

Artigo

Análise de Modelos Cinéticos para a Taxa de Deslignificação Com Oxigênio no Processo Industrial de Pré-Branqueamento da Polpa Celulósica

Miguel, B. C. M.; da Costa Jr., E. F.

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), 1392-1419. Data de publicação na Web: 08 de outubro de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Analysis of Kinetic Models for the Rate of Delignification with Oxygen in the Industrial Process of Pre-Bleaching Cellulose Pulp

Abstract: Lignin is a macromolecule formed from three precursors *p*-hydroxy-cinnamic-alcohols. This substance is present in the cellulosic pulp and decreases its whiteness. Therefore, it must be removed by delignifying agents in the bleaching process of the cellulosic pulp. Since the use of oxygen as a delignifying agent of cellulosic pulp, researchers have proposed mathematical models to describe the phenomenon of delignification. The literature on mathematical modeling of the oxygen delignification process is vast and complex, involving kinetic concepts, mass transfer and calculations related to reactors. In this work, a history of the oxygen delignification process and a survey of the types of models of this process are presented. The levels of complexity of each model and their applicability are analyzed and discussed, being they classified according to criteria established in this work.

Keywords: Delignification; modeling; cellulose.

Resumo

A lignina é uma macromolécula formada a partir de três álcoois *p*-hidróxi-cinâmicos precursores. Esta substância está presente na polpa celulósica e diminui a alvura da mesma. Logo, ela precisa ser removida por agentes deslignificantes no processo de branqueamento da polpa celulósica. Desde a utilização do oxigênio como agente deslignificante da polpa celulósica, pesquisadores têm propostos modelos matemáticos para descrever o fenômeno de deslignificação. A bibliografia sobre modelagem matemática do processo de deslignificação com oxigênio é vasta e complexa, envolvendo conceitos cinéticos, de transferência de massa e de cálculo de reatores. Neste trabalho é apresentado um histórico do processo de deslignificação com oxigênio e um levantamento dos tipos de modelos deste processo. Analisam-se e discutem-se os níveis de complexidade de cada modelo e sua aplicabilidade, sendo os mesmos classificados segundo critérios estabelecidos neste trabalho

Palavras-chave: Deslignificação; modelagem; celulose.

* Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Presidente Antônio Carlos 6627, CEP 31270-901, Campus Pampulha, Departamento de Engenharia Química – DEQ, Belo Horizonte - MG, Brasil.

✉ brunomassonmiguel@hotmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180095](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180095)

Análise de Modelos Cinéticos para a Taxa de Deslignificação Com Oxigênio no Processo Industrial de Pré-Branqueamento da Polpa Celulósica

Bruno César Masson Miguel,* Esly Ferreira da Costa Junior

Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Presidente Antônio Carlos 6627, CEP 31270-901, Campus Pampulha, Departamento de Engenharia Química – DEQ, Belo Horizonte - MG, Brasil.

* brunomassonmiguel@hotmail.com

Recebido em 10 de maio de 2018. Aceito para publicação em 13 de setembro de 2018

1. Introdução

2. Análise dos Modelos Cinéticos

- 2.1. Modelo cinético em uma região ou modelo geral
- 2.2. Modelo cinético em duas regiões
- 2.3. Modelos cinéticos baseados na partição da lignina em função da atividade
- 2.4. Modelos cinéticos adimensionais
- 2.5. Modelos cinéticos associados à análise da transferência de massa do O₂

3. Conclusão

1. Introdução

De acordo com Carvalho *et al.*, a lignina é uma macromolécula produzida a partir de três álcoois p-hidróxi-cinâmicos precursores.¹ Os quais, segundo Piló-Veloso *et al.* são os álcoois: paracumarílico, coniferílico e sinapílico que estão representados na Figura 1.² De acordo com D'almeida, um dos grupos funcionais mais encontrados na lignina são os grupos hidroxilas que podem ser fenólicos ou alifáticos.³

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

Um dos reagentes utilizados na deslignificação é o oxigênio. De fato, de acordo com Dence e Reeve, a deslignificação com oxigênio pode ser definida como o uso de oxigênio e NaOH para remover a fração de lignina da polpa não branqueada.⁴

De acordo com Zou, a estrutura fenólica livre desempenha importante papel na deslignificação com oxigênio.⁵ Segundo Ventorim, o grupo hidroxílico fenólico da molécula do lado esquerdo da equação presente na Figura 2 reage com a hidroxila proveniente do NaOH para formar o íon fenolato.⁶ Este por sua vez, reage com o oxigênio para formar um hidroperóxido reativo intermediário.⁶ De acordo com Miller *et al.*, os produtos provenientes da degradação da deslignificação com oxigênio

são predominantemente ácidos orgânicos e dióxido de carbono.⁷

Industrialmente, a deslignificação com oxigênio ocorre em uma unidade de processo da fábrica de papel e celulose denominada de pré-branqueamento ou pós-polpação.

