

ENPROMER'99

II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL
30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA POLPAÇÃO KRAFT- ANTRAQUINONA – MODELO CINÉTICO

Ivan C. Georg, Hans J. Kleine¹, Leonel T. Pinto²

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Universidade Federal de Santa Catarina
88040-900 Florianópolis, SC - Brasil

Palavras-chave: Polpação kraft-antraquinona, mecanismos de reação, algoritmo genérico, carboidratos

Resumo: Este trabalho apresenta dois mecanismos de reação para a remoção de lignina, celulose, glucomana e xilana durante o processo de polpação kraft-antraquina. Os modelos matemáticos correspondentes a ambos os mecanismos são comparados com resultados experimentais obtidos em planta piloto, com várias distribuições de temperatura. Os parâmetros são estimados por algoritmo genético, com um nível de confiança de 95%. Os resultados mostram que o mecanismo de reação simplificado proposto apresenta boa aproximação com os dados experimentais.

1. Introdução:

A Polpação Kraft é um processo de remoção de lignina da madeira, pelo uso de álcali e sulfito. O processo ocorre a altas temperaturas e usa antraquinona, em muitos casos, para acelerar as reações que envolvem a lignina e para proteger os carboidratos das reações de peeling. Dada a importância deste processo para a indústria de papel e celulose, ele tem sido objeto de inúmeros trabalhos científicos. Apesar disto, a natureza complexa da madeira torna difícil a proposição de modelos matemáticos que possibilitem uma boa previsão das características do produto final.

O presente trabalho é focado sobre a cinética da polpação. Nos últimos anos tem sido publicados vários artigos de revisão sobre o assunto, usualmente descrevem modelos cinéticos semi-empíricos, Gierer (1980), Kokurek et al. (1983), Higuchi (1986) e Park e Pinto (1990). Por outro lado, Burazin e MacDonough (1988), apresentaram um modelo cinético baseado em uma abordagem mecanicista. Eles consideram que as reações entre os carboidratos e a lignina envolvem um mecanismo complexo, com vários passos de reações em série e em paralelo. Três agentes de polpação foram considerados, NaOH, NaSH e antraquinona. O objetivo do presente trabalho é desenvolver um modelo cinético baseado no modelo proposto por Burazin and MacDonough (1988), simplificar o mecanismo e obter os parâmetros cinéticos por estimativa a partir de dados experimentais, com o uso de algoritmo genético (GA).

2. Modelo cinético

O mecanismo de reação no processo kraft comumente encontrado na literatura (Burazin e MacDonough, 1988), é apresentado nas figuras (1) e

(2). Na figura (1) são apresentadas as reações de degradação da lignina, distribuídas em três etapas em série. Considera-se que a lignina total, C_T^1 , está presente em duas formas, lignina nativa, C_N^1 , e lignina residual, C_R^1 . Na primeira etapa, denominada deslignificação bulk, a lignina é convertida da forma nativa para a forma dissolvida, C_D^1 . Na segunda etapa, reações de condensação (cross-linking), ocorre a conversão para lignina residual, forma menos reativa que a nativa, e finalmente, na terceira etapa, ela é convertida em dissolvida inerte, C_{Di}^1 . As equações cinéticas que descrevem este mecanismo são apresentadas a seguir. Nelas, todos os coeficientes estequiométricos são considerados iguais à unidade.

$$C_T^1 = C_N^1 + C_R^1 \quad (1)$$

$$\frac{dC_N^1}{dt} = -k_B C_N^1 \quad (2)$$

$$\frac{dC_R^1}{dt} = k_C C_D^1 - k_R C_R^1 \quad (3)$$

$$\frac{dC_D^1}{dt} = k_B C_N^1 - k_C C_D^1 \quad (4)$$

A dependência dos parâmetros k_B , k_C e k_R com relação ao NaOH, NaSH e Antraquinona, estão indicadas nas equações 5 a 7.

