bar{T}_{\text{ext,ITC}}$	136.5	140 – 148	°C
$\bar{T}_{\text{ext,C8}}$	106.9	110 – 120	°C
T_p	82.3	78 – 81	°C
$\bar{C}_{\text{E,ext,C5}}$	18.1	17 – 19	g.dm^{-3}
$\bar{C}_{\text{E,ext,C6}}$	14.4	13 – 16	g.dm^{-3}
$\bar{C}_{\text{E,ext,EXT}}$	1.7	8 – 20	g.dm^{-3}
$\bar{C}_{\text{E,ext,ITC}}$	12.2	9 – 12	g.dm^{-3}
$\bar{C}_{\text{E,ext,C8}}$	6.9	4 – 8	g.dm^{-3}
κ	15.1	14.5 – 15.5	-
η	53.6	—	%

4.1.2 Análise de Sensibilidade

De seguida, será feita uma análise de sensibilidade do modelo a variações em determinadas condições operatórias. Estas condições foram selecionadas tendo em conta a sua influência no processo, resultando no seguinte conjunto: temperatura e caudal da corrente injetada nas circulações C5, C6, ITC e C8, razão líquido-madeira e fator de diluição.

Usando como “caso base” a situação operatória definida na Secção anterior, foi estabelecida uma gama de operação para cada uma das condições operatórias a estudar e testado o comportamento do modelo, em resposta a alterações sofridas por essas variáveis operatórias. A Tabela 4.3 apresenta as gamas de operação estudadas. As variações nas condições foram feitas individualmente, exceto nas temperaturas e caudais injetados nas circulações C5 e C6, em consonância com a prática industrial. Na análise dos resultados obtidos, tomou-se como valor de referência (na comparação da sensibilidade do modelo) os resultados previstos por Fernandes (2007).

Tabela 4.3: Variáveis operatórias selecionadas e respetivos limites da gama de operação estudada.

Variável Operatória	Limite Inferior	Caso Base	Limite Superior	Unidades
$T_{inj,C5}$	151	153	155	°C
$T_{inj,C6}$	163	165	167	°C
$T_{inj,ITC}$	145	155	160	°C
$T_{inj,C8}$	125	140	145	°C
$\Delta Q_{inj,C5}, \Delta Q_{inj,C6}$	9.44	10.62	11.8	$m^3 \cdot min^{-1}$
$\Delta Q_{inj,ITC}$	0.60	0.84	1.44	$m^3 \cdot min^{-1}$
$\Delta Q_{inj,C8}$	0.90	1.44	2.4	$m^3 \cdot min^{-1}$
\mathcal{F}_{dil}	1.0	1.5	1.9	$m^{-3} \cdot t^{-1}$
\mathcal{R}_{lm}	2.30	2.46	2.74	$L \cdot kg^{-1}$

De uma forma geral, quando existe um aumento na temperatura da corrente injetada numa circulação é expectável que a temperatura da corrente extraída nas circulações do digestor aumente, em especial nas zonas em questão, e que as concentrações em alcali do licor extraído diminuam como resultado da maior degradação da madeira¹. Tal como é possível observar nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 o modelo reproduz este comportamento, salvo algumas exceções que de seguida serão analisadas.

No caso das temperaturas das correntes injetadas nas circulações C5 e C6 (ver Figura 4.5), quando se opera com valores superiores aos do caso base as temperaturas do líquido extraído nos crivos C5 e C6 apresentam uma variação de $\pm 1.0-1.5^\circ\text{C}$ por cada 2°C de variação na temperatura da corrente injetada, o que é um pouco superior ao esperado (0.5°C por cada 2°C de variação na temperatura da corrente injetada). Por sua vez, as temperaturas do líquido extraído nas zonas ITC e C8 mantêm-se praticamente inalteradas, o

¹Naturalmente, é necessário ter em atenção a localização das correntes injetada e extraída e enquadrá-las convenientemente de acordo com os regimes de escoamento verificados no digestor (por exemplo, na zona em cocorrente a alteração da temperatura de injeção nunca afetará a temperatura de uma corrente extraída acima desse ponto de injeção).

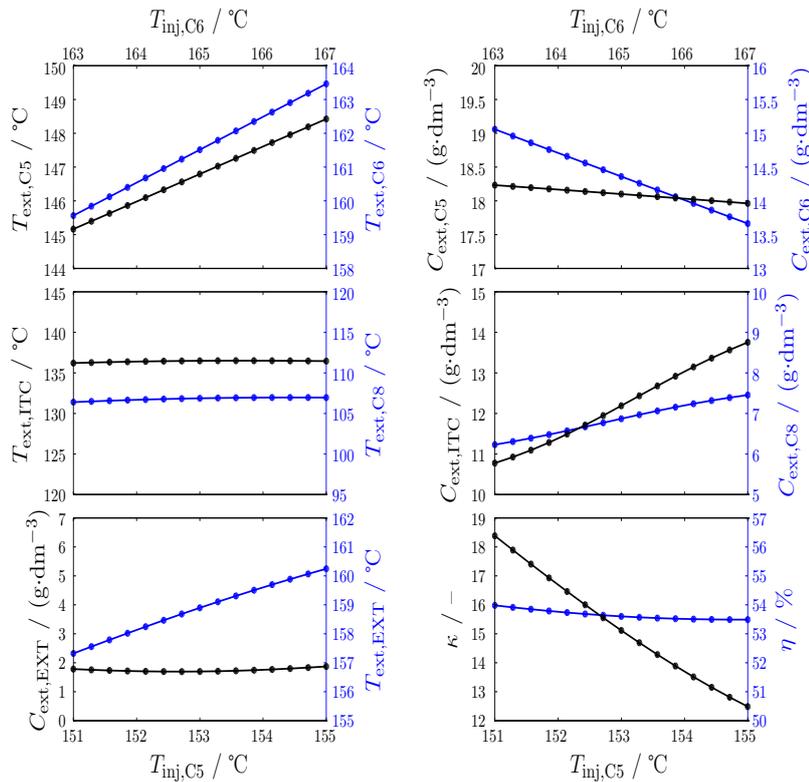


Figura 4.5: Efeito da temperatura da corrente injetada em C5 e C6, simultaneamente, em diversas variáveis de saída.

que está de acordo com o observado na fábrica. Estas temperaturas não sofrem alterações significativas pois o líquido livre injetado na zona em cocorrente é retirado totalmente na zona da extração principal. Apesar das aparas continuarem o seu movimento descendente, esse facto não parece ser suficiente para se traduzir num aumento de temperatura para a parte inferior do digestor, nomeadamente nos líquidos extraídos na circulação ITC e C8. No que concerne às concentrações de alcali das correntes extraídas na zona em cocorrente, estas diminuem na proporção esperada. No que se refere às concentrações na zona em contracorrente, porém, o modelo apresenta hipersensibilidade à variação da temperatura. O mesmo se verifica relativamente ao índice kappa.

A Figura 4.6 dá indicação da sensibilidade do sistema no que se refere à temperatura da corrente injetada na circulação ITC, verificando-se uma correta previsão da temperatura das correntes extraídas na zona da extração principal, no crivo ITC e no crivo C8. No que diz respeito à concentração de alcali da corrente extraída na zona C8, esta deveria apresentar uma tendência decrescente com o aumento da temperatura da corrente injetada, o que não se verifica. As concentrações das restantes correntes extraídas apresentam uma tendência correta e uma variação que se ajusta à do digestor real. A sensibilidade do modelo em termos de índice kappa revela-se também de acordo com a realidade industrial, sendo a sua variação em função deste fator aceitável.

Com o aumento da temperatura da corrente injetada na circulação C8 (ver Figura 4.7), a temperatura das correntes extraídas na extração principal, no crivo ITC e no crivo C8 apresentam variações concordantes com a do digestor real, apesar de no limite superior

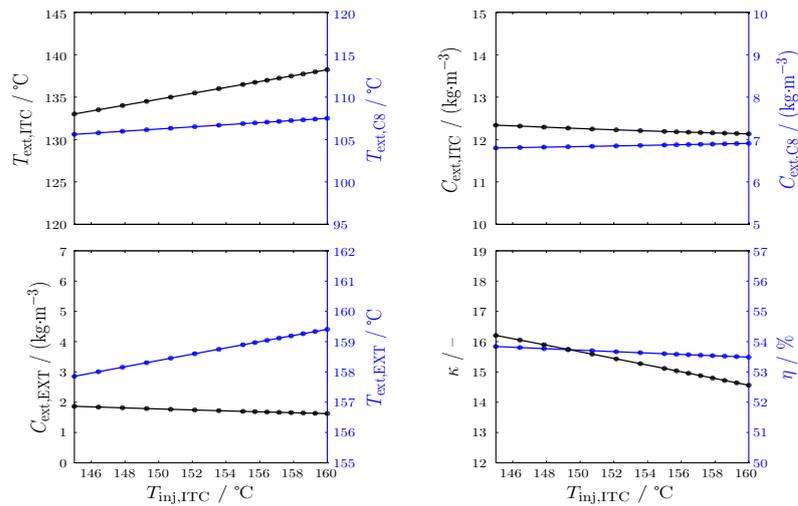


Figura 4.6: Efeito da temperatura da corrente injetada no ITC em diversas variáveis de saída.