As principais variáveis que afetam a deslignificação são: temperatura, pressão

parcial de O₂, concentração de hidroxila, número Kappa e tempo de residência. As faixas de valores destas variáveis dependem da consistência da polpa a ser oxidada conforme a Tabela 1, que apresenta faixas de operação típicas de deslignificação com oxigênio de madeira *softwood* proveniente do processo *Kraft*.⁴

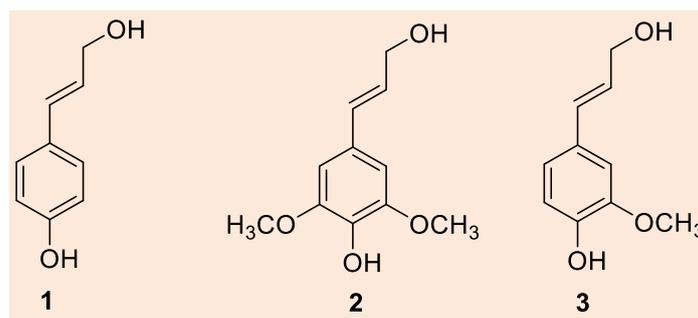


Figura 1. Estruturas dos álcoois precursores da lignina: 1-álcool paracumarílico, 2-álcool sinapílico, 3-álcool coniferílico (adaptado de Piló-Veloso *et al.*)²

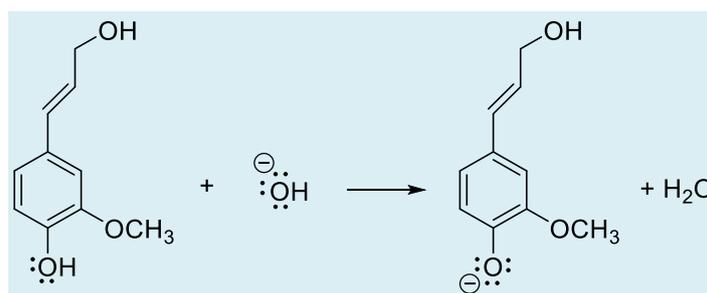


Figura 2. Reação do grupo hidroxílico fenólico com a hidroxila proveniente do NaOH para formar o íon fenolato (adaptado de Ventrinim)⁶

Tabela 1. Faixas de operação típicas de deslignificação com oxigênio (*softwood*)⁴

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

O objetivo do processo de deslignificação com oxigênio é diminuir o consumo de produtos químicos na etapa de branqueamento, diminuindo custos e mitigando o impacto ambiental.

De acordo com Hart e Rudie,⁸ desde 1867 que o oxigênio é reconhecido como agente deslignificante, pois neste ano foi patenteado o "Improvement in Bleaching of Paper Pulp" por Joy e Campbell,⁹ que envolvia a passagem de ar aquecido na polpa agitada em suspensão. Este processo ocorreu à pressão atmosférica.

Em 1915, o estado da arte teve um avanço por Mueller com sua patente que previa a operação pressurizada e a adição de um hidrato de metal alcalino terroso.⁹ Porém, apesar destes avanços, a prática operacional na indústria de uma unidade de deslignificação com oxigênio não era viável economicamente, pois ainda havia algumas condições, obstáculos e entraves tecnológicos que precisavam ser superados.

Um desses entraves era a degradação da celulose durante a deslignificação, o que causava a diminuição da viscosidade da polpa.⁹ Esta degradação se deve à baixa seletividade do oxigênio. Este obstáculo foi superado por Robert *et al.*⁹ Eles descobriram que a degradação dos polissacarídeos era mitigada pela adição de sais de magnésio no processo de deslignificação com oxigênio.⁹

Outro entrave era a dificuldade de separação do ar em seus constituintes. Esta dificuldade foi superada gradualmente através do desenvolvimento do processo criogênico industrial para a liquefação e fracionamento do ar. Os constituintes do ar foram comercializados por Georges Claude.⁴

De acordo com Hsu e Hsieh, foi somente em 1950 que Nikitin e Akin pesquisaram o uso do oxigênio molecular como agente deslignificante de polpas.¹⁰

Portanto, o desenvolvimento tecnológico gradual de pressurização de reatores, de separação e purificação do ar para a obtenção do oxigênio molecular e as descobertas de

substâncias que protegem os carboidratos impulsionaram a aplicação prática operacional da deslignificação com oxigênio.

O primeiro projeto com a implantação e comissionamento de uma unidade de deslignificação com oxigênio ocorreu na África do Sul, no final da década de 60 e início da década de 70, pela indústria SAPPI (*South African Pulp and Paper Industries*), segundo Rowlandson.¹¹ Logo depois, a Suécia instalou sua primeira planta.¹² Após essa aplicação prática industrial seria natural que se comesse uma investigação de fatores e variáveis que influenciam a taxa de deslignificação com oxigênio para identificar oportunidades de aumentar o rendimento do processo. Estas investigações culminaram no início de uma vasta e rica produção científica literária que visa descrever o processo de deslignificação com oxigênio através de equações matemáticas.

Os primeiros pesquisadores a investigar os efeitos das variáveis de processo na taxa de deslignificação foi Hartler *et al.*¹³ No entanto, não investigaram o efeito da qualidade da mistura.¹³ Concluíram que a pressão parcial de oxigênio (variando na faixa de $3,1 \cdot 10^5$ a $1,7 \cdot 10^6$ N/m²) e a consistência da polpa (5 a 30 %) não têm efeito na redução do número Kappa.¹³

Edwards e Nordberg, considerando a pressão de oxigênio constante desenvolveram um modelo cinético geral para o branqueamento com oxigênio.¹⁴ Para o desenvolvimento deste modelo foi assumido que o processo de deslignificação era controlado pela reação química, porém não houve verificação experimental.¹⁵

Para eliminar o efeito da diminuição da concentração de NaOH no meio reacional, Jarrehult e Samuelson realizaram experimentos em consistência extremamente baixa (0,2 e 1 %).¹⁶ Porém, segundo Olm e Teder, nenhum modelo foi desenvolvido.¹⁷ A taxa de deslignificação real não poderia ser obtida por causa da deslignificação detectada no período de pré-aquecimento da polpa.¹⁸ Porém, experimentos posteriores de outros

pesquisadores eliminaram a deslignificação no período de pré-aquecimento da polpa para obtenção de melhores resultados.