¹ Igaras Papel e Embalagens, Av. Olinkraft 6602 cx 31 e 32 cep. 88540-000- Otacílio Costa – S. C. Brasil

² Autor para correspondência, leonel@eng.ufsc.br.

$$k_B = C_{NaOH} \cdot k_1^1 + C_{NaOH}^{1/2} \cdot C_{NaSH}^{1/2} \cdot k_2^1 + C_{NaOH}^{1/2} \cdot C_{AQ}^{1/2} \cdot k_3^1 \quad (5)$$

$$k_C = k_4^1 \quad (6)$$

$$k_R = C_{NaOH} \cdot k_5^1 \quad (7)$$

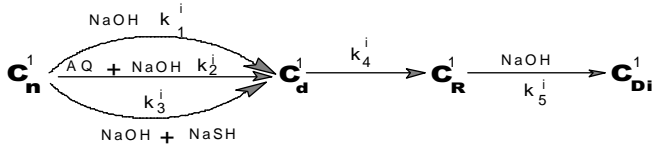


FIGURA 1. Mecanismo de reação para a lignina.

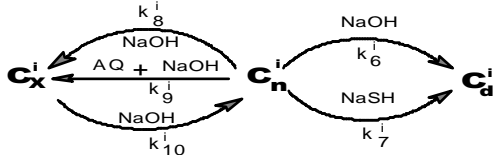


FIGURA 2. Mecanismo de reação para os carboidratos.

O mecanismo de reação para as três frações de carboidratos (celulose, glucomana e xilana), conforme mostrado na figura (2), possui uma etapa dependente das concentrações de NaOH e NaSH, chamada Reação de Peeling, PL, onde os carboidratos nativos, C_N , são convertidos em dissolvidos, C_D . Na outra etapa, dependente unicamente da concentração de NaOH, a Reação de Stopping, ST, converte os carboidratos nativos em oxidados, C_X , enquanto a Reação de Cleavage, CL, realiza a conversão oposta.

$$C_T^i = C_N^i + C_X^i \quad (8)$$

$$\frac{dC_N^i}{dt} = k_{CL}^i C_X^i - (k_{PL}^i + k_{ST}^i) C_N^i \quad (9)$$

$$\frac{dC_X^i}{dt} = k_{ST}^i C_N^i - k_{CL}^i C_X^i \quad (10)$$

onde:

$$k_{PL}^i = C_{NaOH} \cdot k_6^i + C_{NaSH}^{1/2} \cdot k_7^i \quad (11)$$

$$k_{ST}^i = C_{NaOH} \cdot k_8^i + C_{NaOH} \cdot C_{AQ}^{1/2} \cdot k_9^i \quad (12)$$

$$k_{CL}^i = C_{NaOH} \cdot k_{10}^i \quad (13)$$

onde $i = 2$ (celulose), 3 (glucomana) ou 4 (xilana). As constantes cinéticas das reações são dadas pela equação de Arrhenius,

$$k_j^i = T^{1/2} \cdot \exp(K_j^i - E_j^i \cdot T^*) \quad (14)$$

Onde

$$T^* = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{433} \right) \quad (15)$$

As equações cinéticas para NaOH, NaSH e Antraquinona são as seguintes:

$$\frac{dC_{NaOH}}{dt} = -k_B C_N^1 + k_R C_R^1 - k_{ST}^i C_N^i + \sum_{i=1}^3 k_{CL}^i C_X^i - k_6^i C_{NaSH}^i C_N^1 \quad (16)$$

$$\frac{dC_{NaSH}}{dt} = -(k_2 C_{NaOH}^{1/2} C_{NaSH}^{1/2} C_N^1 - \sum_{i=1}^3 k_7^i C_{NaSH}^{1/2} C_N^i) \quad (17)$$

$$\frac{dC_{AQ}}{dt} = -(k_3 \cdot C_{AQ}^{1/2} \cdot C_N^1 - \sum_{i=1}^3 k_9^i \cdot C_{AQ}^{1/2} \cdot C_N^i) \quad (18)$$

O modelo matemático completo, equações 1-18, possui 40 parâmetros a serem estimados, K_j^i e E_j^i , para $j=1-10$, e $i =$ Lignina (1), Celulose (2), Glucomana (3) e Xilana (4).