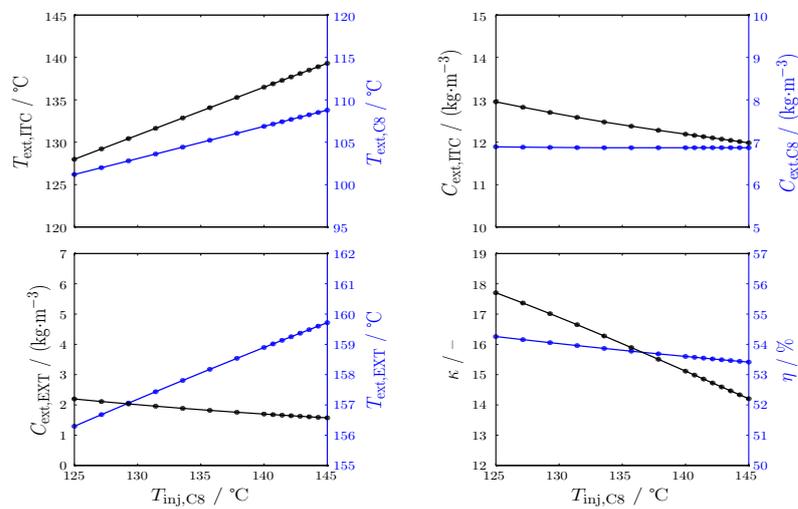


Figura 4.7: Efeito da temperatura injetada em C8 em diversas variáveis de saída.

aceitável. A sensibilidade do modelo em termos das concentrações de alcali nessas mesmas correntes reproduz também a sensibilidade do digestor real, exceto no crivo C8 onde a concentração em alcali deveria diminuir $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ por cada 15°C . No que diz respeito ao índice kappa este apresenta uma variação de -0.9 unidades quando a temperatura da corrente injetada é aumentada em 15°C , o que se encontra no limite máximo de variação aceitável (± 1 unidade por 15°C na temperatura da corrente injetada). Quando a temperatura da corrente injetada é diminuída em 15°C a variação do índice kappa ($+2.6$ unidades por 15°C na temperatura da corrente injetada) é superior ao aceitável.

Relativamente aos caudais injetados, é previsível que quanto maior forem estes maior sejam as temperaturas das correntes extraídas e menores as concentrações de alcali dessas mesmas correntes (com as ressalvas geométricas e de regime de escoamento já feitas aquando do estudo do efeito nas temperaturas das correntes extraídas). Em geral, o modelo prevê estas tendências. Nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 encontra-se representada a forma como os caudais injetados afetam a operação do digestor em termos das variáveis de saída

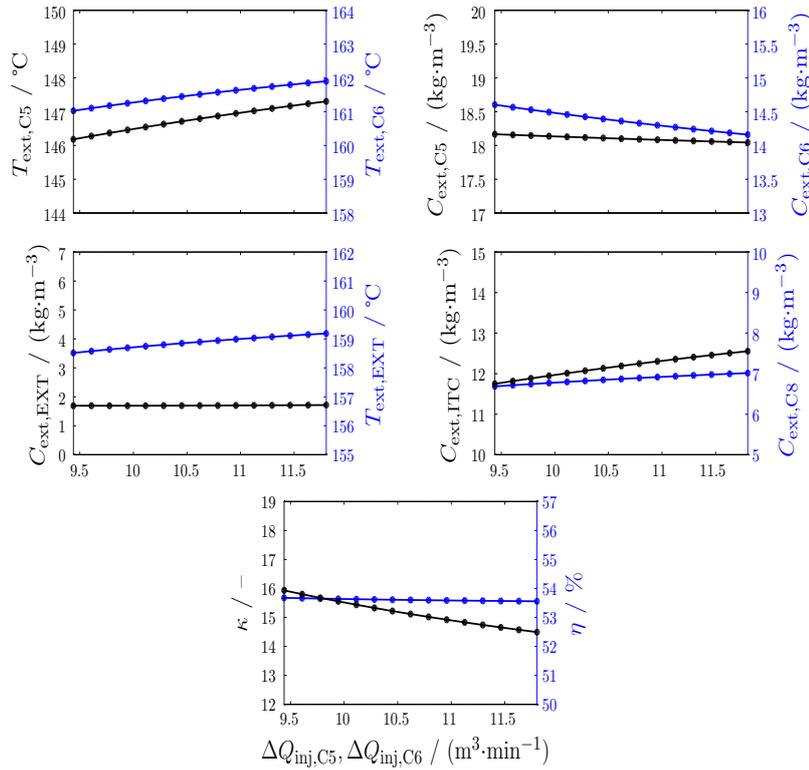


Figura 4.8: Efeito do caudal injetado em C5 e C6, simultaneamente, em diversas variáveis de saída.

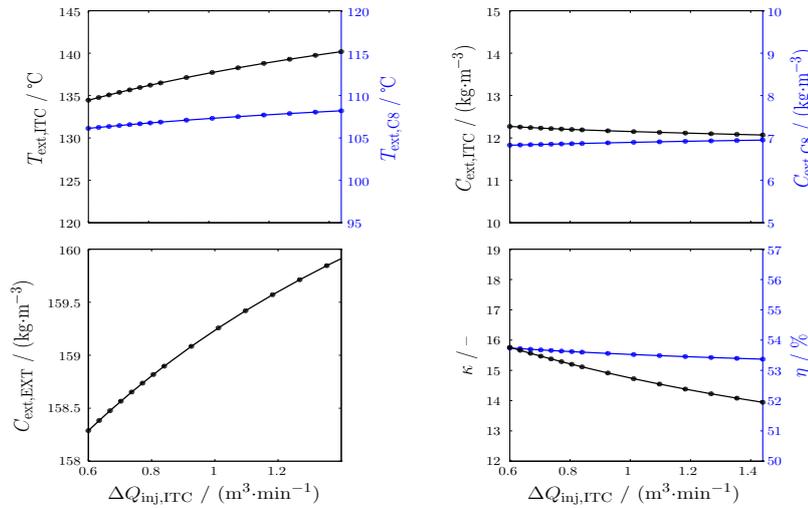


Figura 4.9: Efeito do caudal injetado no ITC em diversas variáveis de saída.

mais relevantes.

A forma como a operação, com diferentes caudais injetados nas circulações C5 e C6 (ver Figura 4.8), se manifesta em termos de temperaturas das correntes extraídas nas circulações C5, C6 e extração principal está de acordo com o comportamento do digestor real (0.5°C por cada 1.2 $m^3 \cdot min^{-1}$ de variação no caudal injetado). Relativamente ao caudal injetado na circulação ITC (ver Figura 4.9), a maior sensibilidade do modelo está de acordo com o esperado. Por outro lado, o modelo prevê que a operação com um maior caudal injetado na circulação C8 (ver Figura 4.10) origine temperaturas das correntes extraídas (na extração principal, no ITC e no C8) também mais elevadas, o que

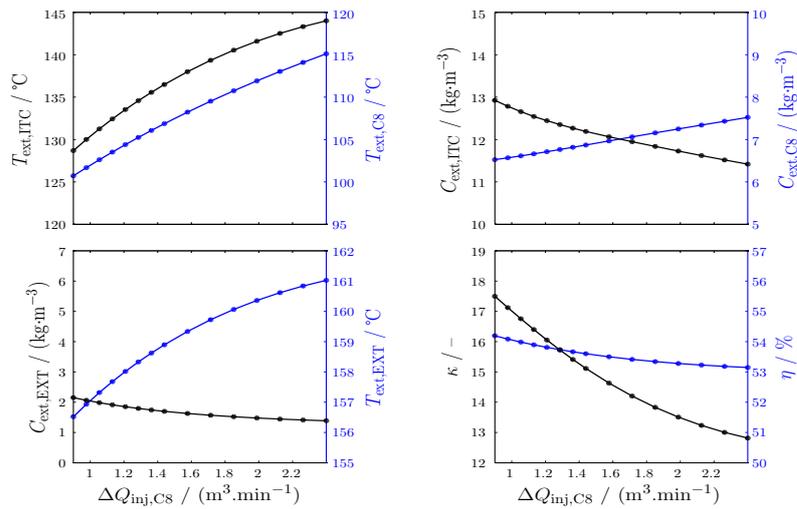


Figura 4.10: Efeito do caudal injetado em C8 em diversas variáveis de saída.

está igualmente de acordo com o esperado. Contudo, apesar de uma correta tendência, verifica-se uma sensibilidade exagerada no que concerne às temperaturas das correntes extraídas na extração principal e no ITC. Já no que respeita à temperatura da corrente extraída nos crivos da circulação C8, a sensibilidade do modelo ajusta-se à sensibilidade do digester real.

A sensibilidade do modelo em termos de concentração de alcali nas correntes extraídas relativamente ao caudal injetado na circulação C8 revela-se correta mas algo subvalorizada relativamente ao caudal injetado na circulação ITC.

Esperar-se-ia que a operação com maiores caudais injetados nas circulações C5 e C6 correspondesse a menores concentrações de alcali nas correntes extraídas na extração principal, ITC e C8. Contudo, tal não se verifica. O modelo prevê a inexistência de qualquer efeito do caudal injetado nas circulações C5 e C6 na concentração de alcali da corrente extraída na circulação C8. Porém, a variação sofrida pelas concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5 e C6 são concordantes com o esperado ($\pm 0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ por $\pm 1.2 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$). No que diz respeito à variação da concentração de alcali da corrente extraída na circulação ITC, o modelo prevê que esta aumente $0.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ por $+1.2 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ o que apesar de a variação em valor absoluto ser correta, a tendência apresentada é a contrária à esperada.

Em termos de índice kappa, a sensibilidade do modelo aos caudais injetados nas circulações C5 e C6 tem uma tendência contrária à verificada no digester real. Já a sensibilidade do modelo em termos de índice kappa relativamente ao caudal injetado na circulação C8 parece exagerada por comparação com o digester real. Relativamente ao caudal injetado no ITC, o modelo apresenta uma sensibilidade aceitável no que diz respeito ao índice kappa, apesar de ser um pouco elevada ($\pm 0.7\text{-}1.2$ unidades por cada $0.5 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$).