Evans *et al.* em seus estudos da cinética de deslignificação em baixa consistência concluíram que a transferência de massa pode ser importante devido à magnitude da energia de ativação predita para seu modelo.¹⁹ Isso contraria de certa forma os resultados de Hartler *et al.* e de Edwards e Nordberg que concluíram que o processo é limitado pela taxa de reação química.^{13,14}

Assumindo que a decomposição da lignina ocorre através de um número infinito de

reações paralelas de primeira ordem, Schön mostrou que a taxa de degradação polimérica da lignina pode ser descrita pela Equação 1.²⁰ Segundo Agarwal essa equação é válida assumindo-se que não ocorre dilatação das fibras durante a reação e que a concentração de reagentes são constantes.²¹ De acordo com Zou, essa equação geral pode descrever adequadamente a taxa de deslignificação com oxigênio.⁵ Sarkanen e Johanson sugeriram que k_L incorporasse a dependência da temperatura, da concentração de hidroxila e da pressão parcial de oxigênio conforme Equação 2.²²

$$-r_L = k_L \cdot L^\alpha \quad (1)$$

$$k_L = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot [OH^-]^\gamma \cdot [P_{O_2}]^\beta \quad (2)$$

Na qual, $-r_L$ é a taxa de deslignificação em relação à quantidade de lignina (mg de lignina/g de polpa/min), L é o conteúdo de lignina presente na polpa (% ou mg), t é o tempo de reação (min) que está implícito na taxa de deslignificação, k_L é a constante da taxa de reação (min^{-1}), k_0 é o fator de frequência ou fator pré-exponencial ($(min^{-1}) \cdot (g/L)^\gamma \cdot (Mpa)^\beta$), E_a é a energia de ativação ($J \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$), T é temperatura absoluta da reação (K), R é a constante universal dos gases ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), $[OH^-]$ é a concentração de hidroxila (g/L), $[P_{O_2}]$ é a pressão parcial de oxigênio (MPa ou psia), α é a ordem de reação (adimensional) relacionado à influência da quantidade de lignina, γ é a ordem de reação (adimensional) relacionado à influência da concentração de hidroxila, β é a ordem de reação (adimensional) relacionado à influência da pressão parcial de oxigênio. Alguns autores utilizam a concentração de oxigênio (kg/m^3 de licor branco ou simplesmente mol/L) ao invés da pressão parcial de oxigênio.^{23,24} Outros, porém, propuseram modelos sem esta variável.²⁵

O conjunto de valores A , E_a , α , β e γ são os parâmetros do modelo. Este conjunto de valores normalmente é obtido de forma empírica através de tratamento estatístico (regressão não linear por meio da minimização da função somatório dos quadrados dos erros) dos conjuntos de dados obtidos experimentalmente ou coletados no processo industrial. Após a obtenção do modelo se faz a validação através de outro conjunto de dados não empregado na regressão.

Segundo Iribarne e Schroeder o número Kappa, representado pela letra K , é proporcional ao conteúdo de massa de lignina na polpa remanescente, conseqüentemente o número Kappa é comumente utilizado para determinar a quantidade de lignina.²⁶ De acordo com Tasman e Berzins, a relação entre a quantidade de lignina de polpa Kraft não branqueadas e o número Kappa pode ser expresso através da Equação 3.²⁷ Combinando-se as Equações 1 e 3 obtém-se a Equação 4.

$$L = 0,15 \cdot K \quad (3)$$

$$-r_K = k' \cdot K^\alpha \quad (4)$$

$$k' = 0,15^{\alpha-1} \cdot k_L \quad (5)$$

Alguns autores simplesmente consideram a equação geral da forma apresentada pela Equação 6 e o termo k pela Equação 7. O termo $0,15^{\alpha-1}$ presente na Equação 5 e o termo

k_0 presente na Equação 2 são incorporados em um novo fator pré-exponencial representado pela letra A conforme Equação 8. A Equação 7 é similar a Equação 2.

$$-r_K = k \cdot K^\alpha \quad (6)$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot [OH^-]^\gamma \cdot [P_{O_2}]^\beta \quad (7)$$

$$A = 0,15^{\alpha-1} \cdot k_0 \quad (8)$$

Na qual, $-r_K$ é a taxa de deslignificação em relação ao número Kappa. Uma das vantagens da Equação 6 é que ela pode ser integrada resultando na Equação 9 com K_0 sendo o número Kappa inicial. Manipulando a Equação 9 obtemos a Equação 10 na qual o número

Kappa está em função do tempo ($K=f(t)$) e que o mesmo pode ser estimado em várias condições de reações dependendo de k .⁵ A Equação 9 é linear passando pela origem com inclinação igual a k e a Equação 10 é uma curva decrescente.

$$\frac{K^{1-\alpha} - K_0^{1-\alpha}}{\alpha-1} = kt, \quad \alpha \neq 1 \quad (9)$$

$$K = \left[\frac{1}{K_0^{(\alpha-1)}} + (\alpha-1)kt \right]^{\frac{1}{(\alpha-1)}}, \quad \alpha \neq 1 \quad (10)$$

Vários pesquisadores propuseram modelos baseados na Equação 1 que representa a taxa de variação da quantidade de lignina no tempo ou baseados na Equação 6 que representa a taxa de variação do Número Kappa com o tempo^{21,26,28-30}

Há vários modelos existentes na literatura. O que difere um modelo de outro são as condições experimentais, número Kappa inicial, tipo de reator utilizado no

experimento, tipo e origem da madeira, variáveis de operação e consistência da polpa que juntos refletem nos parâmetros do modelo.

