

Estudo cinético abrangente da polpação kraft de *Eucalyptus globulus*

*Comprehensive kinetic study on kraft pulping of *Eucalyptus globulus**

Parte 1 / Part 1:

Deslignificação e Degradação
de Carboidratos

*Delignification and Degradation
of Carbohydrates*

Autores/Authors*: Herbert Sixta¹
Ewa Wiktorina Rutkowska²

Palavras-chave: Cozimento CBC, cisões de cadeias, cinética de deslignificação, *E. globulus*.

RESUMO

Eucalyptus globulus representa uma das fontes de fibras mais adequadas para a produção de ampla gama de papéis de alta qualidade e de celuloses solúveis de elevada pureza. A otimização da polpação kraft, abrangendo tanto processos contínuos como processos descontínuos por batelada (batch), exige modelos cinéticos adequados para controle avançado e otimização off-line da operação de cozimento.

Bem recentemente, foi publicada uma estrutura de modelo cinético melhorado para polpação kraft de madeira de fibra longa, que considera a variação dos perfis de álcali e de temperatura durante o cozimento. Infelizmente, os modelos de cozimento alcalino se baseiam, em sua maioria, em madeira de fibra longa. Este trabalho contribui para um modelo cinético melhorado para cozimento kraft de *Eucalyptus globulus*, adequado para controle avançado de modernos processos de cozimento com deslocamento, tais como o processo de cozimento contínuo de bateladas (Continuous Batch Cooking - CBC). Após a impregnação, em que foi removida a lignina inicial, as deslignificações principal e residual foram estudadas em reator batch em função de $[OH^-]$, $[HS^-]$, da força iônica, $[Na^+]$, e da temperatura. As expressões cinéticas mais importantes

Keywords: *CBC cooking, chain scissions, delignification kinetics, E. globulus.*

ABSTRACT

Eucalyptus globulus represents one of the most suited fibre sources for the production of a wide range of high quality papers and high-purity dissolving pulps. The optimization of kraft pulping covering both continuous and batch processes demands kinetic models suitable for advanced control and offline optimization of the cooking operation.

Quite recently, an improved kinetic model structure for softwood kraft cooking has been published, which considers varying alkali and temperature profiles during the cooking. Unfortunately, most alkaline cooking models are based solely on softwood. This work contributes to an improved kinetic model for kraft cooking of *Eucalyptus globulus* suitable for advanced control of modern displacement cooking processes such as the continuous batch cooking process (CBC). After impregnation where the initial lignin has been removed, the bulk and residual delignification have been studied in a batch reactor as a function of the $[OH^-]$, $[HS^-]$, ionic strength, $[Na^+]$, and temperature. The underlying kinetic expressions

*Referências dos Autores: / Authors' references:

1 - Lenzing AG Pulp Research, Werkstraße 1, 4860 Lenzing, Áustria / Austria
E-mail: h.sixta@lenzing.com

2 - Kompetenzzentrum Holz GmbH, St.-Peter-Str. 25, A-4021 Linz, Áustria / Austria
E-mail: e.rutkowska@lenzing.com

são semelhantes às empregadas no modelo de Andersson, incluindo também um mecanismo para determinar a distribuição de lignina e das espécies de carboidratos 2 e 3 em função das condições de cozimento. As equações cinéticas foram validadas com sucesso relativamente a dados experimentais de digestor de planta-piloto mediante a realização de cozimentos descontínuos convencionais.

INTRODUÇÃO

Em sua maioria, estudos cinéticos têm sido realizados com madeiras de fibra longa. Até agora, estão disponíveis apenas informações básicas sobre a cinética da polpação kraft de *E. globulus*. Santos *et al.* (A. Santos 1997) desenvolveram expressões para as fases de delignificação inicial e principal. Seu trabalho foi continuado por Gilarranz *et al.* (M. A. Gilarranz 2002), que investigaram a fase residual e também modelaram o valor de conversão de lignina do ponto de transição da fase principal para a residual. No entanto, nenhum dos modelos apresentados foi capaz de satisfazer todas as exigências necessárias para modelar a polpação kraft CBC de *E. globulus*. O cozimento contínuo em bateladas (CBC) é um novo método de polpação, que permite alterar o perfil de álcali e outras condições importantes de reação durante o processo de cozimento (M. D. Hepp 1997). O modelo de seleção parece ser o proposto por Andersson *et al.* (N. Andersson 2003b). Esse modelo considera a influência da variação das condições de cozimento mediante a introdução de um algoritmo apropriado para determinar a distribuição de lignina e das espécies de carboidratos 2 e 3 em função das condições de cozimento relevantes.

O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de um modelo cinético abrangente para a polpação kraft de *E. globulus*, com base no conceito de Andersson, a fim de prover uma ferramenta apropriada para a otimização de processos de cozimento na prática.

MATERIAL E MÉTODOS

Para os estudos cinéticos, cavacos de *E. globulus*, recebidos da ENCE, M'Bopicua, Uruguai, com uma espessura média de 4 mm, foram adicionalmente esmiuçados no laboratório. Após a classificação, suas dimensões médias ficaram reduzidas a 9,6 mm de comprimento, 4,9 mm de largura e 1,9 mm de espessura. A composição química da madeira foi a seguinte: 22,1% de lignina Klason (KL) (T 222 om-98); 4,6% de lignina solúvel em ácido (T om-250); 47,3% de celulose (C); 2,2% de glucomanana (GM); 21,8% de 4-O-metilglucuronoxilana (X) (CTA - Cromatografia de Troca Aniônica com detecção DAP (Detecção Amperométrica Pulsada) após uma hidrólise total com H₂SO₄ de acordo com (H. Sixta 2001)) e 2,0% de resinas e cinza (T 211 om-93; ISO 14453:1997). Número kappa <20

are similar to those used in the Andersson model, also including a mechanism for determining the distribution of lignin and carbohydrate species 2 and 3 as a function of the cooking conditions. The kinetic equations were successfully validated against experimental data from a pilot plant digester applying conventional batch cooks.

INTRODUCTION

The majority of kinetic studies have been performed with softwoods. So far, only basic information about the kinetics of E. globulus kraft pulping is available. Santos et al. (A. Santos 1997) developed expressions for the initial and the bulk delignification phases. His work was continued by Gilarranz et al. (M. A. Gilarranz 2002) who investigated the residual phase and also modeled the lignin conversion value at the transition point from the bulk to the residual phase. However, none of the presented models was able to meet all necessary requirements for modeling E. globulus CBC kraft pulping. Continuous batch cooking (CBC) is a new pulping method, which allows change of the alkali profile and other important reaction conditions during the cooking process (M. D. Hepp 1997). The model of choice seems to be that proposed by Andersson et al. (N. Andersson 2003b). This model considers the influence of varying cooking conditions by introducing an appropriate algorithm for determining the distribution of lignin and carbohydrate species 2 and 3 as a function of the relevant cooking conditions.

The aim of this study was to develop a comprehensive kinetic model for kraft pulping of E. globulus based on the concept of Andersson, to provide an appropriate tool for the optimization of cooking processes in practice.

MATERIAL AND METHODS

For the kinetic studies E. globulus chips received from ENCE, M'Bopicua, Uruguay, with an average thickness of 4 mm were further cut in the laboratory. After screening, their average dimensions were reduced to 9.6 mm in length, 4.9 mm in width and 1.9 mm in thickness. The wood chemical composition was as follows: 22.1% Klason lignin (KL) (T 222 om-98); 4.6% acid soluble lignin (T om-250); 47.3% cellulose (C); 2.2% glucomannan (GM); 21.8% 4-O-methylglucuronoxylan (X) (AEC with PAD detection after total hydrolysis with H₂SO₄ according to (H. Sixta 2001)) and 2.0% resins and ash (T 211 om-93; ISO 14453:1997). The kappa number <20 was determined according to

foi determinado de acordo com T236 cm-85, e >20 de acordo com SCAN-C 1:00, a viscosidade determinada conforme SCAN 15:88. Os licores de cozimento foram preparados com NaOH(s), Na₂S.H₂O(s) e NaSH(s). A concentração de sódio foi ajustada por adição gravimétrica de NaCl. As concentrações de álcali efetivo e residual foram analisadas de acordo com SCAN-N 30:85 e a sulfidez, de acordo com SCAN-N 31:94.