A razão líquido-madeira consiste na razão entre a quantidade de líquido e a quantidade de madeira alimentada ao digester. Quanto maior for esta condição operatória maior a quantidade de líquido para a mesma massa de madeira a processar pelo digester, o que

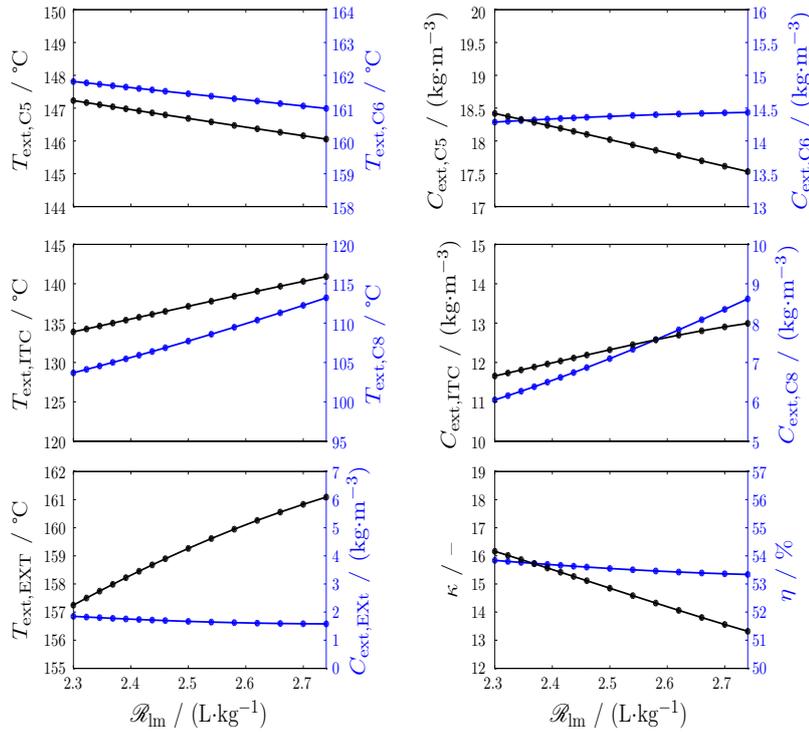


Figura 4.11: Efeito da razão líquido-madeira em diversas variáveis de saída.

leva a uma maior degradação da madeira e, por sua vez, se traduz na diminuição do índice kappa e do rendimento.

A sensibilidade apresentada pelo modelo no que concerne às temperaturas das correntes extraídas é concordante com a do digestor real, exceto na circulação ITC onde se apresenta um pouco exagerada.

A influência da razão líquido-madeira nas concentrações de alcali das correntes extraídas nos crivos das circulações ITC, C8 e da extração principal está também de acordo com o esperado (ver Figura 4.11). No entanto, as concentrações de alcali das correntes extraídas nos crivos das circulações C5 e C6 apresentam um perfil que não se adequa ao esperado. Na zona da circulação C5 a sensibilidade do modelo para menores valores da razão líquido-madeira é concordante com o esperado. Porém, para valores da razão líquido-madeira superiores ao do caso base a concentração de alcali da corrente extraída prevista pelo modelo nessa zona é superior ao esperado. O modelo parece não captar bem o comportamento do sistema em termos de concentração de alcali da corrente extraída na circulação C6 em função da razão líquido-madeira usada (esperar-se-ia um perfil decrescente). Em termos de índice kappa, o modelo revela-se também hipersensível, sendo que quando a razão líquido-madeira é aumentada em $0.28 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ o índice kappa diminui em 1.8 unidades, o que é superior ao admitido (esperar-se-iam variações de 0.4 unidades por cada $0.1 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$). No caso em que a razão líquido-madeira é diminuída em $0.1 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, o índice kappa aumenta em 0.64 unidades o que, mais uma vez, não se adequa com a realidade.

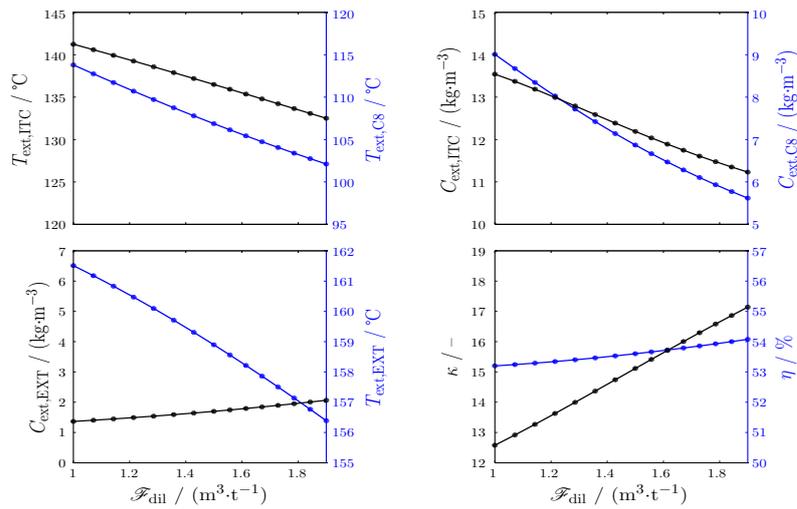


Figura 4.12: Efeito do fator de diluição em diversas variáveis de saída.

Na Figura 4.12 estão representados os resultados referentes à influência do fator de diluição. Esta condição operatória é uma medida indireta da quantidade de líquido de lavagem injetado na base do digestor que, efetivamente, ascende através da coluna de aparas. Quanto maior esta for, sendo o líquido injetado na base pobre em compostos inorgânicos e com uma temperatura bastante inferior à sentida no digestor, menores serão as temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nos vários crivos na parte inferior do digestor. O modelo apresenta resultados com a tendência esperada.

No que diz respeito às concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C8 e ITC, o modelo apresenta uma variação de $\pm 1\text{-}2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ por cada $0.5 \text{ m}^{-3}\cdot\text{t}^{-1}$, o que está de acordo com o esperado. No caso da concentração de alcali da corrente extraída na extração principal, apesar de a variação ser menor ($\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ por $0.5 \text{ m}^{-3}\cdot\text{t}^{-1}$) é concordante com a do digestor real.

No que concerne às temperaturas do líquido extraído na extração principal, o modelo apresenta uma variação na previsão de $\pm 3^\circ\text{C}$ por $\pm 0.5 \text{ m}^{-3}\cdot\text{t}^{-1}$. Nas zonas dos crivo ITC e C8 a sensibilidade do modelo traduz a sensibilidade do digestor ($\pm 4^\circ\text{C}$ e $\pm 8^\circ\text{C}$ por $\pm 0.5 \text{ m}^{-3}\cdot\text{t}^{-1}$, respetivamente). Porém, relativamente ao índice kappa, a sensibilidade apresentada pelo modelo é um pouco exagerada. A variação do índice kappa deveria ser de ± 1.5 unidades por $\pm 0.5 \text{ m}^{-3}\cdot\text{t}^{-1}$, o que não se verifica ($\pm 2\text{-}2.5$ unidades por $\pm 0.5 \text{ m}^{-3}\cdot\text{t}^{-1}$)

Para mais detalhe sobre os valores obtidos nos limites inferior e superior de cada variável operatória consultar o Anexo C.

Este estudo permite concluir que o modelo apresenta maior facilidade na previsão do perfil de temperatura do que no perfil das concentrações. Esta dificuldade na previsão do perfil das concentrações pode dever-se ao facto de os parâmetros cinéticos ajustados na Secção 3.4 terem sido otimizados tendo em consideração dados industriais exclusivamente estacionários. O modelo apresenta uma sensibilidade mais exagerada quando as condições operatórias afetadas são aquelas que mais influência têm na zona superior do di-

gestor (temperaturas e caudais injetados nas circulações C5 e C6 e razão líquido-madeira), o que corrobora a explicação de o conjunto de parâmetros precisar ainda de refinamento, nomeadamente no que concerne aos parâmetros cinéticos relativos à degradação da hemicelulose.

Em todo o caso, a sensibilidade apresentada pelo modelo a diferentes condições operatórias é concordante com a do digestor real para um número considerável de variáveis de saída e de condições operatórias.

4.2 Estado transiente

Após o estudo em estado estacionário procedeu-se a um estudo em estado transiente. Foi escolhido um conjunto de condições operatórias iniciais, que correspondem a um estado estacionário, e observou-se a resposta do sistema a diversas perturbações. Pelas razões enumeradas na Secção anterior, as condições operatórias selecionadas para efetuar as perturbações foram: as temperaturas das correntes injetadas nas circulações C5, C6, ITC e C8, a velocidade de rotação do alimentador de aparas, o fator de diluição, a razão líquido-madeira e a carga alcalina.

Em consequência de um aumento da temperatura as taxas de reação aumentam o que, em condições iguais de concentração, leva a uma maior degradação dos compostos orgânicos presentes na madeira. Esta degradação resulta numa diminuição do índice kappa e do rendimento. Já a diminuição da temperatura tem um efeito contrário, isto é, leva a um aumento do rendimento e do índice kappa. As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 evidenciam a resposta do digestor a perturbações na temperatura das correntes injetadas (que, por sua vez, se repercutem diretamente na temperatura do líquido circundante e, indiretamente, na temperatura do leito de aparas no interior do digestor). Constata-se que o efeito de diminuição/aumento nas temperaturas das correntes injetadas está de acordo com o que seria de esperar.

O aumento simultâneo nas temperaturas das correntes injetadas nas circulações em C5 e C6, de +2 °C e +1 °C, respetivamente, não vai provocar alterações perceptíveis nas temperaturas das correntes extraídas na zona em contracorrente (ITC e C8). Isto deve-se ao facto de o líquido circundante das aparas, proveniente da parte superior do digestor, ser descartado totalmente na extração principal. O eventual aumento da temperatura sofrido pelo leito de aparas parece não ser suficiente para se manifestar num aumento visível de temperatura das correntes extraídas perto da base do digestor (ITC e C8). As temperaturas das correntes extraídas nas circulações C5 e C6, aumentam como expetável, logo a seguir à perturbação ter sido efetuada já que a distância entre os pontos de injeção e esses pontos de extração é pequena (pelo que não se manifestam grandes atrasos nessas respostas). Relativamente às concentrações de alcali nas correntes extraídas na zona em cocorrente, a variação na circulação C6 é superior à variação na circulação C5 em consequência das maiores taxas de reação na zona da circulação C6. No que diz respeito às

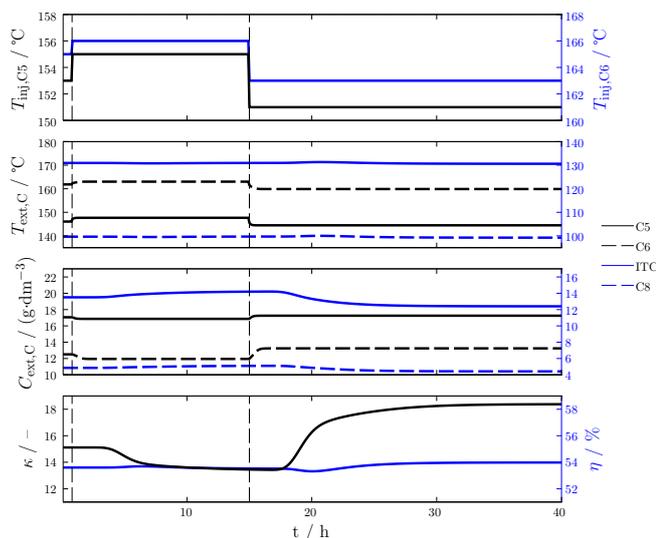


Figura 4.13: Efeito de duas perturbações em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na temperatura das correntes injetadas em C5 ($+2^{\circ}\text{C}$ e -4°C) e em C6 ($+1^{\circ}\text{C}$ e -3°C), simultaneamente, nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.

concentrações de alcali das correntes extraídas na zona em contracorrente, a concentração da corrente extraída no crivo C8 não sofre variação visível, ao contrário do que acontece com a concentração da corrente extraída no crivo ITC. Este apresenta uma subida lenta, mas perceptível, com atraso relativamente ao instante em que a perturbação foi efetuada (compatível com a grande distância que separa a os pontos de injeção em que ocorreu perturbação e os crivos ITC).