Neste trabalho será apresentada uma revisão da literatura dos modelos cinéticos da taxa de deslignificação com oxigênio. Para tanto foi feito uma classificação destes modelos segundo alguns critérios descritos a seguir. Para melhor compreensão, os modelos

são agrupados segundo a classificação proposta em subitens.

2. Análise dos Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos de deslignificação com oxigênio podem ser divididos em cinco diferentes categorias.

A primeira categoria é caracterizada por ser um modelo baseado na Equação geral 1 ou 6.^{15,21,26,29,30} Este modelo também é denominado de “modelo em uma região” porque considera que a lignina possui somente um estágio de dissolução no meio reacional ao longo do tempo. Consequentemente, a taxa de reação é governada por uma única expressão do tipo da Equação 1 ou 6 em todo o intervalo de tempo da reação. O modelo pode ser assumido de pseudo-primeira ordem em relação à variável lignina ou ao número Kappa, quando $\alpha = 1$, antes da aplicação de técnicas estatísticas aos dados experimentais para a determinação de β e γ .^{28,29} Porém, quando o modelo não é assumido de pseudo-primeira ordem em relação à lignina ou Kappa, o valor da ordem de reação destas variáveis geralmente está em torno do ponto médio do intervalo expresso pela Equação 13, na parte superior deste intervalo ou sendo o próprio valor máximo do intervalo que foi atribuído por Agarwal *et al.*^{15,17,21,30,31}

A segunda categoria é caracterizada por um modelo que considera duas fases de dissolução da lignina denominada de modelo

de duas regiões. Alguns autores consideram ordem de reação igual a 1 (pseudo-primeira ordem) em relação à lignina (ou ao número Kappa) para cada fase e outros consideram diferentes ordens de reação para a variável lignina na equação do modelo matemático.^{15,17,26} Segundo Sucilo, o coeficiente de determinação R^2 apresenta melhores resultados em modelos baseados em duas regiões do que modelos baseados em uma região.³²

A terceira categoria engloba os modelos que se baseiam no conceito de Ackert de que a lignina é particionada em frações dependendo de sua atividade.^{23,24,33}

A quarta categoria de modelos matemáticos engloba aqueles que são baseados em parâmetros adimensionais. O uso destes parâmetros tem como objetivo generalizar os efeitos do número Kappa inicial, viscosidade intrínseca, condições experimentais e condições de polpação antes da deslignificação com oxigênio.³⁴

A quinta categoria são modelos elaborados a partir de uma análise sistemática de transferência de massa do oxigênio da fase gasosa para a fase líquida e desta para o interior das fibras. São modelos que de acordo com Hsu e Hsieh, a taxa de reação é função das variáveis de processo (temperatura, pressão parcial de oxigênio, concentração de NaOH), do número Kappa e dos efeitos da transferência de massa que são expressos pelos coeficientes volumétricos de transferência de massa do oxigênio do gás para o líquido ($k_l a_l$) e do líquido para o sólido ($k_s a_s$) conforme Equação 11.¹⁵

$$r_K = f(k_l a_l, k_s a_s, k, [OH^-], P_{O_2}, T, K) \quad (11)$$

Alguns pesquisadores consideram que os efeitos associados a sistemas heterogêneos (i. e. transferência de massa entre fases) de baixa, média e alta consistência estão de certa forma inseridos nas constantes cinéticas.²⁴ Porém, de acordo com Heiningen *et al.*, é improvável que as constantes cinéticas incorporem as limitações à transferência de

massa quando se usa a oxigenação separada do liquor nos experimentos.^{17,18,21} Seja como for, a este trabalho não compete julgar se as constantes cinéticas incorporam ou não as limitações de transferência de massa. Logo, no ensejo de categorizar os modelos matemáticos de deslignificação com oxigênio, os modelos que consideram os efeitos e

limitações da transferência de massa, constantes de difusão, entre outros no equacionamento para obtenção do modelo estarão na categoria de modelos associados à análise de transferência de massa de oxigênio no meio reacional.

2.1. Modelo cinético em uma região ou modelo geral

A deslignificação com oxigênio é uma reação heterogênea que ocorre em um sistema trifásico no qual estão presentes as

fibras de celulose e oxigênio dissolvido em meio aquoso.³⁵ Segundo Schmal, a taxa de reação de sistemas heterogêneos pode ser expressa por uma função mais abrangente denominada de taxa de processo.^{35,36} Logo, os fenômenos relacionados às reações heterogêneas (como por exemplo, a transferência de massa, adsorção, convecção) podem ser simplificados através de uma abordagem homogênea a respeito do meio reacional.^{21,35} Associando as Equações 6 e 7, a taxa de degradação polimérica da lignina proposta por Schön pode ser escrita pela Equação 12.²⁰

$$-r_K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot [OH^-]^\gamma \cdot [P_{O_2}]^\beta \cdot K^\alpha \quad (12)$$

Segundo Doğan e Gürüz, as faixas dos parâmetros da Equação 6 e 7 variam

geralmente, de acordo com os intervalos indicado pelas Equações 13.³⁴

$$[(0,1 \leq \gamma \leq 2,0); (0,1 \leq \beta \leq 1,3); (1,0 \leq \alpha \leq 7,7)] \quad (13)$$

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

Agarwal *et al.* realizaram uma pesquisa detalhada sobre a cinética de deslignificação com oxigênio para madeiras *southern hardwood* e propuseram um modelo cinético

baseado em um único estágio para a taxa de deslignificação, conforme Equação 14.²¹ Os experimentos foram realizados numa ampla faixa de condições industriais significativas de temperatura (90, 100 e 110 °C), pressão (138, 414 e 690 kPa) e concentração de NaOH (1,5, 2,5, e 3,5 %).