3. Análise de Sensibilidade

Com o objetivo de reduzir o número de parâmetros a serem estimados, foi realizada uma análise de sensibilidade, cujos resultados são exemplificados nas figuras 3 - 9. Para ilustração das conclusões que esta análise permite, pode-se observar, a partir das figuras 5-9, a pouca sensibilidade do resíduo aos parâmetros K_7 e E_7 , para celulose, glucomana e xilana.

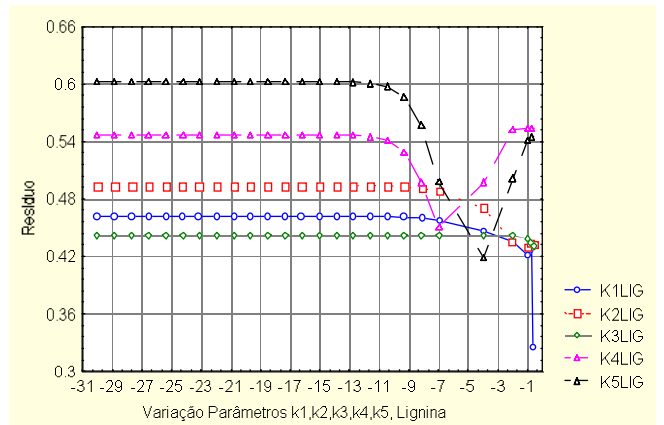


FIGURA 3. Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros $K_j^1, j=1 \dots 5$ (lignina).

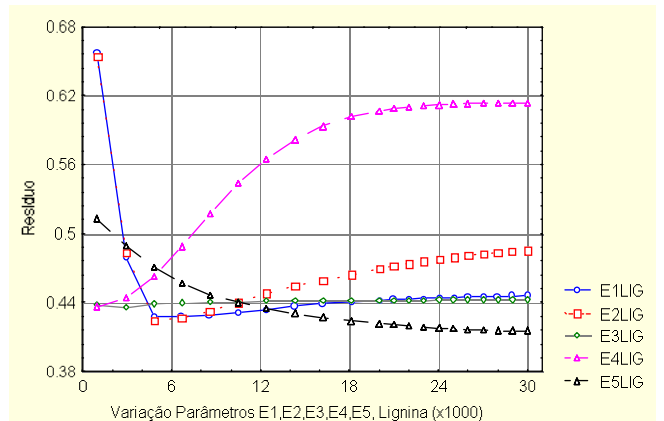


FIGURA 4. Sensibilidade do resíduo diante a variação dos parâmetros $E_j^1, j=1 \dots 5$ (lignina).

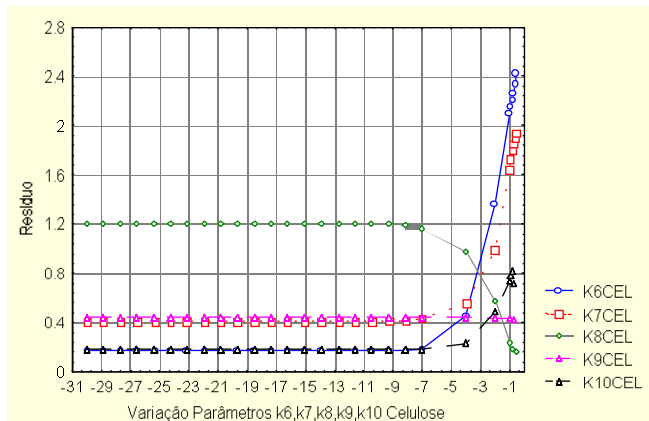


FIGURA 5. Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros K_j^2 , $j = 6 \dots 10$ (celulose).

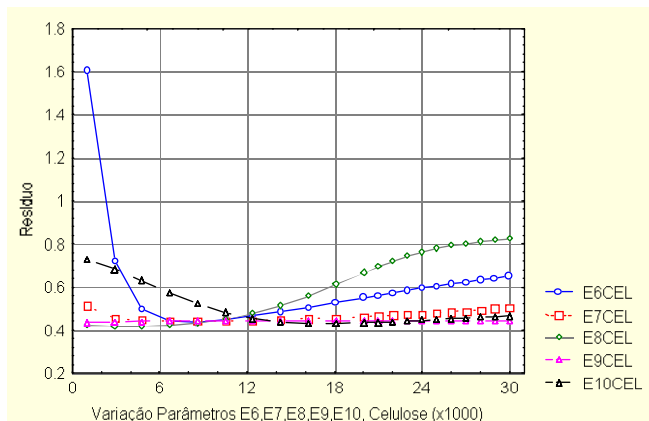


FIGURA 6. Sensibilidade do resíduo diante a variação dos parâmetros E_j^2 , $j = 6 \dots 10$ (celulose).