Quando a perturbação é em degrau negativo, isto é, a temperatura da corrente injetada é diminuída (-4°C na circulação C5 e -3°C na circulação C6), as temperaturas das correntes extraídas nas várias zonas apresentam um comportamento simétrico ao sofrido aquando da perturbação anterior, o que está de acordo com o esperado. No que diz respeito às concentrações de alcali das correntes extraídas nos crivos C5 e C6, o sentido da resposta é oposto ao da perturbação anterior. Como já discutido, uma maior temperatura do meio reacional leva a um aumento das taxas de reação e conseqüente diminuição do reagente inorgânico alcali, pelo que a concentração das correntes extraídas diminui. Com a diminuição da temperatura das correntes injetadas em C5 e C6, as concentrações em alcali nas correntes extraídas através dos crivos das circulações ITC e C8 apresentam uma variação superior à sentida aquando dos degraus positivos, já que a amplitude da perturbação foi agora duas vezes maior (para a temperatura da corrente injetada em C5) e três vezes maior (para a temperatura da corrente injetada em C6).

Com o aumento da temperatura das correntes injetadas em C5 e C6 (perturbação em $t=0.80$ h) fomenta-se a deslenhificação e, por conseguinte, o índice kappa diminui (ver último gráfico da Figura 4.13). Contudo, este facto não é suficiente para se traduzir em alterações do rendimento, que se mantém quase inalterado. O motivo pelo qual o rendimento se mantém inalterado reside no facto de, apesar de a fração de lenhina e celulose diminuírem com o aumento da temperatura da corrente injetada em C5 e C6

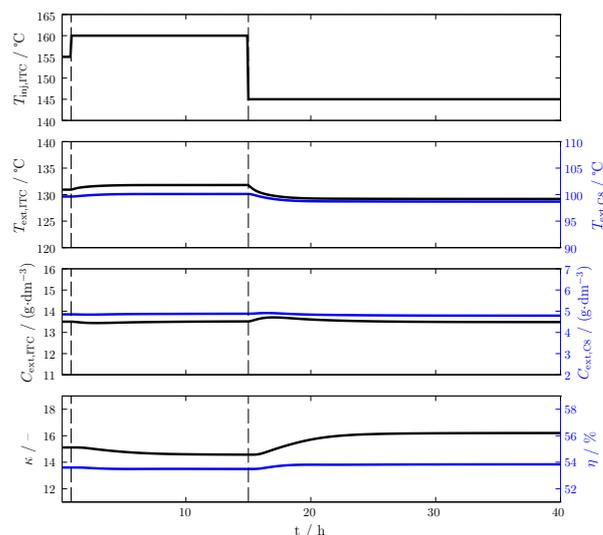


Figura 4.14: Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na temperatura da corrente injetada no ITC ($+5^{\circ}\text{C}$ e -15°C) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.

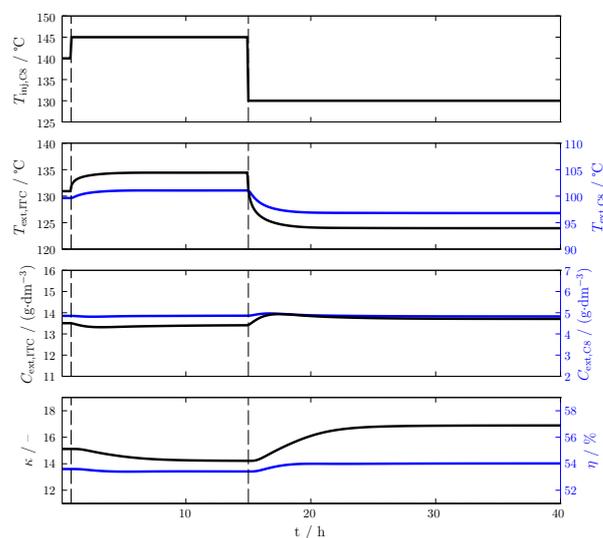


Figura 4.15: Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na temperatura da corrente injetada em C8 ($+5^{\circ}\text{C}$ e -15°C) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.

(fruto das maiores taxas de degradação), a taxa de reação da hemicelulose apresentar um comportamento anômalo². A fração de hemicelulose aumenta com o aumento da temperatura da corrente injetada, anulando assim a diminuição da fração da celulose e lenhina e, que globalmente se traduz na inalteração do rendimento. O oposto acontece aquando da diminuição da temperatura das correntes injetadas em C5 e C6.

Nos casos das perturbações nas temperaturas das correntes injetadas na circulação ITC (ver Figura 4.14) e na circulação C8 (ver Figura 4.15) o comportamento das variáveis de saída em estudo (concentração de alcali e temperatura das correntes extraídas através dos crivos das circulações ITC e C8; índice kappa e rendimento) é bastante semelhante em ambos os casos. Contudo, no último a resposta é mais intensa, fruto do maior caudal injetado

²Os gráficos das taxas de reação correspondentes não são apresentados para não sobrecarregar a presente Secção mas exibem o comportamento referido no texto.

na circulação C8 (cerca de seis vezes superior ao caudal injetado no ITC). Em ambos os cenários, quando existe um aumento da temperatura da corrente injetada (+5 °C no ITC e C8, em $t=0.80$ h), as temperaturas das correntes extraídas nessas mesmas circulações aumentam como seria de esperar. Relativamente às concentrações de alcali das correntes extraídas pode observar-se que, aquando da referida perturbação, na circulação C8 se mantêm enquanto que na circulação ITC existe uma diminuição muito ligeira. A segunda perturbação (em $t=15$ h) consiste na diminuição da temperatura da corrente injetada nas circulações ITC e C8, de 15 °C. Nesta situação, a variação sofrida pelas variáveis de saída são muito superiores à situação da perturbação ocorrida em $t=0.80$ h, fruto da maior intensidade da perturbação em análise. A concentração de alcali da corrente extraída na circulação C8 não se altera com a diminuição da temperatura injetada no ITC. Com a diminuição da temperatura da corrente injetada em C8 (em $t=15$ h) a sua variação é mínima, apesar da maior intensidade da perturbação.

A variação do rendimento é, novamente, muito baixa pelas razões já enunciadas. Por seu lado, a variação do índice kappa é demasiado elevada no caso das perturbações inseridas na circulação C8 (quer positiva em $t=0.80$ h, quer negativa em $t=15$ h), ao invés da resposta observada em face da perturbação inserida no ITC, sendo a resposta do simulador em termos de índice kappa concordante com a de um digestor real.

É possível observar que, quando as perturbações introduzidas são referentes a condições operatórias que ditam interações com o exterior do digestor ao longo da sua metade superior (ver Figura 4.13), o tempo de resposta das variáveis de saída na base do digestor (índice kappa e rendimento) é superior ao verificado quando a perturbação respeita condições operatórias diretamente associadas à metade inferior do digestor (ver Figura 4.14 e 4.15). Tal facto está intimamente relacionado com a velocidade de escoamento do leito e da diferença de altura entre o ponto onde é efetuada a perturbação e o ponto a que corresponde a variável de saída em observação. De uma forma simplista, o atraso é diretamente proporcional à diferença de altura e inversamente proporcional à velocidade do leito. Note-se, contudo, que esta velocidade do leito de aparas não é constante ao longo da coordenada axial do digestor pois o leito sofre compactação. Assim, quando as perturbações são efetuadas nas condições operatórias que traduzem interações com o exterior na metade inferior do digestor, o tempo de resposta do índice kappa e do rendimento é substancialmente menor.

A carga alcalina representa a relação entre a quantidade de material inorgânico presente na totalidade da lixívia branca e a massa total de aparas alimentadas ao sistema expressa em base absolutamente seca (Fernandes, 2007). O aumento desta variável traduz-se num aumento da quantidade de reagentes inorgânicos das correntes alimentadas ao digestor por unidade de tempo. Uma alteração na carga alcalina pode ser efetuada de diversas formas: mantendo a percentagem adicionada em cada um dos pontos que recebe licor branco (neste caso uma alteração na carga alcalina traduzir-se-ia numa alteração dos caudais $Q_{b,C4}$, $Q_{b,C5}$, $Q_{b,C6}$, $Q_{b,ITC}$ e $Q_{b,C8}$) ou então mantendo constantes todos os

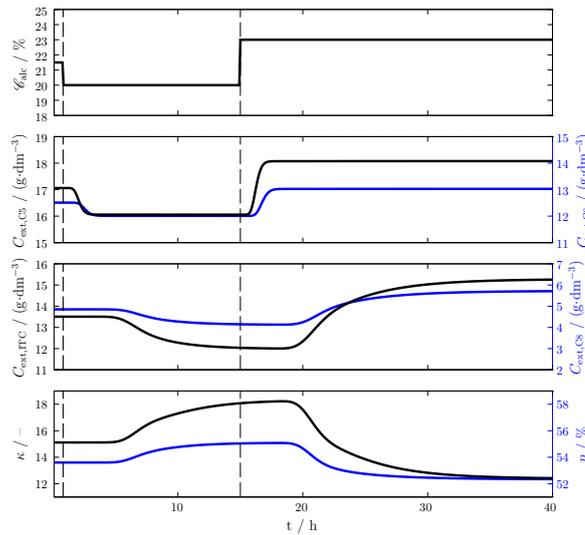


Figura 4.16: Efeito de uma perturbação em degrau (negativo em $t=0.80$ h e positivo em $t=15$ h) na carga alcalina (-1.5% e $+3\%$) nas concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.

caudais exceto o de topo ($Q_{b,C4}$) por forma a que a carga alcalina total atinja o novo valor (esta opção traduzir-se-á necessariamente numa alteração da distribuição da carga alcalina total pelos vários pontos de injeção). Nos resultados apresentados na Figura 4.16, a distribuição da carga alcalina foi mantida intacta ao proceder a um aumento da carga alcalina total ao digester. O aumento das concentrações propicia o aumento das velocidades de reação o que, por sua vez, leva à diminuição do rendimento e do índice kappa. O modelo capta esta tendência esperada para o índice kappa mas a amplitude da resposta é exagerada relativamente à realidade fabril. Porém, ao contrário do que seria expetável, o rendimento não apresenta uma variação significativa. Este comportamento indica a necessidade de revisão do conjunto de parâmetros cinéticos usados com base em informação industrial mais rica do ponto de vista dinâmico (recorde-se que o ajuste teve em conta dados exclusivamente estacionários).