$$-r_K = 2,36 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{107,2}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,92} \cdot P_{O_2}^{0,53} \cdot K^{7,7} \quad (14)$$

Os experimentos iniciais foram conduzidos na consistência de 12 % e número Kappa inicial de 13,2. O modelo proposto pela Equação 14 apresenta uma ordem de reação elevada em relação ao número Kappa evidenciando forte dependência em relação a esta variável. Agarwal *et al.* suspeitaram que a alta ordem em relação ao número Kappa poderia ser devido a certos obstáculos, tal como a resistência ao transporte de oxigênio.²¹ Para verificar sua suspeita, experimentos adicionais foram conduzidos em consistência ultra-baixa (0,5, 1 e 2 %). Através dos resultados destes experimentos foi observado que a diluição não melhorou significativamente a taxa de deslignificação, sugerindo que a transferência de massa não interferiu na velocidade de reação nestes experimentos. Logo, Agarwal *et al.* concluíram que a resistência a transferência de massa não foi responsável pela alta ordem de reação em relação ao número Kappa.²¹ Porém, Agarwal *et al.* apontaram que Vincent *et al.* ao diluir a polpa de *eucalyptus* observaram aumento na taxa de deslignificação.^{21,37}

De acordo com Axegard, a alta ordem de reação observada pode ser devido ao fato de que um grande número de reações de primeira ordem paralelas ocorre simultaneamente.³⁸ Schön apontou que existem situações similares em processos petroquímicos nos quais alta ordem de

reações são também observados.²⁰ Nestes casos, a explicação é que ocorrem muitas reações de primeira ordem concomitantemente com a reação de hidrodessulfurização e hidrodensnitrificação do óleo.²⁰ De acordo com Violette, a explicação para alta ordem de reação em relação ao número Kappa é devido ao fato de diferentes espécies de lignina reagirem ao mesmo tempo em que a reação de primeira ordem.²⁵ De acordo com Myers e Edwards, as altas ordens de reação em relação à variável número Kappa refletem o uso de apenas um conteúdo de lignina inicial ao longo de todo o tempo de reação, por isso a minimização da função erro na regressão fornece ordem de reação anormal para esta variável.²³ Ademais, segundo Violette, o modelo proposto por Agarwal *et al.* seria mais um postulado descritivo de modelagem cinética do que atribuição à ordem de reação.^{21,25}

2.1.2. O modelo de Violette (2003)

No intuito de aumentar a seletividade pela implementação de novas tecnologias e pela combinação de tecnologias existentes, Violette explorou a influência de aditivos poliméricos na reação de deslignificação com oxigênio.²⁵ O aditivo galactomanano está representado na Figura 3.

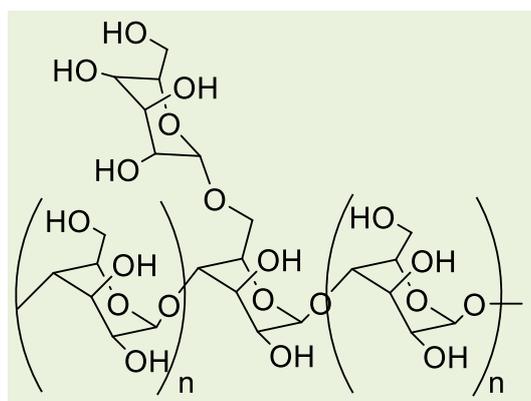


Figura 3. Fórmula estrutural do galactomanano

Violette fundamentou sua tese na hipótese que os radicais oxigênio podem ser isolados ou presos por pequenas concentrações de aditivos poliméricos adsorvidos pela parede celulósica atuando como barreiras de proteção para a mesma, assim evitando sua degradação polimérica.²⁵

$$\Delta[NaOH] = 0,139 (g/L) \cdot \Delta K \quad (15)$$

$$\Delta[NaOH] = 0,168 (g/L) \cdot \Delta k_c + 0,2 g/L \quad (16)$$

O k_c é o número Kappa corrigido. Os modelos são lineares, não depende das condições de operação e depende somente do número Kappa. A Equação 15 considera que a variação de NaOH é diretamente proporcional à variação do número Kappa. A Equação 16 possui inclinação maior que a Equação 15 e intercepta o eixo y em 0,2. De acordo com Violette, a pequena interceptação com o eixo y nesta equação

$$-r_K = 4,0 \times 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{7140}{T}\right) \cdot [NaOH]^{0,588} \cdot K^{3,12} \quad (17)$$

Na qual, K é o número Kappa, t é o tempo (min), T é a temperatura (K), $[NaOH]$ é a concentração de hidróxido de sódio (g/L).

Violette não examina a interferência do oxigênio (em todos os experimentos a pressão de oxigênio foi de 100 Psig), no entanto afirma em suas recomendações que a utilização do oxigênio e de outros fatores tais como o tipo de polpa e o número Kappa inicial devem ser investigados para melhorar os modelos cinéticos de deslignificação com aditivos.²⁵ Como o modelo proposto por Violette não contempla a pressão de oxigênio, ele pode ser talvez utilizado em situações quando não se tem acesso à pressão parcial de oxigênio.²⁵

Violette concluiu que o aditivo polimérico galactomanano aumentou

Violette testou sete modelos explorando as condições que poderiam influenciar o consumo de NaOH.²⁵ Os dois modelos que melhor descrevem o consumo de NaOH versus o número Kappa são representados pelas Equações 15 e 16.

significa o NaOH consumido na extração de alguns dos componentes do número Kappa.²⁵