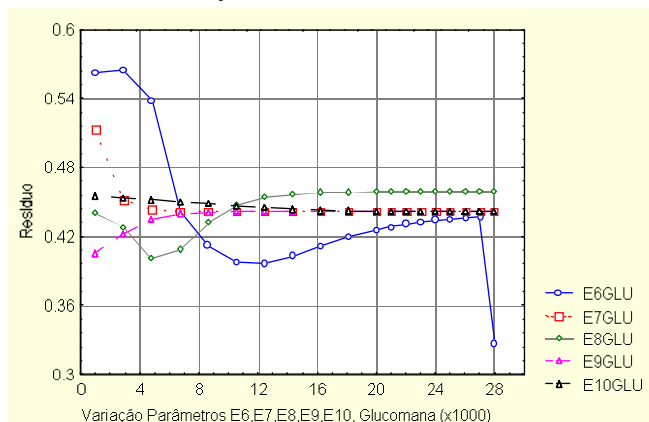


FIGURA 7. Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros E_j^3 , $j = 6 \dots 10$ (glucosana).

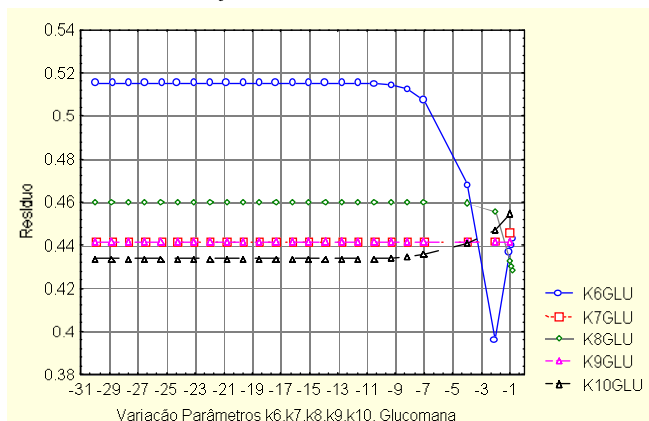


FIGURA 8. Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros K_j^3 , $j = 6 \dots 10$ (glucosana).

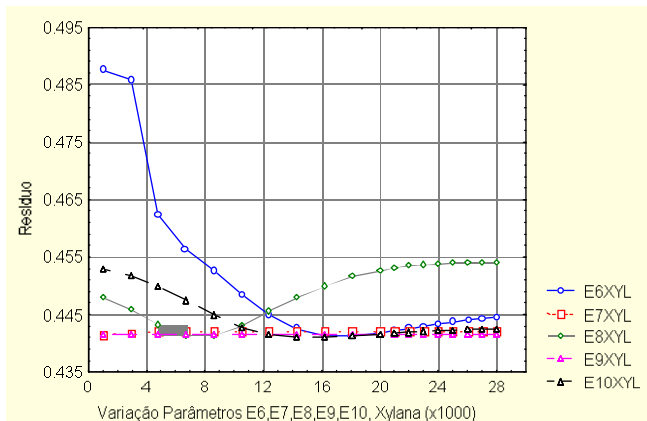


FIGURA 9. Sensibilidade do resíduo diante da variação dos parâmetros E_j^4 , $j = 6 \dots 10$ (Xilana).

4. Modelo cinético com mecanismo simplificado

A partir dos resultados da análise de sensibilidade foi proposto um mecanismo simplificado para as reações dos carboidratos, figura 7, de modo a diminuir o número de parâmetros a serem estimados para 28, Georg (2000).

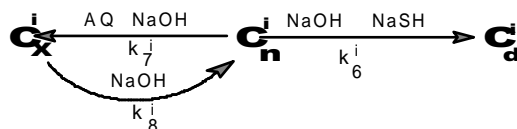


FIGURA 10. Mecanismo de reação modificado para os carboidratos.