A carga alcalina é uma condição operatória que determina algumas condições do digester como, por exemplo, o caudal de licor branco. Quando a carga alcalina é submetida a uma perturbação, as variáveis de saída em estudo (concentrações de alcali extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8; índice kappa e rendimento) respondem embora essas respostas não tenham início em simultâneo. Como é possível observar na Figura 4.16, a resposta à perturbação na zona das circulações C5 e C6 (parte superior do digester) tem início mais rapidamente do que a resposta à perturbação na zona das circulações ITC e C8 (parte inferior do digester), o que se enquadra com o esperado, tal como já foi referido.

A razão líquido-madeira representa a razão entre a quantidade de líquido e a quantidade de madeira, expressa em base absolutamente seca, alimentada ao digester. Esta variável operatória foi sujeita a perturbações, mantendo inalteradas as restantes condições operatórias, nomeadamente o caudal líquido extraído na extração principal. Consequentemente, uma subida na razão líquido-madeira usada (e apenas nessa condição operatória)

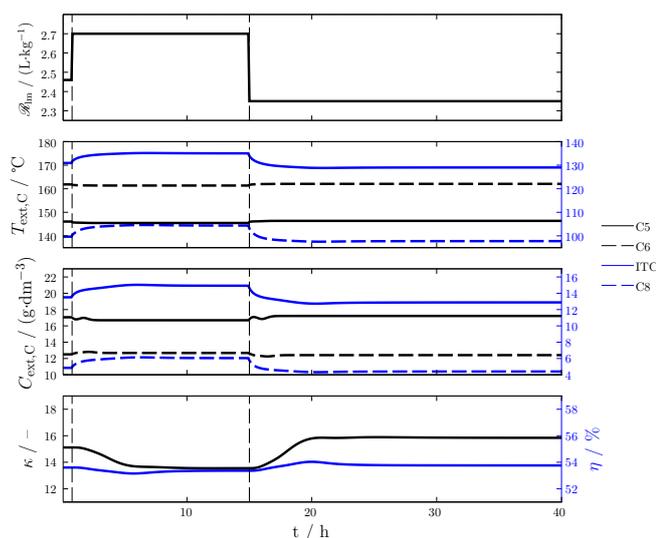


Figura 4.17: Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na razão líquido-madeira ($+0.24$ $L \cdot kg^{-1}$ e -0.35 $L \cdot kg^{-1}$) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.

imporá automaticamente uma alteração do caudal de lavagem injetado na base do digestor que efetivamente sobe, a fim de manter o caudal de líquido extraído da extração principal. Este facto explica o motivo pelo qual o tempo de resposta de todas as variáveis ser semelhante, pois as variáveis de saída associadas às circulações ITC e C8 respondem mais rapidamente pela proximidade destas zonas com a base do digestor (onde um caudal é alterado instantaneamente pela perturbação efetuada).

Com a diminuição do caudal injetado na base (perturbação efetuada em $t=0.80$ h), as temperaturas das correntes extraídas na zona em contracorrente (circulações ITC e C8) irão aumentar já que a corrente de arrefecimento sofreu uma redução de caudal. Previsivelmente, a temperatura das correntes extraídas na zona em cocorrente (circulações C5 e C6) não sofre alterações significativas. No que diz respeito às concentrações de alcali das correntes extraídas na zona em contracorrente, a resposta é semelhante em termos de temperatura das correntes de saída, pelas mesmas razões.

Finalmente, o aumento da razão líquido-madeira parece promover uma maior degradação de lenhina e, conseqüentemente, uma diminuição do índice kappa, como é possível observar no gráfico inferior da Figura 4.17. Seria, em princípio, de esperar que o rendimento, devido à degradação dos compostos orgânicos, acompanhasse o perfil do índice kappa mas tal não acontece. Este comportamento do rendimento poderá eventualmente ter origem nalgum grau de inadequação do conjunto de parâmetros cinéticos usados, nomeadamente naqueles que mais diretamente afetam a taxa de degradação da hemicelulose, já que se verifica que a fração de hemicelulose no sólido à saída do digestor não sofre uma alteração monótona em face a um aumento da razão líquido-madeira. Quando existe uma perturbação em degrau negativo (em $t=15$ h) a hemicelulose comporta-se em sentido oposto ao do caso anterior.

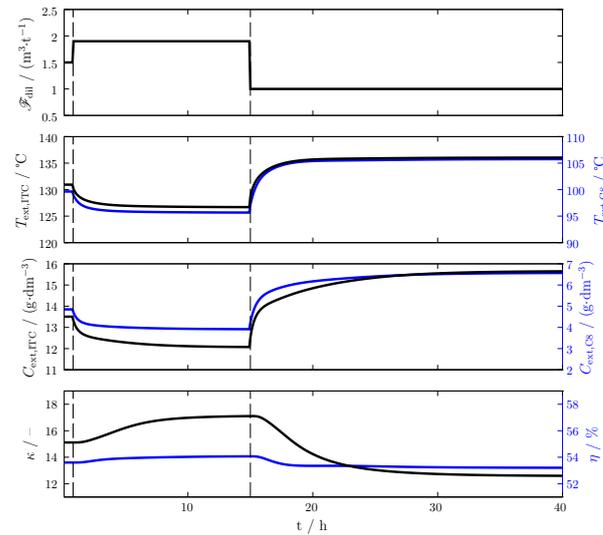


Figura 4.18: Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) no fator de diluição ($+0.4 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ e $-0.9 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.

Com o aumento do fator de diluição a quantidade de líquido que ascende pela coluna aumentará. Sendo o líquido que ascende pela coluna proveniente da injeção na base do digestor (que tem como objetivo diminuir a temperatura das aparas e “lavar” a pasta, isto é, remover qualquer vestígio de compostos inorgânicos), com o aumento deste a temperatura ao longo da zona em contracorrente, assim como a concentração dos compostos inorgânicos, deverá diminuir. Com a diminuição da temperatura e da concentração, as taxas de deslenhificação diminuirão o que levará a um aumento do índice kappa e do rendimento, em resultado da menor degradação dos compostos orgânicos.

Como demonstrado no gráfico da base da Figura 4.18, o modelo reproduz este comportamento estando a variação correspondente à diferença entre o antigo e o novo estados estacionários de acordo com o previsto na análise de sensibilidade. O rendimento não apresenta uma variação significativa (como esperado) devido à resposta do modelo no que diz respeito à degradação da hemicelulose, já exposta acima.

Como descrito na Secção 3.1, a velocidade de rotação do medidor de aparas, influencia de forma direta o caudal mássico de aparas alimentado ao digestor. Um aumento desta condição operatória traduz-se num maior caudal mássico a processar o que, por sua vez, se reflete num aumento do índice kappa, já que se está a processar mais depressa a madeira em condições semelhantes de concentração de reagentes inorgânicos e temperaturas. Este comportamento, é pois, consequência do menor tempo de residência resultante do aumento da velocidade das aparas. Com esta diminuição do tempo de residência as aparas não sofrem tanta degradação. Em consequência, resulta o perfil de índice kappa representado na base da Figura 4.19. No mesmo gráfico, e pelas razões já expostas, também o rendimento na base do digestor aumenta com um aumento da velocidade de rotação do medidor de aparas e diminui em resultado de uma diminuição desta. Em termos de amplitude das respostas, não se dispõe de dados industriais suficientes para permitir uma

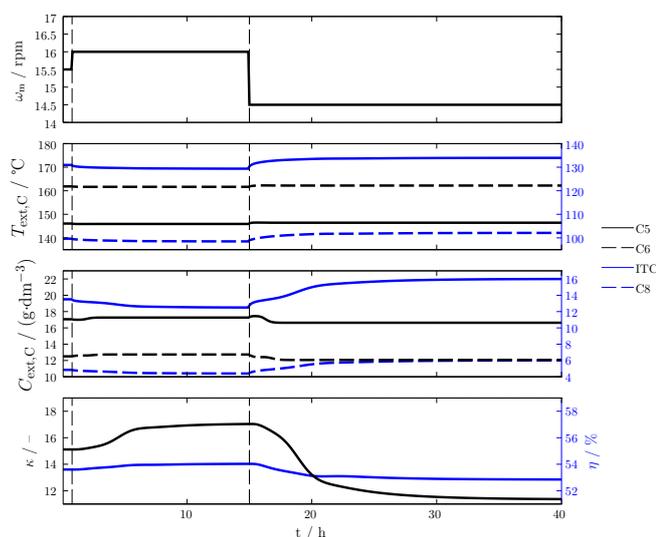


Figura 4.19: Efeito de uma perturbação em degrau (positivo em $t=0.80$ h e negativo em $t=15$ h) na velocidade de rotação do medidor de aparas ($+0.5$ rpm e -1.5 rpm) nas temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5, C6, ITC e C8, no rendimento e no índice kappa.

análise mais detalhada.