Violette testou vários tipos de modelos para a taxa de deslignificação.²⁵ Dentre os modelos testados o que apresentou melhor coeficiente de determinação é da forma indicada pela Equação 17.

significativamente a seletividade.²⁵ A concentração de 2 % em massa deste polímero aumentou a seletividade da lignina-celulose em 30 %. O polímero glucomannan apresentou comportamento parecido com o galactomanano, porém os outros polímeros não apresentaram resultados satisfatórios. Violette aponta que, embora o foco de seu trabalho fosse evitar a degradação da celulose através de aditivos poliméricos, estes aditivos também aumentaram a taxa de remoção da lignina.²⁵

2.1.3. O modelo de Ji, Wheeler e Heiningen (2007)

De acordo com Ji *et al.*, vários estudos de deslignificação com oxigênio foram

realizados em reatores batelada nos quais a concentração de oxigênio e NaOH variava ao longo da reação.²⁹ Ji *et al.* estudaram a deslignificação com oxigênio em um reator CSTR chamado de “Berty Reator” no qual a concentração de O_2 e NaOH são constantes durante todo o experimento.²⁹ O objetivo principal de se usar um reator desse tipo é determinar de forma independente a influência da concentração de NaOH e da pressão parcial de oxigênio na taxa de deslignificação.

Um ponto a ressaltar do estudo de Ji *et al.* é que a quantidade de lignina foi corrigida pelo conteúdo de ácidos hexenurônicos.²⁹ Outro ponto é que se fez uma comparação entre os reatores batelada e CSTR. Nos primeiros 30 (trinta) minutos os números Kappa da polpa dos

dois experimentos são praticamente iguais, após três horas de reação o número Kappa final da polpa residual do reator CSTR permaneceu a cinco pontos abaixo do número Kappa final da polpa residual do reator batelada. Isso evidencia uma taxa maior de deslignificação da polpa no reator CSTR. Ji *et al.* concluíram que é devido ao fato do reator CSTR ser alimentado continuamente com solução de NaOH oxigenada fresca ao passo que no reator batelada a solução de NaOH é continuamente consumida pelos ácidos carboxílicos provenientes da reação de deslignificação.²⁹

O modelo para a taxa de deslignificação proposta por Ji *et al.* foi de pseudo-primeira ordem em relação ao teor de lignina residual livre, conforme Equação 18.²⁹

$$-r_{lc} = 14,7 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{54,5}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,412} \cdot P_{O_2}^{0,305} \cdot L_c \quad (18)$$

Na qual, $-r_{lc}$ é a taxa de deslignificação (mg/g de polpa/min), R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta (K), $[OH^-]$ é a concentração de hidroxila (g/L), P_{O_2} é pressão de oxigênio (Psia) e L_c é o residual de lignina (mg/g polpa) corrigida pelo conteúdo de ácido

hexenurônicos conforme Equação 19. Essa equação foi proposta por Jääskeläinen *et al.* no intuito de tornar mais preciso a quantificação do número Kappa, pois expressa a quantidade de lignina em função do número Kappa levando em conta o fato de que ácidos hexenurônicos também consomem permanganato de potássio.³⁹

$$L_c = \left(K - \frac{HexA}{10}\right) \cdot 1,5 \quad (19)$$

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

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

De acordo com Jafari *et al.*, a remoção de lignina de polpas *Kraft* de madeiras *softwood* é de 50 a 60 % durante a

deslignificação com oxigênio.³⁰ Logo, se ao final de um processo convencional de polpação *Kraft*, a polpa possui o número Kappa de 25 a 30, então ao final do processo de deslignificação com oxigênio a polpa possui o número Kappa de 12 a 15 com perda de viscosidade. É notório que a seletividade reduz ao final do processo *Kraft*. Portanto se o processo *Kraft* é finalizado com o Kappa de 40 a 70, e depois disso a deslignificação com oxigênio é utilizada para se chegar ao número Kappa 15, é possível alcançar um rendimento

relativo em que há menor perda de viscosidade em relação ao processo convencional. Isto tem motivado vários estudos com alto número Kappa. Porém estes estudos têm sido realizados em reatores batelada no qual há variação de concentração de NaOH ao longo do tempo através de sua neutralização pelos ácidos provenientes da reação de deslignificação. Por causa deste fenômeno, a determinação da cinética intrínseca de deslignificação pode ser comprometida a menos que estes experimentos sejam realizados em consistências ultra-baixas.^{15,17}

$$-r_{lc} = 2,5 \cdot \exp\left(\frac{47}{RT}\right) \cdot [\text{OH}^-]^{0,47} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,47} \cdot L_c^{3,5} \quad (20)$$

De acordo com Jafari *et al.*, a comparação entre seu modelo com o modelo de Ji *et al.* apresenta relativa concordância entre a energia de ativação (47 contra 54,5 kJ/mol) e as ordens de reação da concentração de hidroxila (0,47 contra 0,42) e da pressão parcial de oxigênio (0,47 contra 0,305).^{29,30} O modelo de Jafari *et al.* prevê uma rápida deslignificação nos primeiros 10 a 20 minutos quando o número Kappa atinge o valor de 30 a 35.³⁰ Porém, após este início a taxa de deslignificação diminui para valores tão baixos que se torna difícil alcançar números Kappa em torno de 15 a menos que aumente a temperatura para valores acima de 105 °C. Jafari *et al.* discutiram que parece que a deslignificação de polpas com alto número Kappa não alcança valores em torno de 15 sem que se altere as condições de operação.³⁰ Jafari *et al.* concluíram que enquanto que as ordens de reação para a concentração de NaOH e pressão parcial de oxigênio para seu modelo (K=65) e para modelos para polpas padrões (K~24) são similares, as ordens de reação para a lignina são maiores para seu modelo.³⁰