De acordo com o mecanismo proposto, as equações 11-13 tomam a forma seguinte:

$$k_{PL}^i = C_{NaOH} \cdot C_{NaSH}^{1/2} \cdot k_6^i \quad (11a)$$

$$k_{ST}^i = C_{NaOH} \cdot C_{AQ}^{1/2} \cdot k_7^i \quad (12a)$$

$$k_{CL}^i = C_{NaOH} \cdot k_8^i \quad (13a)$$

5. Estimativa dos parâmetros cinéticos:

O método usado para a estimativa de parâmetros foi o Algoritmo Genético, AG, conforme proposto por Goldberg (1989). Este método já está bem estabelecido e tem a qualidade de minimizar a possibilidade de obtenção de mínimos locais. O critério fundamental para a função objetivo, $S(\beta)$, foi o dos Mínimos Quadrados, conforme mostrado na equação seguinte:

$$S(\beta) = \sum_{k=1}^n \left[Y(t_k, \beta) - \hat{Y}(t_k) \right]^2 \quad (19)$$

onde

n é o número de conjuntos de valores experimentais;

$\hat{Y}(t_k)$ é o vetor de dados experimentais para as concentrações, tomadas em tempos k ,

$$\hat{Y}(t_k) = [C_N^i, C_D^i, C_R^i, C_X^i]^T \quad (20)$$

$Y(t_k, \beta)$ é o vetor dos dados calculados, e β o vetor dos parâmetros,

$$\beta = [K_j^i, E_j^i]^T \quad (21)$$

Neste trabalho os parâmetros AG foram, crossover 0.95, elitismo 10% da população, probabilidade de mutação 0.001, comprimento de bit 10. Estes valores foram sugeridos por Goldberg (1989). Em todas as estimações os parâmetros foram mantidos constantes, de modo a fornecer os melhores resultados para minimizar a função objetivo. Para solucionar o sistema de equações diferenciais originárias foi utilizado um Runge-Kutta de quarta ordem, com passo variável.

6. Procedimento experimental

Cavacos de *pinus taedae* foram cozidos em um digestor rotativo com 20 litros. A temperatura interna do digestor foi monitorada continuamente durante o cozimento. Foram realizadas corridas experimentais com diversas temperaturas máximas (25,100,130,150 and 170 °C) e taxas de aquecimento (2 – 3,85 °C/min). Para os reagentes usou-se, para a concentração inicial de Álcali ativo (18,5 – 14 NaOH), sulfidez (20,18%), concentração de antraquinona (0,033% on o.d. wood), e a razão liquor/madeira, de 4:1. A caracterização da madeira usada e os dados experimentais obtidos são apresentados na tabela 1.

A espessura dos cavacos foi aproximadamente 3 mm, de modo a não afetar os resultados com respeito à difusão interna.

A polpa obtida foi tratada com ácido forte, hidrolizando e solubilizando os carboidratos. O resíduo insolúvel é lignina e pode ser medido por gravimetria Effland (1977), Cao et al. (1977), e Tappi T222 om88 (1977). Para a determinação dos carboidratos foi usado o método descrito por Cao et al. (1977), com resultados mais efetivos e facilmente obtidos do que o método clássico Tappi T249 cm-85 (1977). Os procedimentos de análise e os dados experimentais completos são descritos em detalhes por Georg (2000).

7. Resultados e discussões

Todos os parâmetros estimados são significativos com 95% de confiança. De um modo geral, para o mecanismo padrão, os valores numéricos para os parâmetros são semelhantes aos obtidos por Burazin e McDonough (1988). As relações entre os parâmetros esperados e preditos para o modelo matemático originado do mecanismo padrão são exemplificadas nas figuras 11-12, para os casos da lignina e da xilana. As figuras 13-14 mostram as mesmas relações para o modelo matemático associado à simplificação de mecanismo de reação proposta neste trabalho. Os valores numéricos obtidos para os parâmetros, em ambos os casos, são mostrados nas tabelas 2-4.