A perturbação da velocidade de rotação do medidor de aparas não afeta de forma visível as temperaturas das correntes líquidas extraídas nas circulações C5 e C6. Por seu lado, em resultado da perturbação em estudo, as temperaturas das correntes extraídas nas circulações ITC e C8 apresentam uma ligeira variação. Aquando do degrau positivo na velocidade de rotação do medidor de aparas (em $t=0.80$ h), o digestor passa a operar com um caudal de aparas maior, aumentando assim a velocidade do leito no digestor e diminuindo, portanto, o seu tempo de residência em cada zona do digestor (nomeadamente nas zonas de cozimento situada entre a circulação C5 e a extração principal). Sendo assim, as aparas estão expostas menos tempo às condições agressivas de cozimento e reagem, portanto, menos. Sendo assim, há um menor consumo do reagente alcali, o que se traduz num aumento da concentração de alcali das correntes extraídas nas circulações C5 e C6. A perturbação, contudo, não é suficientemente intensa para tal efeito adquirir grande visibilidade. O fenómeno de sentido inverso, que ocorre em resultado da perturbação em degrau negativo (em $t=15$ h), já é mais perceptível pois trata-se de uma perturbação de maior amplitude.

Como a reação tem fraca exotermicidade, as perturbações efetuadas (em $t=0.80$ h e em $t=15$ h) não se manifestam em termos das temperaturas das correntes extraídas na zona de cozimento (temperatura da corrente extraída na circulação C5 e na circulação C6).

Quanto às variáveis de saída associadas à zona em contracorrente (temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações ITC e C8), estas apresentam um comportamento distinto das variáveis de saída que lhe corresponde na parte em cocorrente do digestor (temperaturas e concentrações de alcali das correntes extraídas nas circulações C5 e C6). A razão está no facto de um aumento da velocidade de rotação do medidor de aparas corresponder a um aumento de produção e, portanto, traduzir-se-á

num aumento do caudal que efetivamente sobre a partir da base do digestor. Tal originará alterações perceptíveis quer na temperatura quer na concentração de alcali na zona de lavagem do digestor e, conseqüentemente, na temperatura e concentração de alcali das correntes extraídas nas circulações ITC e C8, como se pode verificar na Figura 4.19.

Em conclusão, o modelo dinâmico implementado prevê a evolução do conjunto de variáveis que caracterizam o estado do digestor em diferentes situações operatórias. Contudo, é de referir que se afigura necessário um refinamento posterior de parâmetros que permite corrigir a hipersensibilidade do modelo a algumas variáveis operatórias.

5. Conclusões e trabalho futuro

No presente capítulo são apresentadas as principais conclusões e contribuições deste trabalho assim como propostas para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões e Contribuições

O modelo dinâmico implementado no presente trabalho foi o desenvolvido por Fernandes (2007) com a cinética proposta por Nóbrega e Castro (1997). Contudo, o tratamento dado às descontinuidades apresentadas pelo modelo cinético (que originam problemas numéricos na integração do modelo do digestor) foi diferente. Recorreu-se aqui à metodologia de suavização apresentada por Abbo e Sloan (1995). Adicionalmente, nas zonas das circulações de cozimento C5 e C6 (entre a injeção e a extração) considerou-se que ocorre mistura radial perfeita e instantânea em vez de deslocamento de líquido.

Como consequência das diferenças entre o modelo original e o aqui implementado, foi necessário recorrer a um reajuste dos parâmetros cinéticos. Para esta tarefa foram comparados dois métodos de otimização global: o *Simulated Annealing* (Goffe, 1996) e o *MCSFilter* (Fernandes et al., 2013). Ambos os métodos foram capazes de ajustar o conjunto de parâmetros cinéticos selecionados de acordo com os critérios de otimização escolhidos. O método MCSFilter supera o desempenho do SA, conseguindo um menor valor da função objetivo mas apresenta um tempo de execução muito superior ao do método SA. Contudo, no presente contexto, tal não constitui uma limitação pois este ajuste é necessário apenas uma vez. Refira-se que neste ajuste se considerou apenas a operação do digestor em estado estacionário.

Após a otimização dos parâmetros cinéticos procedeu-se à validação do modelo, recorrendo a um conjunto de condições operatórias para o qual se possui a resposta típica de um digestor real. De sublinhar a forma exemplar como o modelo reproduz a resposta das duas variáveis mais importantes do processo, índice kappa e rendimento. A maior debilidade do modelo revelou-se na previsão da concentração de alcali na extração principal que fica significativamente abaixo do valor proveniente da fábrica (Fernandes, 2007).

A validação do modelo inclui também uma análise de sensibilidade e comparação, sempre que possível, com informação fabril. Para tal, foi selecionado um conjunto de condições operatórias que mais influência têm no sistema. O estudo envolveu a alteração individual das condições operatórias salvo em duas exceções: o caudal e a temperatura das

correntes injetadas nas circulações C5 e C6 (já que, do ponto de vista industrial, não faria sentido a alteração individual dessas condições operatórias). Através desta análise concluiu-se que o modelo consegue prever corretamente a sensibilidade do sistema em termos de algumas das suas variáveis de saída relativamente a algumas das condições operatórias, porém não todas. Em particular, a sensibilidade do modelo em termos de índice kappa relativamente a algumas condições operatórias revelou-se exagerada. Esta resposta do modelo pode estar associado ao facto de o ajuste dos parâmetros cinéticos apenas ter sido efetuado para uma situação estacionária, perdendo assim o modelo a capacidade de uma previsão real do sistema quando este é sujeito a variações nas condições operatórias. Para além da hipersensibilidade na resposta do índice kappa, o modelo apresenta uma maior desvio nos resultados obtidos em relação ao esperado das variáveis que tem uma maior influência na zona em cocorrente, o que corrobora a necessidade de uma refinação dos parâmetros (eventualmente não apenas dos parâmetros cinéticos mas também de transferência de massa). O modelo parece ser capaz de prever o perfil das temperaturas com mais rigor do que o perfil das concentrações de alcali.

Finalmente, foram efetuadas simulações dinâmicas que permitiram ver a evolução previsível do sistema em resultado da introdução de perturbações em diversas condições operatórias. Foi possível observar o efeito do elevado tempo de residência do sistema, com as variáveis de saída a apresentar diferentes atrasos relativamente à introdução da perturbação na condição operatória afetada.

5.2 Trabalho futuro

Como trabalho futuro propõe-se um refinamento dos parâmetros cinéticos e, eventualmente, de transferência de massa/calor por forma a que a resposta do modelo seja concordante com a de um digestor real para uma alargada gama de condições operatórias, tentando aproximar a sensibilidade do modelo às condições operatórias à sensibilidade do digestor real a essas mesmas variáveis de entrada.

Para uma melhor descrição do sistema poderiam ser incluídos balanços de quantidade de movimento, que permitissem prever o grau de empacotamento do leite ao longo da coordenada axial do digestor, ou considerar a área do digestor variável. O modelo cinético também poderá ser alterado para um que ultrapasse algumas das maiores limitações do presente modelo.

Para melhorar o tempo de simulação o modelo poderia ser implementado em C++, o que daria a possibilidade de considerar um maior número de pontos na discretização espacial, pois o processo de execução torna-se francamente mais célere.

Bibliografia

- Abbo, A. J. e Sloan, S. W. A smooth hyperbolic approximation to the Mohr-Coulomb yield criterion. *Computers & Structures*, 54(3):427–441, 1995.
- Aguiar, H. C. I. e Filho, R. M. European symposium on computer aided process engineering-8 modeling and optimization of pulp and paper processes using neural networks. *Computers & Chemical Engineering*, 22:S981 – S984, 1998.
- Allison, B. J., Dumont, G. A., e Novak, L. H. Multi-input adaptive-predictive control of kamyrdigester chip level. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(1): 111–119, 1991.
- Allison, B. J., Dumont, G. A., Novak, L. H., e Cheetham, W. J. Adaptive-predictive control of kamyrdigester chip level. *AIChE Journal*, 36(7):1075–1086, 1990.
- Balakrishna, S. e Biegler, L. T. Constructive targeting approaches for the synthesis of chemical reactor networks. *Industrial & engineering chemistry research*, 31(1):300–312, 1992.
- Belanger, P. R., Rochon, L., Dumont, G. A., e Gendron, S. Self-tuning control of chip level in a kamyrdigester. *AIChE Journal*, 32(1):65–74, 1986.
- Bhartiya, S., Dufour, P., e Doyle, F. J. Fundamental thermal-hydraulic pulp digester model with grade transition. *AIChE Journal*, 49(2):411–425, 2003. ISSN 1547-5905. doi: 10.1002/aic.690490212. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690490212>.
- Carvalho, M. G. V. S. *Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus*. Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 1999.
- CELPA. Boletim estatístico. Boletim estatístico, Associação da Indústria Papeleira Portuguesa, Lisboa, Portugal, 2014.
- Christensen, C. F., T.; Albrigh e Williams, T. J. A mathematical model of the kraft pulping process. Relatório Técnico 129, Purdue University, West Lafayette, EUA, 1982.
- Correia, F. M., d'Angelo, J. V. H., Zemp, R. J., e Mingoti, S. A. Prediction of kappa number in *Eucalyptus* kraft pulp continuous digester using the box & jenkins methodology. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4(04):539, 2014.