2.2. Modelo cinético de duas regiões

No intuito de determinar a cinética de reação intrínseca para números elevados de Kappa e em média consistência, Jafari *et al.*, realizaram experimentos com polpas na consistência de 10 % e número Kappa 65 utilizando um reator *flow-through* que mantém uniforme a concentração de reagentes.³⁰ De acordo com Jafari *et al.*, esta abordagem a respeito do tipo de reator foi realizada por Ji *et al.* porém com número convencional de Kappa (24).^{29,30} O modelo apresentado por Jafari *et al.* é conforme Equação 20.³⁰

De acordo com Sucilo, a redução do número Kappa na deslignificação com oxigênio ocorre em dois períodos distintos de acordo com a velocidade de reação da degradação da lignina.³² Segundo D'almeida, na reação rápida é que ocorre a reação da lignina facilmente removida, denominada de estágio inicial e a reação mais lenta ocorre a reação da lignina dificilmente removida denominada de segundo estágio.⁴⁰ Olm e Teder relacionaram o número Kappa em função do tempo com a concentração de NaOH, a pressão de oxigênio à temperatura constante, obtiveram uma curva que possui uma reta decrescente inicial com inclinação maior que a segunda reta posterior também decrescente.¹⁷ De acordo com Olm e Teder, o número Kappa inicial K_0 , é a soma dos números Kappa, K_{01} da fase rápida inicial e K_{02} da fase lenta posterior.¹⁷ Desta forma, Olm e Teder, propuseram o primeiro modelo de duas regiões.¹⁷ A equação geral para a taxa de deslignificação para modelos considerando duas fases de dissolução da lignina é da forma explicitada na Equação 21. A equação para este modelo cinético é a combinação de duas equações do tipo da Equação 6, cada uma representado uma fase de dissolução da lignina. A função unidade nesta equação indica qual termo

descreve a deslignificação em função do período em que se encontra a reação de deslignificação. A função unidade está

$$-r_K = A_1 \exp\left(\frac{-E_{A1}}{RT}\right) \cdot [OH^-]^a \cdot P_{O_2}^b \cdot K_{O1}^c \cdot [u(t) - u(t - t_i)] + A_2 \exp\left(\frac{-E_{A2}}{RT}\right) \cdot [OH^-]^c \cdot [P_{O_2}]^d \cdot K_{O2}^e \cdot [u(t)] \quad (21)$$

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

esquemáticamente representada pela Figura 4.

zero quando t for menor que t_i . A reação mais lenta é descrita pelo segundo termo, pois t é maior que t_i , logo o termo $[u(t)-u(t-t_i)]$ é igual a zero e o termo $[u(t-t_i)]$ é igual a um.

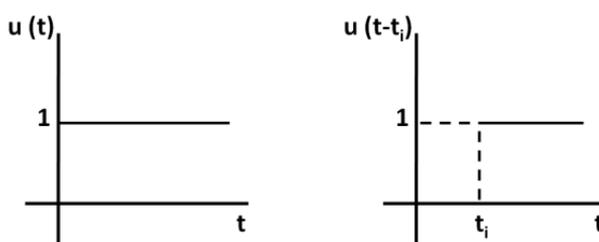


Figura 4. Função unidade presente na Equação 21. Fonte: arquivo próprio

2.2.1. O modelo de Olm e Teder (1979)

Olm e Teder realizaram aproximadamente 500 experimentos em consistência de 0,3 e 8 % e propuseram um

modelo de duas regiões para representar as duas fases de dissolução da lignina.¹⁷ O modelo de duas regiões é de pseudo-primeira ordem em relação ao número Kappa das duas fases conforme Equação 22.

$$-r_K = A_1 \exp\left(\frac{10}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,1} \cdot P_{O_2}^{0,1} \cdot K_{O1} + A_2 \exp\left(\frac{45}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,3} \cdot P_{O_2}^{0,2} \cdot K_{O2} \quad (22)$$

De acordo com Olm e Teder, a taxa de reação na fase inicial é cerca de 20 vezes mais alta do que a taxa de reação da fase final.¹⁷

No estágio inicial, o número Kappa inicial é a soma do número Kappa (K_{O1}) referente à lignina facilmente removida com o número Kappa (K_{O2}) referente à lignina dificilmente removida. De acordo com a Equação 23.

$$K_0 = K_{O1} + K_{O2} \quad (23)$$

Segundo Olm e Teder, a taxa de deslignificação é afetada na fase inicial pelo aumento da consistência de 0,3 para 8 %.¹⁷

A taxa de deslignificação da segunda fase praticamente não é afetada pela variação da consistência.

De acordo com Zou e Doğan e Gürüz, este modelo proposto é um dos mais bem aceitos modelos de duas regiões.^{5,34}

Kovasin *et al.*, desenvolveram um algoritmo para dimensionamento de reatores para polpas em média consistência aplicando o modelo de uma região aos dados de Olm e Teder.^{17,28}

2.2.2. O modelo de Hsu e Hsieh (1988)

O objetivo de Hsu e Hsieh foi avaliar a cinética da reação de deslignificação com oxigênio de polpas agitadas por um misturador mecânico na consistência de 0,4 %.¹⁵

De acordo com Hsu e Hsieh, os efeitos da transferência de massa do meio reacional podem ser desconsiderados quando comparados com a taxa intrínseca da reação.¹⁵ Pois em consistências ultra-baixas e sob agitação a transferência de massa

entre o líquido e as fibras é cerca de 150 vezes maior que a transferência de massa entre as fases gasosa e líquida. Isso é devido à área da superfície entre o líquido e a fibra ser muito maior do que a área entre o líquido e o gás.¹⁵

Hsu e Hsieh calcularam as ordens de reação da equação para uma região (equação geral) e encontraram um valor de 6,27 para a ordem de reação do número Kappa.¹⁵ De acordo com esses autores, a alta ordem de reação observada para o número Kappa resulta de um forte decaimento da taxa de deslignificação durante os experimentos o que sugere que um modelo de duas regiões pode ser melhor para descrever o fenômeno de deslignificação para seus experimentos.