Antes das investigações cinéticas, a madeira foi submetida a um estágio de impregnação uniforme, num digestor de 10 L, a 100°C, por 60 min, com [OH⁻] = 0,37 mol/L; [HS⁻] = 0,16 mol/L; [Na⁺] = 1,5 mol/L, com relação L/S de 10:1. Com uma perda de rendimento de 6,5%, a composição da madeira impregnada se alterou para 18,9% de KL; 5,3% de lignina solúvel em ácido; 47,1% de C; 0,7% de GM; 17,9% de X; 1,5% de resinas e cinza e 2,1% ignorados. KL pode ser calculada a partir do número kappa mediante fator de 0,183 (18,9/103,3).

Após a drenagem do licor de impregnação, os cavacos foram transferidos a um reator Parr de 400 mL, a fim de prosseguir com as investigações cinéticas. O vaso de pressão, de aço inoxidável, foi provido de um sistema de aquecimento externo e medição e controle tanto da pressão quanto da temperatura. A temperatura foi elevada a uma taxa de cerca de 5°C por minuto até a temperatura de cozimento preestabelecida. O tempo de aquecimento e qualquer desvio da temperatura de cozimento objetivada foram corrigidos para condições isotérmicas mediante a seguinte expressão (Eq. 1), em que T_i se refere à temperatura inicial, T_t à temperatura durante o aquecimento, T₀ à temperatura objetivada, t_{T₀} ao tempo de reação na temperatura objetivada (corrigida para condições isotérmicas), e E_A à energia de ativação, que se supôs seria de 134 kJ/mol (E_A média para cinética de polpação kraft (K. E. Vroom 1957)). O uso dessa energia de ativação se justifica pelo fato de os tempos de reação corrigidos para condições isotérmicas sofrerem desvio inferior a ±2%, quando aplicadas as energias de ativação observadas, que variam de 116 a 180 kJ/mol. A integração numérica pode ser realizada simplesmente pela adição dos termos da seguinte maneira, mediante utilização de uma planilha Excel:

$$1 \quad t_{T_0} = \int_{t_{T_i}}^{t_{T_0}} \text{Exp} \left(-\frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_0} \right] \right) \cdot dt$$

T236 cm-85, and >20 according to SCAN-C 1:00, the viscosity according to SCAN 15:88. The cooking liquors were prepared from NaOH(s), Na₂S.H₂O(s) and NaSH(s). The sodium concentration was adjusted by gravimetric addition of NaCl. Effective and residual alkali concentrations were analyzed according to SCAN-N 30:85 and sulfidity according to SCAN-N 31:94.

Prior to the kinetic investigations, the wood was subjected to a uniform impregnation stage in a 10 L digester at 100°C for 60 min with [OH⁻] = 0.37 mol/L, [HS⁻] = 0.16 mol/L, [Na⁺] = 1.5 mol/L at a L/S ratio of 10:1. With a yield loss of 6.5%, the composition of the impregnated wood changed to 18.9% KL, 5.3% acid soluble lignin, 47.1% C, 0.7% GM, 17.9% X, 1.5% resins and ash and 2.1% unknown. KL can be calculated from kappa number by a factor of 0.183 (18.9/103.3).

After drainage of the impregnation liquor, the chips were transferred to a 400 mL-Parr reactor to proceed with the kinetic investigations. The stainless steel pressure vessel was provided with an external heating system and measurement and control of both pressure and temperature. The temperature was increased at a rate of about 5°C per minute to the preset cooking temperature. The heating-up time and any deviation from the target

cooking temperature were corrected for isothermal conditions using the expression (Eq. 1), in which T_i refers to the initial temperature,

T_t to the temperature during heating-up, T₀ to the target temperature, t_{T₀} to the reaction time at target temperature (corrected for isothermal conditions), and E_A the activation energy which was assumed to be 134 kJ/mol (average E_A for kraft pulping kinetics (K. E. Vroom 1957)). The use of this activation energy is justified because the reaction times corrected for isothermal conditions deviate less than ±2% when applying the observed energies of activation ranging from 116 to 180 kJ/mol. The numerical integration can be carried out by just adding the terms as follows using an Excel sheet:

$$2 \quad t_{T_0,n} = t_{T_0,n-1} + (t_{T_t,n} - t_{T_t,n-1}) \left(\text{Exp} \left(-\frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_{t,n}} - \frac{1}{T_0} \right] \right) + \text{Exp} \left(-\frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_{t,n-1}} - \frac{1}{T_0} \right] \right) \right) / 2$$

Os cozimentos, de composição constante, foram realizados com relação L/S de 40:1, a fim de manter concentração de produtos químicos constante do início ao fim dos cozimentos. Séries de tempo a quatro diferentes níveis de temperatura: 140, 150, 160 e 170°C; cinco diferentes níveis de [OH⁻]: 0,1, 0,27, 0,52, 0,94 e 1,23 mol/L; três diferentes níveis de [HS⁻]: 0,17, 0,29, 0,64 mol/L e três diferentes níveis de [Na⁺]: 0,8, 1,5 e 2,5 mol/L foram feitas para prover o necessário banco de dados para avaliação dos modelos cinéticos para a deslignificação, a degradação de carboidratos e cisões de cadeias de celulose.

Os ensaios da planta-piloto foram realizados num digestor de 10-L com circulação forçada de licor. A espessura média dos cavacos industriais era de 4,0 ± 1,5 mm e os cavacos apresentavam teor de umidade de 35%. Após uma fase de vaporização de curta duração (8 min, temperatura final de 98°C), foi introduzido licor branco correspondente a uma relação L/W total de 2,96 L/kg. A carga de álcali efetivo foi estabelecida em 19% de NaOH sobre madeira absolutamente seca (odw). A sulfidez era de 26,5%, resultando em [OH⁻] e [HS⁻] iniciais de 1,60 mol/L e 0,245 mol/L, respectivamente. O procedimento convencional de cozimento descontínuo caracterizou-se por um tempo de aquecimento de 90 min, a uma temperatura de cozimento de 160°C. Foram realizados quatro cozimentos, compreendendo fatores H de 300, 450, 600 e 800.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética de deslignificação e de degradação de carboidratos

A estrutura geral dos modelos de deslignificação e de decomposição de carboidratos deriva do modelo introduzido por Andersson *et al.* (N. Andersson 2003a, N. Andersson 2003b). A vantagem desse modelo é que presta esclarecimentos sobre quaisquer alterações subsequentes nas condições de cozimento, como as que ocorrem em processos industriais de cozimento, tanto descontínuos quanto contínuos (H. Sixta 2006). Existe consenso geral no sentido de que os componentes simples da madeira, tais como lignina (L) e carboidratos (CH), podem ser distribuídos em três classes com reatividade diferente (L₁, L₂, L₃ e CH₁, CH₂, CH₃), representando a composição química e supramolecular diferente das mesmas. Os três subcomponentes ou espécies da lignina correspondem aos termos, de algum modo incorretos, de deslignificação inicial, principal e residual. L₁ está associada principalmente à clivagem de ligações de éteres de arila em unidades de arilpropano fenólico (R. Kondo 1984) e L₂, à clivagem de ligações de éteres de β-arila em unidades de arilpropano não-

The constant composition cooks were accomplished at an L/S ratio of 40:1 in order to keep constant concentration of chemicals throughout the cooks. Time series at four different temperature levels: 140, 150, 160 and 170°C; five different [OH⁻] levels: 0.1, 0.27, 0.52, 0.94 and 1.23 mol/L; three different [HS⁻] levels: 0.17, 0.29, 0.64 mol/L and three different [Na⁺] levels: 0.8, 1.5 and 2.5 mol/L, were conducted to provide the necessary database for the evaluation of the kinetic models for delignification, carbohydrate degradation and cellulose chain scissions.