TABELA 1. Dados Experimentais para Lignina (L), Carboidratos (C), Gluxomana (G) e Xilana (X)

A1	A2	A3	NaOH moles/l	NaSH moles/l	L %	C %	G %	X %
-	-	-	-	-	29,71	39,04	13,89	10,75
-	-	-	-	-	28,28	43,13	18,12	11,7
-	-	-	-	-	31,71	37,55	13,06	10,10
-	-	-	-	-	31,14	31,85	10,84	8,31
75	100	35	0,9229	0,1197	30	39,66	6,71	10,63
75	100	35	0,9229	0,1197	30	35,44	4,27	5,81
75	100	35	0,9229	0,1197	30,12	37,69	5,71	9,37
75	100	35	0,9229	0,1197	30,12	33,22	2,02	3,27
35	100	35	0,9229	0,1197	29,71	40,10	7,61	11,29
89	130	49	0,9229	0,1197	26	30,25	4,31	14,93
89	130	49	0,9229	0,1197	26	34,65	5,37	11,92
89	130	49	0,9229	0,1197	26	26,29	2,31	4,16
89	130	49	0,9229	0,1197	26	26,40	2,44	4,60
34	130	34	0,9229	0,1197	31,14	44,60	8,26	14,57
34	130	34	0,9229	0,1197	29,71	47,16	5,67	14,86
82	150	62	0,9229	0,1197	21,43	15,91	6,12	10,02
82	150	62	0,9229	0,1197	21,43	17,05	7,47	10,60
92	150	72	0,9229	0,1197	21,43	16,54	1,20	3,15
92	150	72	0,9229	0,1197	20,57	16,6	3,43	8,41
42	150	42	0,9229	0,1197	26,85	20,75	2,03	4,24
42	150	42	0,9229	0,1197	30,57	31,52	4,70	5,88
60	150	56	0,9229	0,1197	26,57	41,74	3,53	7,72
60	150	56	0,9229	0,1197	25,71	44,44	4,98	7,35
85	170	80	0,9229	0,1197	9,71	42,08	1,68	8,03
86	170	81	0,9229	0,1197	12,00	45,52	2,01	5,68
88	170	88	0,9229	0,1197	14,85	39,63	3,68	5,52
83	170	83	0,9229	0,1197	17,71	35,34	2,94	4,05
60	170	60	0,9229	0,1197	15,43	17,22	0,85	2,14
66	170	66	0,9229	0,1197	17,43	26,17	2,01	5,27
58	150	58	0,6984	0,0830	30,01	39,91	5,27	11,32
58	150	58	0,6984	0,0830	30,21	38,88	3,57	10,37
62	170	62	0,6984	0,0830	19,71	35,64	2,01	5,41
62	170	62	0,6984	0,0830	22,86	36,72	2,36	5,63
48	150	48	0,6984	0,0830	26,57	43,40	5,93	9,15
48	150	48	0,6984	0,0830	27,14	43,40	5,93	9,15
62	170	62	0,6984	0,0830	22,28	43,69	3,06	9,71
62	170	62	0,6984	0,0830	23,14	42,77	3,36	11,34

A1 – tempo, min

A2 – temperatura de patamar, °C

A3 – tempo para patamar, min

TABELA 2. Parâmetros para lignina

Parâmetro	Valores estimados	
	Mecanismo padrão	Mecanismo simplificado
k1	-4,137	-4,677
E1	16852,394	17272,730
k2	-2,745	-2,785
E2	11433,151	11551,320
k3	-3,994	-3,905
E3	14367,327	14711,630
k4	-5,510	-5,520
E4	3654,770	2284,460
k5	-4,766	-4,218
E5	8704,788	8630,000

O parâmetro E4 na tabela 2 (lignina) e E7 na tabela 3 (xilana) são os parâmetros que Burazin e McDonough (1988) mantiveram num valor constante de 2500. Observe-se que os parâmetros estimados pelo GA, para o caso do mecanismo simplificado, são da mesma ordem de grandeza.