- Dayal, B. S., MacGregor, J. F., Taylor, P. A., Kildaw, R., e Marcikic, S. Application of feedforward: neural networks and partial least squares regression for modelling kappa number in a continuous kamyrd digester: how multivariate data analysis might help pulping. *Pulp & Paper Canada*, 95(1):26–32, 1994.
- Edwards, L. e Norberg, S. E. Alkaline delignification kinetics. a general model applied to oxygen bleaching and kraft pulping. *Tappi Journal*, 56(11):108–111, 1973.
- Engström, J. e Hjort, L. Important parameters for elimination of inhomogeneity in kraft pulping. In *Proc. 5th Intl. Conf. On New Available Techniques, Stockholm*, pages 484–497, 1996.
- Fernandes, F. P., Costa, M. F. P., e Fernandes, E. M. G. P. *Multilocal Programming: A Derivative-Free Filter Multistart Algorithm*, pages 333–346. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-39637-3. doi: 10.1007/978-3-642-39637-3_27. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-39637-3_27.
- Fernandes, N. C. *Modelização de um Digestor Contínuo de Cozimento Kraft*. Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2007. URL <http://hdl.handle.net/10316/5867>.
- Ferreira, P. J. T. *Estudo de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira*. Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2000.
- Filho, R. M., Aguiar, H. C., e Polowski, N. V. Hybrid modelling development for a continuous industrial kraft pulping digester. In *European Symposium on Computer Aided Process Engineering, ESCAPE 15.*, 2005.
- Funkquist, J. On modeling and control of a continuous pulp digester. Relatório técnico trita-reg 9301, Kungl Tekniska Högskolan (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia, 1993.
- Funkquist, J. Dynamic modeling of a continuous digester - a simulation study. Relatório técnico ir-s3-reg-9405, Kungl Tekniska Högskolan (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia, 1994.
- Goffe, W. L. Simann: A global optimization algorithm using simulated annealing. *Studies in Nonlinear Dynamics & Econometrics*, 1(3):1–9, 1996. doi: doi:10.2202/1558-3708.1020.
- Gullichsen, J. e Fogelholm, C.-J. *Chemical Pulping*, volume 6 A of *Papermaking Science and Technology*. Fapet Oy, 2000.
- Gullichsen, J., Kolehmainen, H., e Sundqvist, H. On the nonuniformity of the kraft cook. *Paperi ja puu*, 74(6):486–490, 1992.

- Gustafson, R. R. The role of diffusion during initial delignification of alkaline pulping. *Tappi journal*, 71(4):145–147, 1988.
- Gustafson, R. R., Sleicher, C. A., McKean, W. T., e Finlayson, B. A. Theoretical model of the kraft pulping process. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22(1):87–96, 1983. doi: 10.1021/i200020a016.
- Hatton, J. Development of yield prediction equations in kraft pulping. *Tappi Journal*, 56(7):97–111, 1973.
- Hatton, J. Effect of chip size on the kraft pulping of canadian hardwoods. *Transactions*, 79(6):49–75, 1978a.
- Hatton, J. Kraft pulping efficiency - the ratio of screened-pulp yield to effective alkali consumed. *Tappi Journal*, 61(6):51–54, 1978b.
- Härkönen, E. J. A mathematical model for two-phase flow in a continuous digester. *Tappi Journal*, 70(12):122–126, 1987.
- Jacobson, S. A. e Loi Nguyen, K. Modelling the effect of fibre properties and operating conditions on diffusion washing of different eucalypt kraft fibres. *Appita journal*, 51(3): 213–218, 1998.
- Jansson, J., Grobler, F., Avelin, A., e Dahlquist, E. On-line simulation of continuous pulp digester. *Cellulose (kg/m³)*, 300(160):160, 2009.
- Johnsson, L. Mathematical models of the kraft cooking process. Relatório Técnico 11, Chalmers University of Technology, Gotemburgo, Suécia., 1970.
- Kayihan, F., Gelormino, M., Hanczyc, E., Doyle III, F., e Arkun, Y. A kamyr continuous digester model for identification and controller design. In *Proc. IFAC World Congress*, pages 37–42, 1996.
- Kerr, A. J. The kinetics of kraft pulping - progress in the development of a mathematical model. *Appita Journal*, 24(3):180–188, 1970.
- Kleinert, T. N. Mechanisms of alkaline delignification - i. the overall reaction pattern. *Tappi Journal*, 49(2):53–57, 1966.
- Kocurek, M. J., Grace, T. M., e Malcolm, E. W. *Alkaline pulping*, volume 5 of *Pulp and Paper Manufacture*. TAPPI, 3^a edition, 1989.
- Li, J., Phoenix, A., e Macleod, J. Diffusion of lignin macromolecules within the fibre walls of kraft pulp. part i: Determination of the diffusion coefficient under alkaline conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(1):16–22, 1997.

- Matzopoulos, M. Dynamic process modeling: Combining models and experimental data to solve industrial problems. *Dynamic Process Modeling*, page 3, 2013.
- McKibbins, S. W. Application of diffusion theory to the washing of kraft cooked wood chips. *Tappi J*, 43(10):801–805, 1960.
- Michelsen, F. *A Dynamic Mechanistic Model and Model-Based Analysis of a Continuous Kamyra Digester*. Tese de doutoramento, Norges Tekniske Hogskole (Instituto Norueguês de Tecnologia), Trondheim, Noruega, 1995.
- Mirams, S. e Nguyen, K. L. Kinetics of kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. In *AIChE symposium series*, volume 92, pages 1–9. American Institute of Chemical Engineers, 1996.
- Musavi, M., Domnisoru, C., Smith, G., Coughlin, D., e Gould, A. A neuro-fuzzy system for prediction of pulp digester k-number. In *International Joint Conference on Neural Networks, IJCNN'99*, volume 6, pages 4253–4258. IEEE, 1999.
- Nieminen, K., Kuitunen, S., Paananen, M., e Sixta, H. Novel insight into lignin degradation during kraft cooking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(7): 2614–2624, 2014.
- Nóbrega, A. e Castro, J. A. A. M. Modelo cinético - cozimento do *Eucalyptus globulus*. Relatório interno, RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, Eixo, Portugal, 1997.
- Olm, L. e Tistad, G. Kinetics of the initial stage of kraft pulping. *Svensk Papperstidning*, 82(15):458–464, 1979.
- Pougatch, K., Salcudean, M., e Gartshore, I. A numerical model of the reacting multiphase flow in a pulp digester. *Applied Mathematical Modelling*, 30(2):209 – 230, 2006. ISSN 0307-904X. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2005.03.016>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0307904X05000661>.
- Pu, Q. *Theoretical and Experimental Studies of the RDH (Rapid Displacement Heating) Pulping Process*. Tese de doutoramento, University of Washington, Washington, EUA, 1991.
- Santos, R. B., Jameel, H., Chang, H.-m., e Hart, P. W. Kinetics of hardwood carbohydrate degradation during kraft pulp cooking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(38):12192–12198, 2012.
- Seiça, J. C., Romanenko, A., Fernandes, F. P., Santos, L. O., e Fernandes, N. C. P. Parameter estimation of a pulp digester model with derivative-free optimization strategies. Aceite para publicação em *AIP Conference Proceedings*, 2016.

- Simão, J. P., Carvalho, M. G. V., e Baptista, C. M. Heterogeneous studies in pulping of wood: Modelling mass transfer of dissolved lignin. *Chemical engineering journal*, 170 (1):264–269, 2011.
- Simão, J. P., Egas, A. P., Carvalho, M. G., Baptista, C. M., e Castro, J. A. A. Heterogeneous studies in pulping of wood: Modelling mass transfer of alkali. *Chemical Engineering Journal*, 139(3):615–621, 2008.
- Sixta, H. e Rutkowska, E. Modeling of *Eucalyptus globulus* kraft pulping. *Lenzing AG Process Innovation*, pages 1–7, 2006.
- Sjödäl, R. G. *Some Aspects on the Effects of Dissolved Wood Components in Kraft Pulping*. Tese de doutoramento, Kungl Tekniska Högskolan (Instituto Real de Tecnologia), Estocolmo, Suécia, 2006.
- Sjöström, E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Academic Press, 2^a edition, 1993.
- Smith, C. C. e Williams, T. J. Mathematical modeling, simulation and control of the operation of a kamyr digester for kraft process. Relatório Técnico 64, Purdue University, West Lafayette, EUA, 1974.
- Stone, J. E. The effective capillary cross sectional area of wood as a function of ph. *Tappi Journal*, 40(7):539, 1957.
- Szabó, L., Soria, A., Forsström, J., Keränen, J., e Hytönen, E. A world model of the pulp and paper industry: Demand, energy consumption and emission scenarios to 2030. *Environmental Science & Policy*, 12(3):257 – 269, 2009.
- Talton Jr, J. H. e Cornell, R. H. Diffusion of sodium hydroxide in wood at high ph as a function of temperature and the extent of pulping. *Tappi journal*, 70(3):115–118, 1987.
- Tyler, D. e Edwards, L. Predicting rejects from kraft cooking of overthick chips—a model incorporating caustic diffusion with delignification kinetics. *Svensk Papperstidning*, 85 (18):R180–R184, 1982.
- Vroom, K. E. The h factor: a means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. *Pulp & Paper Canada*, 58(3):228–231, 1957.
- Wilder, H. e Daleski. Delignification rate studies: Part ii of a series on kraft pulping kinetics. *Tappi Journal*, 48(5):293–297, 1965.
- Wisniewski, P. A. e Doyle, F. J. Model-based predictive control studies for a continuous pulp digester. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 9(3):435–444, May 2001. ISSN 1063-6536. doi: 10.1109/87.918897.

- Wisnewski, P. A. e Doyle, F. J. European symposium on computer aided process engineering - 6 a reduced model approach to estimation and control of a kamyr digester. *Computers & Chemical Engineering*, 20:S1053 – S1058, 1996. ISSN 0098-1354. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354\(96\)00183-4](http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354(96)00183-4). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0098135496001834>.
- Wisnewski, P. A. e Doyle, F. J. Adchem '97 ifac symposium: Advanced control of chemical processes control structure selection and model predictive control of the weyerhaeuser digester problem. *Journal of Process Control*, 8(5):487 – 495, 1998. ISSN 0959-1524. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0959-1524\(98\)00014-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0959-1524(98)00014-6). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959152498000146>.
- Wisnewski, P. A., Doyle, F. J., e Kayihan, F. Fundamental continuous-pulp-digester model for simulation and control. *AIChE Journal*, 43(12):3175–3192, 1997. ISSN 1547-5905. doi: 10.1002/aic.690431206. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690431206>.