The pilot plant trials were carried out in a 10-L digester with forced liquor circulation. The mean thickness of the industrial chips was 4.0 ± 1.5 mm and the chips had a moisture content of 35%. After a short steaming phase (8 min, final temperature 98°C), white liquor was introduced to a total L/W ratio of 2.96 L/kg. The effective alkali charge was set to 19% NaOH on oven dry wood (odw). The sulfidity was 26.5% resulting in initial [OH⁻] and [HS⁻] of 1.60 mol/L and 0.245 mol/L, respectively. The conventional batch cooking procedure was characterized by a heating-up time of 90 min to a cooking temperature of 160°C. Four cooks were performed comprising H-factors of 300, 450, 600 and 800.

RESULTS AND DISCUSSION

Kinetics of delignification and carbohydrate degradation

*The general structure of the delignification and carbohydrate degradation models is derived from the model introduced by Andersson *et al.* (N. Andersson 2003a, N. Andersson 2003b). The advantage of this model is that it accounts for any subsequent changes in cooking conditions as occurring in industrial batch and continuous cooking processes (H. Sixta 2006). It is commonly agreed that the single wood species such as lignin (L) and carbohydrates (CH) can be divided into three species with different reactivity (L₁, L₂, L₃ and CH₁, CH₂, CH₃) representing their different chemical and supramolecular composition. The three lignin subcomponents or species correspond to the somehow misleading terms of initial, bulk and residual delignification. L₁ is mainly associated with the cleavage of aryl ether bonds in phenolic arylpropane units (R. Kondo 1984), L₂ with the cleavage of β-aryl ether bonds in non-phenolic arylpropane units (J. Gierer 1980b, G. E. Miksche 1972) and L₃, by far the least investi-*

fenólico (J. Gierer 1980b, G. E. Miksche 1972), sendo que se discute que L_3 , de longe a menos investigada, estaria envolvida na ruptura de ligações de C-C e éteres de arila sem a participação de grupos vizinhos (J. Gierer 1980a, O. Pekkala 1983). O mesmo conceito, isto é, a diferenciação em três espécies ou subcomponentes, tem sido adotado para a descrição cinética da degradação de polissacarídeos. Isto parece justificar-se pelo padrão de dissolução, que se assemelha ao do processo de deslignificação. Todavia, diferentemente do trabalho de Andersson, o presente modelo considera apenas a alteração da quantidade total de carboidratos correspondente à soma de celulose, glucomanana e xilana. Pode-se especular que CH_1 está associado à degradação longitudinal (descascamento) de glucomanana e xilana (R. Kondo 1984), CH_2 à hidrólise alcalina (descascamento secundário) de xilana e celulose facilmente acessível (amorfa) e CH_3 à hidrólise alcalina de celulose menos acessível e hemiceluloses.

O modelo se baseia na suposição de que todas as espécies reagem paralelamente do início ao fim do cozimento. Supondo-se que uma grande parte da espécie 1 (L_1, CH_1) seja facilmente degradada durante a impregnação, sugere-se considerar somente as espécies 2 e 3 (L_2, L_3, CH_2, CH_3), tanto para o modelo de deslignificação quanto para o de degradação de carboidratos. No caso de cozimentos industriais não-isotérmicos, a composição química inicial da madeira (L_0, CH_0) tem de ser usada na qualidade de valores iniciais, para responder pelo consumo global de produtos químicos ativos de cozimento ($[OH^-], [HS^-]$).

Uma equação geral de velocidade, tanto para a lignina como para a degradação de carboidratos, pode ser expressa de acordo com a Eq. 3, em que W_{ij} representa a espécie j do componente da madeira i ; $W_i = L$ para lignina e CH para a soma dos carboidratos que compreendem celulose (C), glucuronoxilana (X) e glucomanana (GM), para $j =$ espécies 2 e 3, tanto para L , quanto para CH , e para $K =$ constantes de velocidade.

A solução geral para estas equações de velocidade de primeira ordem é dada na Eq. 4, onde $W_{0i} =$ concentrações de L e CH após a impregnação para a avaliação dos modelos cinéticos e da composição inicial da madeira para a modelação de cozimentos industriais.

A dependência das expressões de velocidade, $K_{wi,j}$, em relação às condições de reação, pode ser descrita de acordo com a Eq. 5, segundo o conceito

gated, is discussed to be involved in the breakage of C-C and arylether linkages without the participation of neighbouring groups (J. Gierer 1980a, O. Pekkala 1983). The same concept, namely the differentiation into three species or subcomponents, has been used for the kinetic description of the polysaccharide degradation. This seems to be justified by the dissolution pattern which parallels that of the delignification process. However, differently to the work of Andersson, the present model considers only the change of the total amount of carbohydrates covering the sum of cellulose, glucomannan and xylan. It may be speculated that CH_1 is associated with the endwise degradation ("peeling") of glucomannan and xylan (R. Kondo 1984), CH_2 with the alkaline hydrolysis ("secondary peeling") of xylan and easily accessible (amorphous) cellulose and CH_3 with the alkaline hydrolysis of less accessible cellulose and hemicelluloses.

The model is based on the assumption that all species react in parallel throughout the cook. Assuming that a great part of species 1 (L_1, CH_1) is easily degraded during impregnation, it is suggested to consider only species 2 and 3 (L_2, L_3, CH_2, CH_3) for both delignification and carbohydrate degradation models. In the case of nonisothermal industrial cooks, the initial chemical wood composition (L_0, CH_0) has to be used as starting values to account for the overall consumption of active cooking chemicals ($[OH^-], [HS^-]$).

A general rate equation for both lignin and carbohydrate degradation can be expressed according to Eq. 3, where W_{ij} represents the species j of wood component i ; $W_i = L$ for lignin and CH for the sum of carbohydrates comprising cellulose (C), glucuronoxylan (X) and glucomannan (GM), for $j =$ species 2 and 3 for both L and CH and for $k =$ rate constants.

The general solution for these first-order rate equations is given in Eq. 4, for $W_{0i} = L$ and CH concentrations after impregnation for the evaluation of the kinetic models and initial wood composition for modeling of industrial cooks.

The dependency of the rate expressions, $K_{wi,j}$, on the reaction conditions can be described according to Eq. 5, following the concept

3

$$\frac{dW_{i,j}}{dt} = -k_{W_{i,j}} \cdot W_{i,j}$$

4

$$W_{i,tot} = \sum_{j=2}^3 W_{i,j}^0 \cdot \text{Exp}(-k_{W_{i,j}} \cdot t)$$

5

$$k_{W_i,j} = A_{W_i,j} \cdot \text{Exp} \left[\frac{E_{A_{W_i,j}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{443} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \left([\text{OH}^-]^a [\text{HS}^-]^b [\text{Na}^+]^c + k_r \right)$$

de Andersson *et al.* (N. Andersson 2003b) e incluindo a dependência da velocidade de reação em relação à concentração de íons de sódio, sendo A = fator pré-exponencial, E_A = energia de ativação [kJ/mol], R = constante do gás [kJ/(mol.K)], a, b, c, são constantes e k_r uma constante de velocidade que reflete a observação da degradação de carboidratos até mesmo com concentrações muito baixas de álcali.

Os resultados experimentais foram ajustados por regressão não-linear, mediante a utilização de Scientist® como software de ajuste de dados. Scientist emprega um procedimento de minimização dos mínimos quadrados, com base numa modificação do algoritmo de Powell. O ajuste produz os resultados indicados na Tabela 1.

Favor observar que, à semelhança de Andersson *et al.*, os fatores pré-exponenciais A foram modificados por um “fator” que reflete as diferenças (não-consideradas) entre cozimentos de composição constante e a polpação industrial. A Tabela 1 indica que as energias de ativação estão na faixa relatada para polpação kraft, exceto no caso da degradação de carboidratos da espécie 3, cuja energia de ativação é significativamente superior à publicada para a mesma reação em madeira de abe-

of Andersson et al. (N. Andersson 2003b) and including the dependency of the reaction rate on the sodium ion concentration, for A = pre-exponential factor, E_A = activation energy [kJ/mol], R = gas constant [kJ/(mol.K)], a, b, c, are constants and k_r a rate constant reflecting the observation of carbohydrate degradation even at very low alkali concentrations.