TABELA 3. Parâmetros estimados para os carboidratos, mecanismo de reação padrão

Parâmetro	Valores estimados		
	celulose	glucomana	xilana
K6	-8,761	-7,599	-7,012
E6	6869,777	7792,981	17034,650
K7	-5,566	-5,505	-5,063
E7	8983,384	13125,341	2561,749
K8	-3,987	-3,988	-3,892
E8	7304,766	3214,838	6761,160
K9	-3,401	-2,948	-2,026
E9	17141,310	9018,682	16780,170
K1	-9,182	-2,703	-3,034
E1	22960,250	11670,467	12331,920

TABELA 4. Parâmetros estimados para os carboidratos, mecanismo de reação simplificado

Parâmetro	Valores estimados		
	celulose	glucomana	xilana
K6	-8,478	-7,614	-7,374
E6	5439,880	10855,330	15747,800
K7	-	-	-
E7	-	-	-
K8	-6,67550	-1,389	-3,964
E8	8046,920	5719,260	7658,850
K9	-	-	-
E9	-	-	-
K10	-2,602	-10,621	-4,894
E10	21671,550	19755,620	17849,460

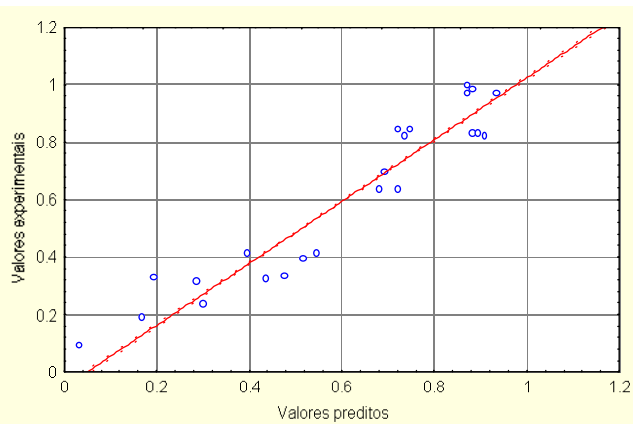


FIGURA 11. Valores observados versus valores preditos para a lignina, normalizados pelo conteúdo de lignina na madeira.

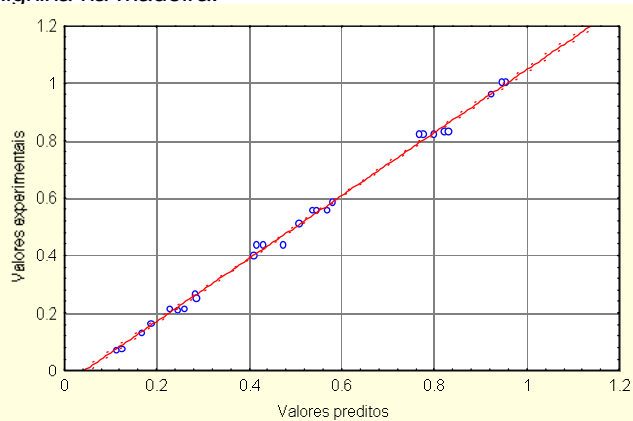


FIGURA 12. Valores observados versus valores preditos para a xilana, normalizados pelo seu conteúdo na madeira.

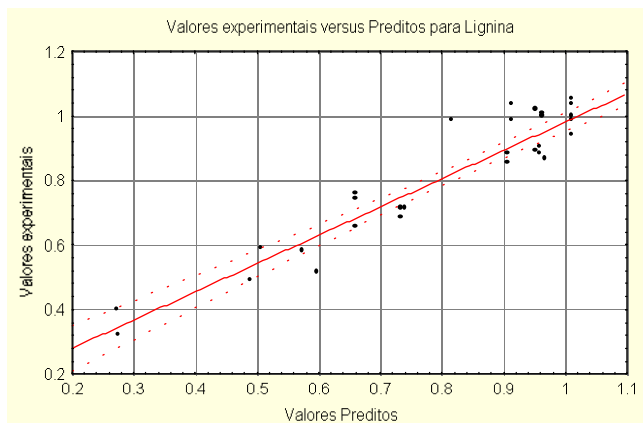


FIGURA 13. Valores observados versus valores preditos para a lignina, normalizados com a concentração inicial da lignina na madeira (Modelo Modificado).



FIGURA 14. Valores observados versus valores preditos para a xilana, normalizados pelo sua concentração inicial na madeira (Modelo Modificado).