Anexos

A. Ficheiro de resultados — estado estacionário

topo

1. Carga alcalina total: 21.5 %AA NaOH
2. Velocidade de rotação do medidor: 15.5 rpm
3. Relação líquido-madeira: 2.46 l/kg
4. Caudal de líquido condensado nas aparas: 13653.6 kg/h
5. Taxa de impregnação : 64.0 %
6. Caudal de licor branco: 14.2 l/s
7. Caudal de líquido livre: 21.0 l/s

C5

1. AE: 18.1 gNaOH/l
2. Temperatura de circulação:
 Corrente de saída do digestor: 146.8 C
 Corrente de entrada no digestor: 153.0 C
3. Hidrogenossulfureto: 10.4 gNaOH/l
4. Calor introduzido: 5655.9 kW
5. Caudal de licor branco: 4.7 l/s
6. Caudal de circulação: 177.0 l/s
7. Caudal de líquido livre após o crivo: 24.3 l/s

C6

1. AE: 14.4 gNaOH/l

2. Temperatura de circulação:

Corrente de saída do digestor: 161.5 C

Corrente de entrada no digestor: 165.0 C

3. Hidrogenossulfureto: 11.3 gNaOH/l

4. Calor introduzido: 3981.4 kW

5. Caudal de licor branco: 4.9 l/s

6. Caudal de circulação: 177.0 l/s

7. Caudal de líquido livre após o crivo: 27.5 l/s

EXT

1. AE: 1.7 gNaOH/l

2. Temperatura de saída do digestor: 158.9 C

3. Hidrogenossulfureto: 8.7 gNaOH/l

ITC

1. AE: 12.2 gNaOH/l

2. Temperatura de circulação:

Corrente de saída do digestor: 136.5 C

Corrente de entrada no digestor: 155.0 C

3. Hidrogenossulfureto: 3.2 gNaOH/l

4. Calor introduzido: 1177.4 kW

5. Caudal de licor branco: 0.5 l/s

6. Caudal de circulação: 14.0 l/s

7. Caudal de líquido livre após o crivo: 46.9 l/s

C8

1. AE: 6.9 gNaOH/l

2. Temperatura de circulação:

Corrente de saída do digestor: 106.9 C

Corrente de entrada no digestor: 140.0 C

3. Hidrogenossulfureto: 1.5 gNaOH/l

4. Calor introduzido: 3496.2 kW
5. Caudal de licor branco: 2.9 l/s
6. Caudal de circulação: 24.0 l/s
7. Caudal de líquido livre após o crivo: 44.1 l/s

base

1. Temperatura da pasta: 82.3 C
2. Consistência da pasta: 14.1 %
3. Caudal de líquido na pasta à saída: 55.8 l/s
4. Percentagem de líquido injetado que sobe no digestor: 59.9 %
5. Fator de diluição: 1.8 m³/tAD
6. Rendimento: 53.6 %
7. Produção: 36.6 tAD/h
8. Índice de kappa: 15.1
9. Tempo de residência: 5.7 h

B. Caudais extraídos e injetados

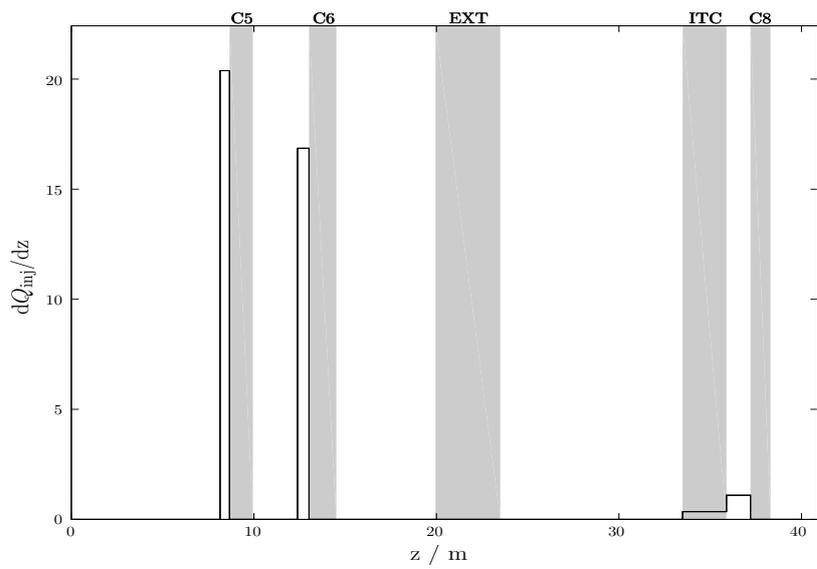


Figura B.1: Derivada do Q_{inj} ao longo da coordenada axial do digestor.

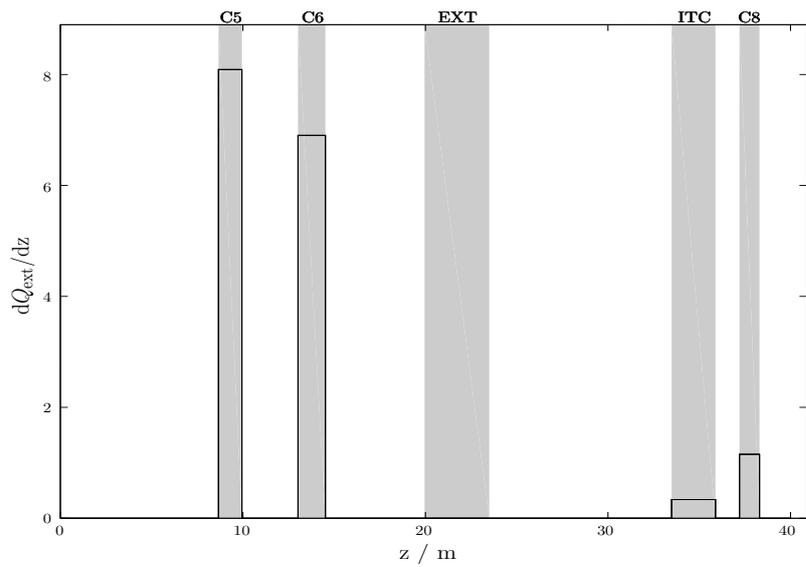


Figura B.2: Derivada do Q_{ext} ao longo da coordenada axial do digestor.

C. Resultados análise de sensibilidade

	F. diluição		
	Inferior	Base	Superior
Temperatura ext. EXT	161.5	158.9	156.4
Temperatura ext. ITC	141.2	136.5	132.5
Temperatura ext. C8	113.8	106.9	102.1
Concentração ext. EXT	1.4	1.7	2.1
Concentração ext. ITC	13.5	12.2	11.2
Concentração ext. C8	9.0	6.9	5.6
kappa	12.6	15.1	17.1

	Razão líquido-madeira		
	Inferior	Base	Superior
Temperatura ext. C5	147.2	146.8	146.1
Temperatura ext. C6	161.8	161.5	161.0
Temperatura ext. EXT	157.2	158.9	161.1
Temperatura ext. ITC	133.9	136.5	140.9
Temperatura ext. C8	103.7	106.9	113.2
Concentração ext. C5	18.4	18.1	17.5
Concentração ext. C6	14.3	14.4	14.4
Concentração ext. EXT	1.8	1.7	1.6
Concentração ext. ITC	11.7	12.2	13.0
Concentração ext. C8	6.0	6.9	8.6
kappa	16.2	15.1	13.3

		Temperatura injetada C5 e C6		
		Inferior	Base	Superior
Temperatura	ext. C5	145.2	146.8	148.4
Temperatura	ext. C6	159.6	161.5	163.5
Temperatura	ext. EXT	157.3	158.9	160.2
Temperatura	ext. ITC	136.2	136.5	136.5
Temperatura	ext. C8	106.4	106.9	107.0
Concentração	ext. C5	18.2	18.1	18.0
Concentração	ext. C6	15.1	14.4	13.7
Concentração	ext. EXT	1.8	1.7	1.9
Concentração	ext. ITC	10.8	12.2	13.8
Concentração	ext. C8	6.2	6.9	7.5
kappa		18.4	15.1	12.5

		Temperatura injetada ITC		
		Inferior	Base	Superior
Temperatura	ext. EXT	157.9	158.9	159.4
Temperatura	ext. ITC	133.0	136.5	138.2
Temperatura	ext. C8	105.6	106.9	107.5
Concentração	ext. EXT	1.9	1.7	1.6
Concentração	ext. ITC	12.3	12.2	12.1
Concentração	ext. C8	6.8	6.9	6.9
kappa		16.2	15.1	14.6

		Temperatura injetada C8		
		Inferior	Base	Superior
Temperatura	ext. EXT	156.3	158.9	159.7
Temperatura	ext. ITC	128.0	136.5	139.3
Temperatura	ext. C8	101.2	106.9	108.8
Concentração	ext. EXT	2.2	1.7	1.6
Concentração	ext. ITC	13.0	12.2	12.0

Concentração ext. C8		6.9		6.9		6.9	
kappa		17.7		15.1		14.2	

Caudal injetado em C5 e C6

		Inferior		Base		Superior	
Temperatura ext. C5		146.2		146.8		147.3	
Temperatura ext. C6		161.0		161.5		161.9	
Temperatura ext. EXT		158.5		158.9		159.2	
Concentração ext. C5		18.2		18.1		18.0	
Concentração ext. C6		14.6		14.4		14.2	
Concentração ext. EXT		1.7		1.7		1.7	
Concentração ext. ITC		11.7		12.2		12.6	
Concentração ext. C8		6.7		6.9		7.0	
kappa		15.9		15.1		14.5	

Caudal injetado em ITC

		Inferior		Base		Superior	
Temperatura ext. EXT		158.3		158.9		160.0	
Temperatura ext. ITC		134.4		136.5		140.2	
Temperatura ext. C8		106.1		106.9		108.2	
Concentração ext. EXT		1.8		1.7		1.5	
Concentração ext. ITC		12.3		12.2		12.1	
kappa		15.8		15.1		13.9	

Caudal injetado em C8

		Inferior		Base		Superior	
Temperatura ext. EXT		156.5		158.9		161.0	
Temperatura ext. ITC		128.7		136.5		144.0	
Temperatura ext. C8		100.7		106.9		115.1	
Concentração ext. EXT		2.2		1.7		1.4	
Concentração ext. ITC		12.9		12.2		11.4	

Concentração ext. C8		6.5		6.9		7.5	
kappa		17.5		15.1		12.8	