The experimental results have been fitted by non-linear regression using Scientist® as data fitting software. Scientist employs a least squares minimization procedure based on a modification of Powell's algorithm. The fitting yields the results shown in Table 1.

Please note that similar to Andersson et al., the pre-exponential factors A were modified by a “factor” reflecting the (not considered) differences between constant composition cooks and industrial pulping. Table 1 shows that the activation energies are in the range reported for kraft pulping, except in the case of carbohydrate degradation of species 3, whose activation energy is significantly higher as published for the same reaction in spruce (174.6 kJ/mol compared to 144

Tabela 1 - Constantes cinéticas para deslignificação e decomposição de carboidratos de *E. globulus*

*Table 1 - Kinetic constants for delignification and carbohydrate degradation of *E. globulus**

COMPONENTE COMPONENT	L_0 L_0	CH_0 CH_0	A A	EA EA	a a	b b	c c	Fator Factor	k_r k_r
	madeira absol. seca % odw kappa#	madeira absol. seca % odw	(1/(M*min))	kJ/mol					(1/(min))
Lignina inclusive HexA <i>Lignin including HexA</i>									
L1*	3,2		0,4527	131,4	0,63	0,32	-0,63	1,3	0,00
L3	17,1	93,5	0,0402	133,0	1,47	0,00	-0,68	0,5	0,00
CH1*		5,6							
CH2		15,3	0,2415	140,9	1,54	0,00	0,00	1,0	0,11
CH3		50,3	0,0031	174,6	2,35	0,00	0,00	2,0	0,00

* calculado a partir do equilíbrio de massa

* *calculated from mass balance*

to vermelho (174,6 kJ/mol, comparados com os 144 kJ/mol relatados por Andersson (N. Andersson 2003b)). Além disso, a ordem cinética das concentrações de íons de hidróxido, particularmente no caso de L_3 e CH_3 , é muito mais alta do que a relatada na literatura (H. Sixta 2006). A grande ordem para $[OH^-]$, no caso de L_3 , pode ser atribuída à sua alta dependência simultânea de $[Na^+]$. Os resultados do estudo cinético confirmam que aumento da força iônica reduz consideravelmente a velocidade de deslignificação, conforme demonstrado para bétula por Lindgren e Lindström (C. T. Lindgren 1997) e na Fig. 1.

A influência do teor de sal sobre a velocidade de deslignificação pode ser estimada com base na teoria de Donnan (F. G. Donnan 1912, F. G. Donnan 1911). Recentemente, ficou demonstrado que a lixiviação da lignina dissolvida é promovida mediante a redução do teor de sal, de acordo com a teoria de equilíbrio de Donnan (R. Andersson 2003, E. Rasanen 2003). Uma vez que metades de lignina dissolvida revelam propriedades aniônicas sob condições alcalinas, elas deveriam ser expelidas da parede da fibra com baixa força iônica (fibra modelada com um valor pK_a de 3,4, de acordo com (J. Lindgren 2000)). Conseqüentemente, a lignina degradada se acumula gradualmente dentro do volume de licor da parede da fibra com a crescente força iônica do licor em suspensão livremente acessível. Então se pode especular que a velocidade de deslignificação se desacelera quando a concentração da lignina dissolvida aumenta no licor aprisionado, devido a um coeficiente de distribuição de Donnan decrescente, λ , entre as duas fases da água (volume de fibras e líquido em suspensão). Alterações da força iônica, contudo, não apresentam uma influência significativa sobre a degradação de carboidratos.

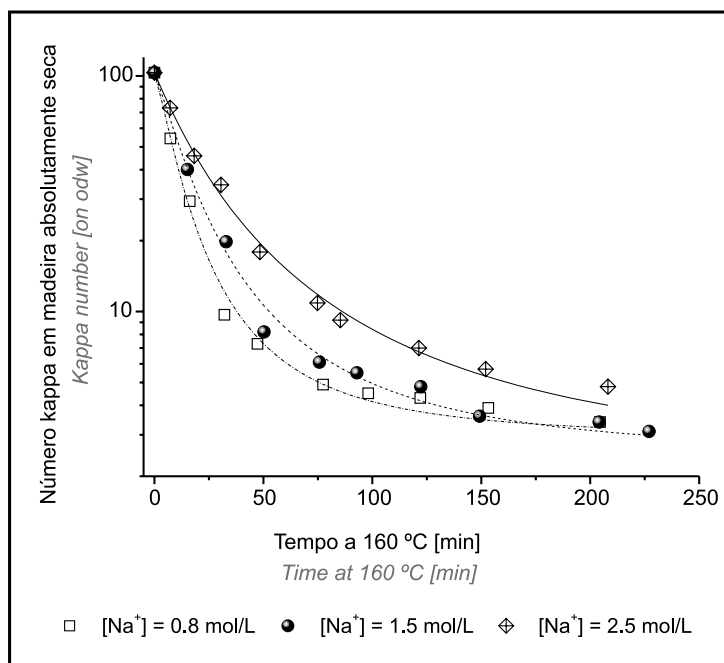


Figura 1 - Desenvolvimento do número kappa durante a polpação kraft de *E. globulus* a 160°C, $[OH^-]$ constante = 0,52 mol/L, $[HS^-]$ = 0,28 mol/L e três níveis de $[Na^+]$

*Figure 1 - Course of kappa number during kraft pulping of *E. globulus* at 160 °C, constant $[OH^-]$ = 0.52 mol/L, $[HS^-]$ = 0.28 mol/L and three levels of $[Na^+]$*

by Lindgren and Lindström (C. T. Lindgren 1997) and in Fig. 1.

The influence of salt content on the rate of delignification may be estimated on the basis of the Donnan theory (F. G. Donnan 1912, F. G. Donnan 1911). Recently, it was shown that leaching of dissolved lignin is promoted by decreasing the salt content following the Donnan equilibrium theory (R. Andersson 2003, E. Rasanen 2003). Since dissolved lignin moieties reveal anionic properties under alkaline conditions, they should be expelled from the fiber wall at low ionic strength (fiber modelled with a pK_a -value of 3.4 according to (J. Lindgren 2000)). Consequently, the degraded lignin gradually accumulates within the fiber wall liquor volume with increasing ionic strength of the free accessible suspension liquor. It may then be speculated that the delignification rate slows down when the concentration of the dissolved lignin increases in the entrapped liquor due to a decreasing Donnan distribution coefficient, λ , between the two water phases (fiber volume and suspension liquid).

Changes in ionic strength, however, exhibit no significant influence on carbohydrate degradation.

kJ/mol reported by Andersson et al. (N. Andersson 2003b)). Moreover, the kinetic order of the hydroxide ion concentrations, particularly for L_3 and CH_3 , are far higher as reported in the literature (H. Sixta 2006). The large order for $[OH^-]$ in the case of L_3 may be attributed to its simultaneously high dependency on $[Na^+]$. The results from the kinetic study confirm that an increase in the ionic strength decreases the rate of delignification considerably, as shown for birch