8. Conclusões

O mecanismo padrão de remoção de lignina e hidrocarbonetos da madeira, através do processo de polpação kraft-antraquinona é testado a partir de dados experimentais da literatura e obtidos por experimentos próprios. Ao modelo matemático correspondente são acrescentadas equações cinéticas para o consumo de NaOH e NaSH. O modelo apresenta boa aproximação com os resultados experimentais, como mostram as figuras 11 e 12. Neste modelo são estimados 40 parâmetros.

O mecanismo de reação simplificado, com um número de parâmetros reduzido para 28, apresenta resultados similares, como mostram as figuras 13 e 14.

O algoritmo genético teve boa convergência e possibilitou em todos os casos a obtenção do mínimo global. Isto pode ser verificado pela constância dos valores obtidos, assim como pela semelhança dos valores numéricos obtidos para os parâmetros neste trabalho e em outros trabalhos encontrados na literatura Park e Pinto (1990), Burazin e MacDonough (1988), Kokurek et al. (1983), Giudici e Park (1996) e Vanchinathan e Krishnagopalan (1997).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Igaras Papel e Embalagens S. A., pelos dados experimentais e suporte financeiro.

Nomenclatura

β	vetor dos parâmetros
C	concentração (mol / litro)
C_{NaOH}	concentração de hidróxido (Mol de NaOH/l)
C_{NaSH}	concentração de sulfito (Mol de NaSH/l)
E_j^i	energia de ativação de Arrhenius, eq. 14, para o componente i, na reação j
K_j^i	constante pré-exponencial de Arrhenius, eq.14 para o componente i, na reação j
S	critério dos Mínimos Quadrados
t	tempo (minutos)
T	temperatura (K)
T_p	temperatura do patamar (K)
Y	vetor das variáveis calculadas
\hat{Y}	vetor das variáveis medidas

Sub e super-índices

AQ	antraquinona
CL	cleavage
D	dissolvida
Di	inerte
i	componente: 1 (lignina), 2 (celulose), 3 (glucosana), 4 (xilana)
j	etapa de reação: 1-5 (lignina), 6-7 (PL), 8-9 (ST), 10 (CL)
N	nativa
PL	peeling
R	residual
ST	stopping
T	total
X	oxidada

References

- Burazin, M. A.; McDonough, T.J. (1988) Building a mechanistic model of kraft-antraquinone pulping kinetics. Tappi Journal, march, p. 165-169.
- Cao, B.; Tschirner, U.; Ramaswamy, S.; Webb, A. (1997) A rapid modified gas chromatographic method for carbohydrate analysis of wood pulps. Tappi Journal, V. 80, nº 9, p. 193 -197.
- Effland, M. J. (1977) Modified procedure to determine acid-insoluble lignin in wood and pulp. Tappi Journal, V. 60, nº 10, p. 143 -144.
- Gierer, J., (1980) Wood Sci. Technology. 14:241.
- Giudici, R.; Park, S. W. (1996) Kinetic model for kraft pulping of hardwood, Ind. Eng. Chem. Res., V. 35 nº 3, 856 - 863.
- Georg, C.,I. (2000) Modelagem e Simulação da Polpação Kraft-Antraquinona, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brazil.
- Goldberg, E.D. (1989) Genetic algorithms in search, optimization and machine learning, 1nd. Adison-Wesley publishing company, inc. California.
- Higuchi, T. (1986) Catabolic pathways and role of Ligninases for the degradation of lignin substructure models by White-Rot Fungi. Wood Research, nº 73, p.58 - 81.
- Kocurek, M.J.; Grace, T.M.; Malcolm, E.W. (1983) Pulp and paper manufacture. V.5, Joint Textbook Committee of paper industry, cap. III, p. 26, 31,32, 36, 38 .
- Park, S. W.; Pinto, J.M. (1990) Kinetics of kraft pulping: the evolution from empirical to mechanistic models (in Portuguese). Proceedings of 23rd Pulp and Paper Brazilian Annual Meeting, São Paulo, p. 69 - 91.
- Vanchinathan, S.; Krishnagopalan, G.A. (1997) Dynamic modeling of kraft pulping of southern pine based on online liquor analysis, Tappi Journal, V. 80, nº 3, p. 123 - 132.