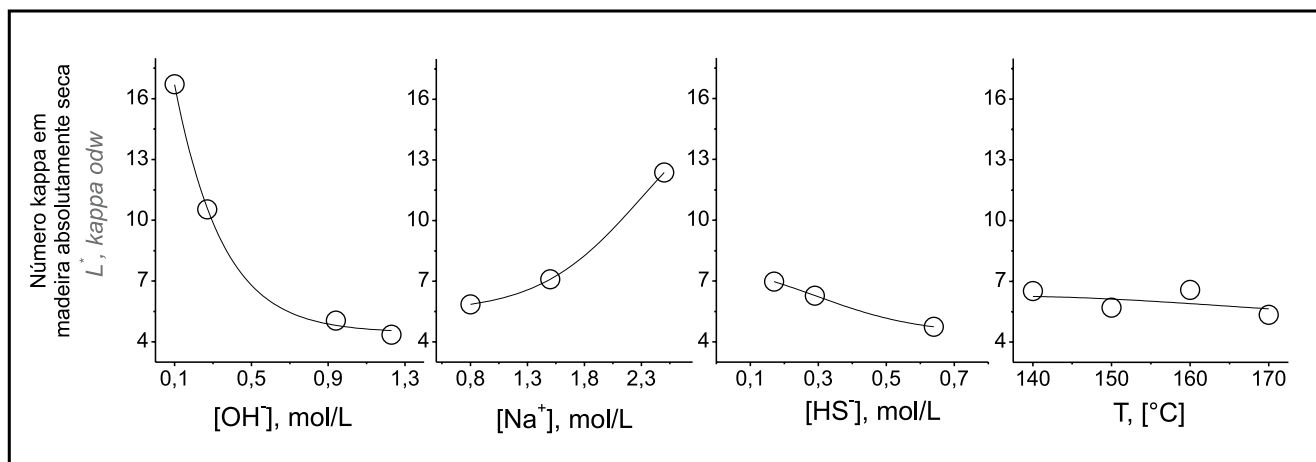


Figura 2 - L^* em função de $[OH^-]$, $[Na^+]$, $[HS^-]$ e da temperatura

Figure 2 - L^* as a function of $[OH^-]$, $[Na^+]$, $[HS^-]$ and temperature

6

$$L^* = 0.001487 \cdot ([OH^-] + 0.025)^{-0.625} \cdot ([HS^-] + 0.045)^{-0.308} \cdot ([Na^+] + 5.0)^{4.106}$$

Para permitir alterações nas principais condições de reação, tais como $[OH^-]$, $[HS^-]$,

7

$$CH^* = 55.44 + 68.45 \cdot [OH^-] - 0.48 \cdot T \cdot [OH^-]$$

To allow for changes in the main reaction conditions such as

$[Na^+]$ e temperatura, o modelo de distribuição proposto por Andersson *et al.* foi implementado em nosso modelo de cozimento (Fig. 2).

$[OH^-]$, $[HS^-]$, $[Na^+]$ and temperature, the distribution model proposed by Andersson *et al.* has been implemented in our cooking model (Fig. 2).

Esse modelo mostra que as espécies W_2 e W_3 se alternam de forma reversível e que o equilíbrio entre as duas espécies depende de certas condições de reação. A interseção é o nível de componente da madeira em que W_2 é igual a W_3 , sendo designada por W^* . Uma análise de regressão múltipla proporciona uma expressão para W^* em função das condições de reação. As expressões para L^* e CH^* são fornecidas nas Eq. 6 e 7, respectivamente, nas quais a temperatura T está expressa em $^{\circ}C$.

This model shows that the species W_2 and W_3 interchange reversibly and that the equilibrium between both species is dependent on certain reaction conditions. The intersection is the level of wood component where W_2 equals W_3 and is termed W^* . Multiple regression analysis provides an expression for W^* as a function of the reaction conditions. The expressions for L^* and CH^* are given in Eq. 6 and 7, respectively, in which the temperature T is expressed in $^{\circ}C$.

Surpreendentemente, não se observou uma clara influência de L^* na temperatura, enquanto CH^* sofreu uma clara influência da temperatura e de $[OH^-]$, mas não de $[HS^-]$ e $[Na^+]$.

Surprisingly, no clear influence of L^* on temperature has been observed, while CH^* was clearly influenced by temperature and $[OH^-]$ but not by $[HS^-]$ and $[Na^+]$.

A maneira de determinar as proporções de W_2 e W_3 obedece ao procedimento indicado por Andersson *et al.* (N. Andersson 2003b, H. Sixta 2006).

The way of determining the proportions of W_2 and W_3 follows the procedure given by Andersson *et al.* (N. Andersson 2003b, H. Sixta 2006).

Cinética de cisões de cadeias de celulose

A cinética da degradação de carboidratos, observada na forma de perda de viscosidade ou cisões de cadeias de celulose, pode ser acompanhada por um método muito simples e com precisão razoável. A Equação 8 descreve as cisões de cadeias de celulose em função

Kinetics of cellulose chain scissions

The kinetics of carbohydrate degradation, observed as viscosity loss or cellulose chain scissions, can be followed by a very simple approach with reasonable precision. Equation 8 describes the cellulose chain scissions as a function of tem-

da temperatura, das concentrações de álcali efetivo e de íons de sódio e do tempo (H. Sixta 2006).

Usando-se esta expressão simples, é admissível utilizar DP_v , calculado a partir da viscosidade intrínseca de acordo com SCAN-CM-15:88, em vez de DP_n . Uma regressão não-linear que adota o procedimento de minimização dos mínimos quadrados resulta nos coeficientes para o modelo cinético aplicado, indicado na Tabela 2.

Ao contrário da degradação de carboidratos, um aumento da força iônica com determinada $[OH^-]$ está relacionado com um aumento da degradação da celulose. O motivo da degradação reforçada da celulose pode ser atribuído a um efeito positivo do sal sobre a hidrólise alcalina heterogênea da celulose. No caso de hidrólise ácida heterogênea da celulose, ficou demonstrado que a adição de cloreto de sódio resultou em aumento da concentração de íons de hidrogênio na fase de celulose e, portanto, em aumento da velocidade da hidrólise (M. F. Zaranyika 1989). De acordo com a teoria do equilíbrio de membrana de Donnan, a diferença na concentração de íons de hidrogênio nas duas fases pode ser minimizada mediante o acréscimo de um eletrólito inerte. De forma semelhante, pode-se esperar que a concentração de íons de hidroxila na fase fibrosa seja aumentada mediante a elevação da força iônica no licor em suspensão. No entanto, é preciso acrescentar que o efeito positivo do sal resultou em maior velocidade de degradação da celulose, não se tendo observado qualquer perda de rendimento adicional da fração de polissacarídeos. Obviamente, é necessário um volume maior de pesquisa neste campo para explicar melhor os resultados observados.

Concentração efetiva de produtos químicos de cozimento

As dimensões dos cavacos e o nível de concentrações de produtos químicos de cozimento no licor da fase

8

$$\left(\frac{1}{DP_{n,t}} - \frac{1}{DP_{n,0}} \right) = A \cdot \text{Exp} \left(- \frac{E_{Ac}}{R} \frac{1}{T} \right) \cdot [OH^-]^d \cdot [Na^+]^e \cdot t$$

Tabela 2 - Constantes cinéticas para cisões de cadeias durante a polpação kraft de *E. globulus*

*Table 2 - Kinetic constants for chain scissions during kraft pulping of *E. globulus**

PARÂMETROS DO MODELO MODEL PARAMETER	UNIDADES UNITS	VALOR VALUE
$DP_{n,0}$		4900
$\ln A$	min^{-1}	36,5
E_A	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	180,3
d		1,1
e		0,7

peratura, effective alkali and sodium ion concentrations and time (H. Sixta 2006).

Using this simple expression, it is permissible to use DP_v , calculated from intrinsic viscosity according to SCAN-CM-15:88, instead of DP_n . Nonlinear regression using least square minimization procedure yields the coefficients for the applied kinetic model shown in Table 2.

Unlike carbohydrate degradation,

an increase in ionic strength at a given $[OH^-]$ is connected with an increase in cellulose degradation. The reason for the reinforced cellulose degradation may be attributed to a positive salt effect on the heterogeneous alkaline hydrolysis of cellulose. In the case of heterogeneous acid hydrolysis of cellulose it has been shown that the addition of sodium chloride resulted in an increase in the hydrogen ion concentration in the cellulose phase, and hence an increased rate of hydrolysis (M. F. Zaranyika 1989). According to Donnan's theory of membrane equilibrium, the difference in the hydrogen ion concentration in the two phases can be minimized by the addition of an inert electrolyte. Similarly, it can be expected that the hydroxyl ion concentration in the fiber phase is increased by raising the ionic strength in the suspension liquor. However, it has to be qualified that the positive salt effect resulted in an increased cellulose degradation rate, while no additional yield loss of the polysaccharide fraction was observed. Obviously, more research in this field is needed to better explain the observed results.

Effective concentration of cooking chemicals

Chip dimensions and the level of cooking chemical concentrations in the bulk liquor influ-

9

$$D = 0.057 \cdot \sqrt{T} \cdot \text{Exp}\left(-\frac{2452.4}{T}\right) \cdot \left(0.00364 \cdot \kappa\# + 0.13 \cdot [\text{OH}^-]^{0.55} + 0.58\right)$$

principal exercem influência sobre os perfis de concentração dos produtos químicos de cozimento dentro da madeira. $[\text{OH}^-]$, $[\text{HS}^-]$ e $[\text{Na}^+]$ através da espessura dos cavacos (modelo de cavacos unidimensionais) foram calculadas mediante a utilização dos parâmetros de difusividade de McKibbins, resolvendo a segunda lei de difusão de Fick, corrigida em relação ao pH e ao teor de lignina (R. R. Gustafson 1983, S. McKibbins 1960), sendo D o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2\text{min}^{-1}$ e T a temperatura em K.

Os reagentes químicos do cozimento, $[\text{OH}^-]$ e $[\text{HS}^-]$, são transportados da fase principal para a camada limite e, finalmente, através da camada de água da parede celular e da estrutura da membrana pontuada, sob a influência do seu gradiente de concentração no licor aprisionado e no livre. O modelo considera somente a difusão de álcali num cavaco de madeira unidimensional através da espessura do cavaco (direção radial). A difusão da $[\text{OH}^-]$ é descrita pela segunda lei de difusão de Fick. A concentração dos reagentes químicos de cozimento no licor aprisionado (licor ligado) deve ser determinada para prover os dados necessários a um estudo cinético confiável, que possa ser usado para prever o desenvolvimento das reações de polpação em digestores-piloto ou até mesmo comerciais.

No início do cozimento (mas após a impregnação completa), com $t = t_0$, a $[\text{OH}^-]$ média no licor aprisionado depende da densidade da madeira (ρ_{dc}) e do teor de umidade (MC_w) da madeira, de acordo com a Eq. 10, sendo FL o licor livre ou da fase principal, e EL, o licor aprisionado ou ligado.

Durante o cozimento industrial ou na planta-piloto, em que as relações L/S variam entre 2,5 e 5, a concentração de produtos químicos de cozimento se reduz em consequência do

consumo de químicos pelos produtos da reação. Desta forma, o consumo de reagentes químicos de cozimento deve ser considerado para prever o grau de deslignificação e de degradação de carboidratos de maneira precisa. Os consumos específicos de $[\text{OH}^-]$ foram de-

ence the concentration profiles of the cooking chemicals within the wood. The $[\text{OH}^-]$, $[\text{HS}^-]$ and $[\text{Na}^+]$ across the chip thickness (one-dimensional chip model) were calculated by using the diffusivity parameters of McKibbins solving Fick's second law of diffusion corrected with respect to pH and lignin content (R. R. Gustafson 1983, S. McKibbins 1960), where D is the diffusion coefficient in $\text{cm}^2\text{min}^{-1}$ and T the temperature in K.

The reactive cooking chemicals, $[\text{OH}^-]$ and $[\text{HS}^-]$, are transported from the bulk phase to the boundary layer and finally through the water layer of the cell wall and pit membrane structure under the influence of their concentration gradient in the entrapped and free liquors. The model considers only the diffusion of alkali in a one-dimensional wood chip through the chip thickness (radial direction). The diffusion of $[\text{OH}^-]$ is described by Fick's second law of diffusion. The concentration of the active cooking chemicals in the entrapped liquor (bound liquor) must be determined to provide the necessary data for a reliable kinetic study which may be used to predict the course of pulping reactions in pilot or even commercial digesters.

At the beginning of the cook (but after complete impregnation), at $t = t_0$, the average $[\text{OH}^-]$ in the entrapped liquor depends on the wood density (ρ_{dc}) and the moisture content (MC_w)

of the wood according to Eq. 10, where FL is the free or bulk liquor, EL the entrapped or bound liquor.

During pilot plant or industrial cooking, where L/S ratios range

between 2.5 and 5, the concentration of cooking chemicals decreases as a result of the consumption of chemicals by the reaction products. Thus, consumption of active cooking chemicals must be considered to predict the extent of del-

10

$$[\text{OH}^-]_{\text{EL}} = \left[1 - \frac{\text{MC}_w}{(100 - \text{MC}_w) \cdot \left(\frac{1}{\rho_{DC}} - \frac{1}{1.53}\right)} \right] \cdot [\text{OH}^-]_{\text{FL}}$$

terminados como sendo de 0,20 de NaOH/kg de lignina degradada e de 0,45 kg de NaOH/kg de carboidratos degradados, respectivamente, que são apenas ligeiramente superiores aos relatados por Christensen *et al.* para reações semelhantes de componentes de madeira de fibra longa (T. Christensen 1983).

Os perfis de concentração para o álcali efetivo, tanto no licor livre (FL) quanto no aprisionado (EL) (concentração média), durante o cozimento kraft descontínuo convencional com a utilização de *E. urograndis* como matéria-prima, foram calculados pelo modelo. Em caráter adicional, a concentração mínima de álcali efetivo no centro do cavaco de 4 mm (CC) está indicada na Fig. 3.

A concentração de álcali efetivo no licor ligado revela aumento durante o primeiro terço da fase de aquecimento, aproximando-se do valor máximo após 33 min a 115°C, indicando a difusão como processo dominante. O álcali efetivo, porém, é consumido rapidamente pelas reações químicas que têm início predominantemente no segundo terço do período de aquecimento. A concentração de íons de hidroxila no interior dos cavacos se aproxima da existente externamente aos cavacos somente após um tempo de reação de 30 min à temperatura de cozimento. A concentração residual de íons de hidroxila calculada (após $t = 90+112 = 202$ min), de 0,300 mol/L, concorda perfeitamente com a concentração residual de íons de hidroxila determinada experimentalmente, de 0,296 mol/L.

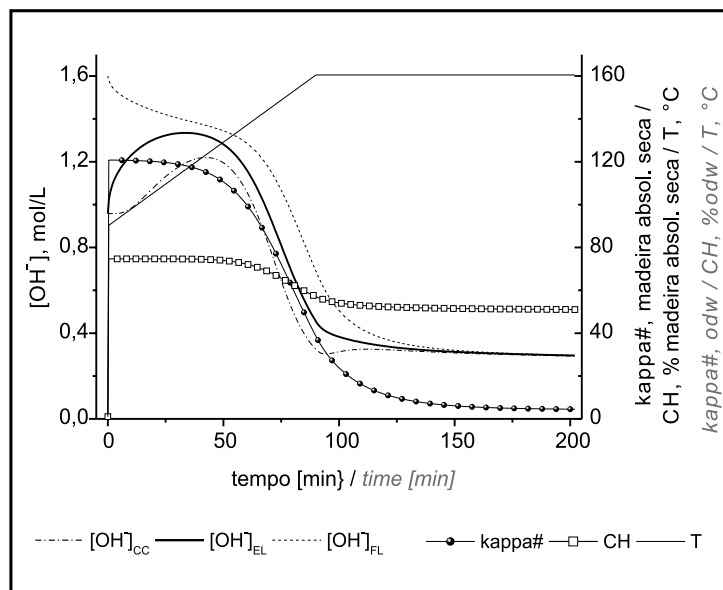


Figura 3 - Desenvolvimento das concentrações de álcali efetivo no licor de cozimento livre (FL) e aprisionado (EL) durante um cozimento kraft convencional de *E. globulus*. As condições foram iguais às do cozimento da planta-piloto (KA440): espessura dos cavacos de 4,0 mm, teor de umidade dos cavacos, $MC_w = 35\%$, densidade dos cavacos, $\rho_{DC} = 0,50$; $[OH^-]_{t=t_0} = 1,60$ mol/L, $[HS^-]_{t=t_0} = 0,245$ mol/L, $L/S = 3,15$ kg/kg

Figure 3 - Course of effective alkali concentrations in the free (FL) and entrapped cooking liquor (EL) during a conventional *E. globulus* kraft cook. The conditions were taken from pilot plant cooking (KA440): chip thickness 4.0 mm, chip moisture content, $MC_w = 35\%$, chip density, $\rho_{DC} = 0.50$; $[OH^-]_{t=t_0} = 1.60$ mol/L, $[HS^-]_{t=t_0} = 0.245$ mol/L, $L/S = 3.15$ kg/kg

alkali concentration in the centre of the 4 mm-chip (CC) is shown in Fig. 3.

The effective alkali concentration in the bound liquor reveals an increase during the first third of the heating-up phase, approaching the maximum value after 33 min at 115°C, indicating that diffusion is the dominating process. The effective alkali, however, is rapidly consumed by the chemical reactions which start predominantly in the second third of the heating-up period. The hydroxyl ion concentration inside the chips approaches that outside the chips only after 30 min reaction time at cooking temperature. The calculated residual hydroxyl ion concentration (after $t = 90+112 = 202$ min) of 0.300 mol/L agrees perfectly with the experimentally determined residual hydroxyl ion concentration of 0.296 mol/L.

ignification and carbohydrate degradation accurately. The specific consumptions of $[OH^-]$ were determined as 0.20 NaOH/kg degraded lignin and 0.45 kg NaOH/kg degraded carbohydrates, respectively, which are only slightly higher as reported by Christensen *et al.* for similar reactions of softwood components (T. Christensen 1983).

The concentration profiles for the effective alkali in both free (FL) and entrapped (EL) liquors (average concentration) during a conventional batch kraft cook using *E. urograndis* as a raw material have been calculated by the model. Additionally, the minimum effective

Validação do Modelo

Uma das vantagens-chave do modelo de distribuição de Andersson é que esclarece apropriadamente alterações havidas nas condições de reação.

Portanto, num primeiro conjunto de experimentos foi simulada a influência de um súbito aumento de $[OH^-]$, de 0,1 mol/L para 1,0 mol/L, após um tempo de reação de 45 min a 160 °C, com uma relação L/S de 40:1, no desenvolvimento da degradação de componentes da madeira. A Fig. 4 exibe a comparação entre números kappa preditos e determinados experimentalmente.

Ainda que até agora só tenham sido realizados alguns poucos experimentos, a concordância entre números kappa calculados e medidos é satisfatória. O desenvolvimento (calculado) de $[OH^-]$, tanto no licor ligado quanto daquele no centro dos cavacos, é perfeitamente comparável devido à elevada relação L/S.

O objetivo do segundo conjunto de experimentos foi a predição da qualidade da polpa não-branqueada, resultante da polpação kraft de *E. globulus* mediante a utilização de um processo descontínuo convencional. A Fig. 5 ilustra uma concordância aceitável entre números kappa e valores de viscosidade simulados e determinados experimentalmente. Ainda que a modelação da viscosidade se baseie num método muito simples, a

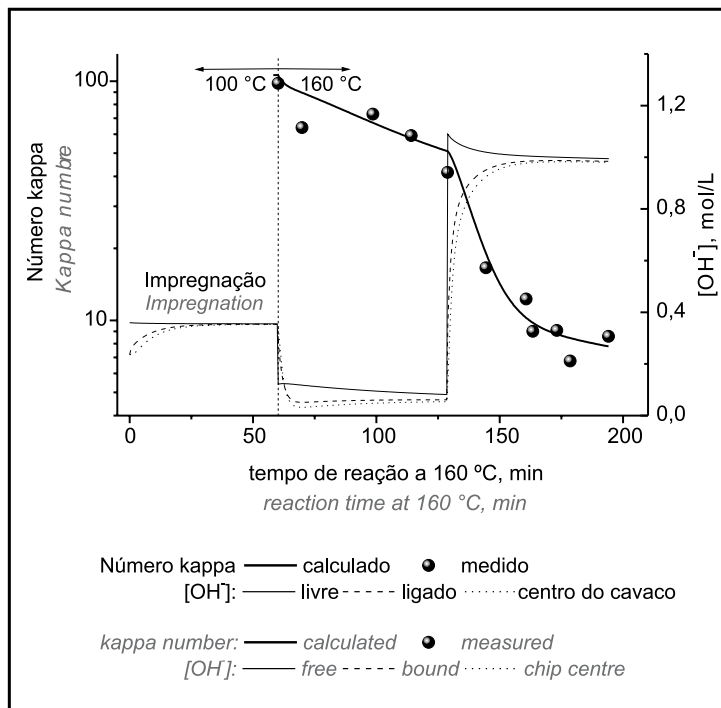


Figura 4 - Comparação dos números kappa preditos e determinados experimentalmente no desenvolvimento da polpação kraft de *E. globulus* durante uma alteração de graduação de $[OH^-]$ de 0,1 mol/L para 1,0 mol/L, após 60 min a 160 °C. Impregnação a 100 °C, $[OH^-] = 0,36$ mol/L, $[HS^-] = 0,16$ mol/L, $[Na^+] = 0,52$ mol/L. Condições de cozimento constantes: espessura dos cavacos 1,9 mm, teor de umidade dos cavacos, $MC_w = 31,6\%$, densidade dos cavacos, $\rho_{DC} = 0,50$; L/S = 40:1, $[HS^-] = 0,30$ mol/L, $[Na^+] = 1,5$ mol/L, $T = 160$ °C

Figure 4 - Comparison of predicted and experimentally determined kappa numbers in the course of kraft pulping of *E. globulus* during a step change of $[OH^-]$ from 0.1 mol/L to 1.0 mol/L after 60 min at 160 °C. Impregnation at 100 °C, $[OH^-] = 0.36$ mol/L, $[HS^-] = 0.16$ mol/L, $[Na^+] = 0.52$ mol/L. Constant cooking conditions: chip thickness 1.9 mm, chip moisture content $MC_w = 31.6\%$, chip density, $\rho_{DC} = 0.50$; L/S = 40:1, $[HS^-] = 0.30$ mol/L, $[Na^+] = 1.5$ mol/L, $T = 160$ °C

comparável devido à alta relação L/S.

The aim of the second set of experiments was the prediction of the unbleached pulp quality derived from *E. globulus* kraft pulping using a conventional batch process. Fig. 5 illustrates an acceptable agreement between simulated and experimentally determined kappa numbers and viscosity values. Even though the modelling of viscosity is based on a very simple approach, the viscosity is predicted more precisely as compared to the kappa number. The latter reduces only by

Validation of the Model

One of the key advantages of the distribution model from Andersson is that it accounts for changes in the reaction conditions appropriately.

Therefore, in a first set of experiments the influence of a sudden increase of $[OH^-]$ from 0.1 mol/L to 1.0 mol/L after a reaction time of 45 min at 160 °C and a L/S ratio of 40:1 on the course of the degradation of wood components was simulated.

Fig. 4 displays the comparison between predicted and experimentally determined kappa numbers. Even though only a few experiments were carried out so far, the agreement between calculated and measured kappa numbers is satisfactory. The (calculated) course of $[OH^-]$ in both the bound liquor and the chip centre is quite com-

viscosidade é predita com maior precisão quando comparada com o número kappa. Este último se reduz somente em 3,5 unidades quando se aumenta o fator H de 300 para 800. A pequena alteração do número kappa durante prolongamento significativo do tempo de cozimento pode ser atribuída a uma precipitação progressiva de lignina dissolvida, paralelamente a uma redução da concentração de álcali efetivo.

CONCLUSÕES

O modelo cinético proposto descreve adequadamente o desempenho da degradação de lignina e carboidratos e das cisões de cadeias de celulose durante a polpação kraft de *E. globulus*. Pela primeira vez foi também considerada a influência de $[Na^+]$ num modelo cinético de polpação abrangente. A boa correspondência entre os parâmetros preditos da polpa não-branqueada e os determinados experimentalmente confirma a adequação do modelo de distribuição introduzido por Andersson *et al.* para estudos de otimização off-line de cozimentos kraft industriais. Terão de ser aplicados mais esforços no sentido de elucidar o efeito da força iônica na cinética de deslignificação e de degradação de carboidratos.]

AGRADECIMENTO

Foi provido suporte financeiro pelo governo austríaco, pelas províncias de Áustria Baixa, Áustria Alta e Caríntia, bem como pela Lenzing AG. Também expressamos nossa gratidão à Universidade Johannes Kepler, de Linz, à Universidade de Recursos Naturais e Biociências Aplicadas, de Viena, e à Lenzing AG, pelas suas contribuições em espécie. ▲

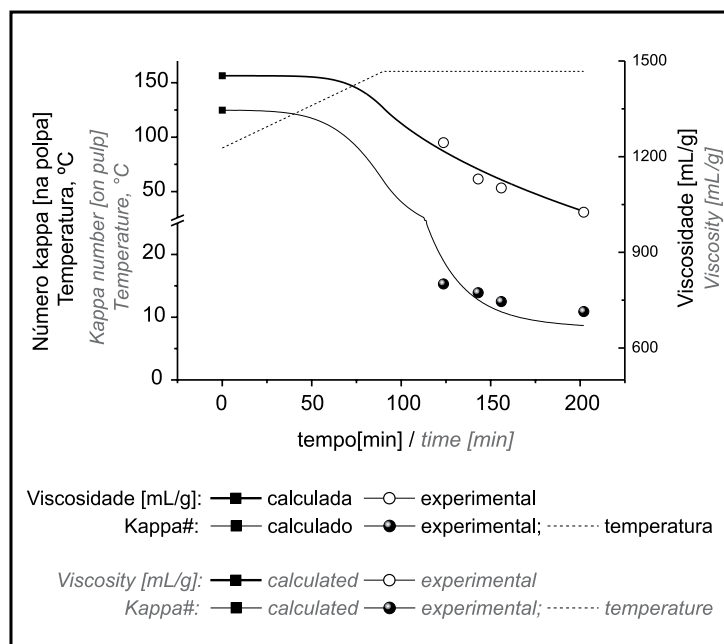


Figura 5 - Números kappa e viscosidades medidos e preditos em função dos fatores H de um cozimento kraft intermitente convencional de *E. globulus*. As condições foram iguais às do cozimento da planta-piloto (KA440): espessura dos cavacos 4,0 mm, teor de umidade dos cavacos, $MC_w = 35\%$, densidade dos cavacos, $\rho_{DC} = 0,50$; $[OH^-]t=t_0 = 1,60$ mol/L, $[HS^-]t=t_0 = 0,245$ mol/L, $L/S = 3,15$ kg/kg

*Figure 5 - Measured and predicted kappa numbers and viscosities as a function of H-factors of conventional batch kraft cooking of *E. globulus*. The conditions were taken from pilot plant cooking (KA440): chip thickness 4.0 mm, chip moisture content, $MC_w = 35\%$, chip density, $\rho_{DC} = 0.50$; $[OH^-]t=t_0 = 1.60$ mol/L, $[HS^-]t=t_0 = 0.245$ mol/L, $L/S = 3.15$ kg/kg*

correspondence between predicted and experimentally determined unbleached pulp parameters confirms the suitability of the distribution model introduced by Andersson et al. for offline optimization studies of industrial kraft cooks. More effort has to be undertaken to elucidate the effect of ionic strength on delignification and carbohydrate degradation kinetics.

ACKNOWLEDGMENT

Financial support was provided by the Austrian government, the provinces of Lower Austria, Upper Austria and Carinthia as well as by the Lenzing AG. We also express our gratitude to the Johannes Kepler University, Linz, the University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna, and Lenzing AG for their in kind contributions. ▲

3.5 units when increasing the H-factor from 300 to 800. The low change in kappa number during a significant prolongation of cooking time may be attributed to a progressive precipitation of dissolved lignin parallel to a decrease in the effective alkali concentration.

CONCLUSIONS

*The proposed kinetic model adequately describes the performance of lignin and carbohydrate degradation and cellulose chain scissions during kraft pulping of *E. globulus*. For the first time, also the influence of $[Na^+]$ was considered in a comprehensive kinetic pulping model. The good*

REFERÊNCIAS / REFERENCES

- Andersson, N.; Wilson, D.; Germgard, U. (2003a): Model-based kraft cooking optimisation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 18 (4) 446-453
- Andersson, N.; Wilson, D. I.; Germard, U. (2003b): An improved kinetic model structure for softwood kraft cooking. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 18 (2) 200-209
- Andersson, R.; Liden, J.; Oehman, L.-O. (2003): The Donnan theory applied to pulp washing - experimental studies on the removal of anionic substances from an assumed fiber lumen volume and from the fiber wall. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 18 (4) 404-412
- Christensen, T.; Albright, L. F.; Williams, T. J. (1983): A kinetic mathematical model for the kraft pulping of wood. *Tappi Proceedings - Annual Meeting* 239-246
- Donnan, F. G. (1912): The Theory of Membrane Equilibrium in the Presence of a Non-dialyzable Electrolyte. *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* 17 572
- Donnan, F. G.; Harris, A. B. (1911): Osmotic Pressure and Conductivity of Aqueous Solutions of Congo Red and Reversible Membrane Equilibria. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 99 1554-77
- Gierer, J. (1980a): Chemical Aspects of Kraft Pulping. *Wood Science and Technology* 14 241-266
- Gierer, J.; Noren, I. (1980b): On the course of Delignification During Kraft Pulping. *Holzforschung* 34 197-200
- Gilarranz, M. A.; Santos, A.; Garcíá, J.; Oliet, M.; Rodríguez, I. M. (2002): Kraft Pulping of Eucalyptus globulus: Kinetics of Residual Delignification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 1955-1959
- Gustafson, R. R.; Sleicher, C. A.; McKean, W. T.; Finlayson, B. A. (1983): Theoretical model of the kraft pulping process. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 22 (1) 87-96
- Hepp, M. D. Process for continuously guiding liquids when digesting pulp in a digester. 1997.
- Kondo, R.; Sarkanen, K. V. (1984): Kinetics of Lignin and Hemicellulose Dissolution during the Initial Stage of Alkaline Pulping. *Holzforschung* 38 (1) 31-36
- Lindgren, C. T.; Lindström, M. E. (1997): Kinetics of the bulk and residual delignification in kraft pulping of birch and factors affecting the amount of residual phase lignin. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 12 (2) 124-134
- Lindgren, J. Experimental studies of the acid/base properties and metal ion affinities of wood fibres. PhD Thesis, Umea University, Sweden, Umea, 2000.
- McKibbins, S. (1960): Application of diffusion theory to the washing of kraft cooked wood chips. *Tappi J.* 43 (10) 801-805
- Miksche, G. E. (1972): Zum alkalischen Abbau der p-Alkoxy-arylglycerin- β -arylätherstrukturen des Lignins. Versuche mit erythro-Veratrylglycerin- β -guajacyläther. *Acta Chem. Scand.* 26 (8) 3275-3281
- Pekkala, O. (1983): Some features of residual delignification during kraft pulping of Scots Pine. *Paperi ja Puu* 65 (4) 251-263
- Rasanen, E. (2003): Modelling ion exchange and flow in pulp suspensions. *VTT Publications* 495 1-62, I1-I10, III-I26, III1-III32, IV1-IV35
- Santos, A.; Rodríguez, I. M.; Gilarranz, M. A.; Moreno, D.; Garcíá-Ochoa, F. (1997): Kinetic Modeling of Kraft Delignification of Eucalyptus globulus. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 4114-4125
- Sixta, H.; Editor; *Handbook of Pulp*, Volume 1, 2006.
- Sixta, H.; Schelosky, N.; Milacher, W.; Baldinger, T.; Röder, T. In *Characterization of Alkali-soluble Pulp Fractions by chromatography*, 11th ISWPC, Nice, France, June 11-14, 2001; pp 655-658.
- Vroom, K. E. (1957): The "H" Factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. *Pulp and Paper Magazine of Canada* 58C 228-231
- Zaranyika, M. F.; Madimu, M. (1989): Heterogeneous dilute acid hydrolysis of cellulose: a kinetic model for the hydrolysis of the difficultly accessible portion of cellulose based on Donnan's theory of membrane equilibria. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 27 (6) 1863-72