De acordo com os resultados apresentados por Hsu e Hsieh, a duração da primeira etapa de dissolução da lignina é igual 2 min.¹⁵ A equação completa do modelo está expressa pela Equação 24.

$$-r_K = 56 \cdot \exp\left(\frac{-8645,4}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,78} \cdot P_{O_2}^{0,35} \cdot K^{3,07} \cdot [u(t) - u(t-2)] + 106,485 \cdot \exp\left(\frac{-16945,4}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,70} \cdot [P_{O_2}]^{0,74} \cdot K^{3,07} \cdot u(t-2) \quad (24)$$

E corroborando a afirmação de Sucilo quanto ao coeficiente de determinação (R^2), esta equação em dois estágios melhor descreve os dados experimentais, com $R^2=0,97$, do que um modelo em um estágio proposto também por Hsu e Hsieh, com $R^2=0,92$.³²

Hsu e Hsieh apontam que em consistência ultra-baixa nenhum efeito significativo de transferência de massa do oxigênio na taxa de deslignificação foi observado.¹⁵ Porém quando a consistência do sistema aumentou de 0,4 para 4 % houve diminuição da taxa de deslignificação. Hsu e Hsieh concluem que esse efeito é devido à mistura inadequada de polpas em consistências maiores e também devido ao fato da diminuição da concentração do NaOH na fase líquida durante o

experimento.¹⁵ Finalmente, Hsu e Hsieh concluem que a taxa de deslignificação predita por seu modelo é maior do que o reportado na literatura por causa da transferência de massa facilitada dos reagentes químicos para o interior das fibras devido à consistência ultra-baixas.¹⁵

2.2.3. O modelo de Iribarne e Schroeder (1997)

No intuito de investigar a influência de altas pressões de oxigênio na deslignificação e seletividade, Iribarne e Schroeder realizaram experimentos explorando a faixa de pressão de 0 a 18,4 MPa.²⁶ Estudos anteriores exploraram a

pressão de oxigênio até 1,5 MPa que implica em uma concentração máxima possível de oxigênio de 0,012 mol/L e a concentração de NaOH cerca de 30 vezes essa concentração máxima de oxigênio.²⁶

Utilizando técnicas experimentais apresentadas por Diamond, Iribarne e

Schroeder realizaram 32 ensaios para testar cinco fatores em cinco níveis.²⁶ Os fatores são: conteúdo de lignina inicial expresso pelo número Kappa inicial, tempo de reação, temperatura, pressão parcial de oxigênio e concentração de NaOH.. As amplitudes de cada variável investigadas estão na Tabela 2.

Tabela 2. Mínimos e máximos das variáveis investigadas.

Variáveis	Estudos anteriores	Investigado por Iribarne <i>et al.</i>
k_0 (ml/g)	30- 40	20-60
Δt (min)	0-360	1-21
T (°C)	75-130	50-150
P_{ox} (Mpa)	0-1,5	0-18,4
[OH ⁻] (mol/L)	0,005-0,4	0-0,4

Adaptado de Iribarne e Schroeder²⁶

O objetivo deste experimento foi estudar a taxa de deslignificação, degradação da celulose e seletividade em condições operacionais diferentes do que era realizado. A variável que chama mais a atenção é a pressão parcial de oxigênio cujo valor máximo praticado neste experimento

foi de 18,4 MPa que é aproximadamente doze vezes maior do que é normalmente praticado. Iribarne e Schroeder propuseram um modelo de uma região representado pela Equação 25 e outro modelo de duas regiões de pseudo-primeira ordem representado pelas Equações 26 e 27.²⁶

$$-r_K = 3 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{51}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,7} \cdot [O_2]^{0,7} \cdot K^{2,0} \quad (25)$$

$$-r_{K_i} = 6 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{67}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{1,2} \cdot [O_2]^{1,3} \cdot K_i \quad (26)$$

$$-r_{K_f} = 6 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{40}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,3} \cdot [O_2]^{0,2} \cdot K_f \quad (27)$$

K_i se refere ao Kappa inicial e K_f se refere ao Kappa final. Observamos que a ordem de reação da variável número Kappa para o modelo de Iribarne e Schroeder é menor que a ordem de reação para o modelo de Agarwal.^{21,26} Uma informação a ressaltar

acerca do trabalho de Iribarne e Schroeder é o fato de que em um tempo máximo de apenas 21 minutos de reação a quantidade de lignina final nos experimentos variou de 2 a 33 mL/g.²⁶

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

De acordo com Iribarne e Schroeder, o modelo apresentado pela Equação 25 é similar ao modelo de uma região proposto por Olm e Teder para a pressão parcial de

$$-r_K = A \cdot \exp\left(-\frac{70}{RT}\right) \cdot [OH^-]^{0,6} \cdot P_{O_2}^{0,5} \cdot K^{3,2} \quad (28)$$

2.3. Modelos cinéticos baseados na partição da lignina em função da atividade.

Estes modelos se baseiam no conceito de Ackert, em que a lignina é particionada em três categorias, dependendo de sua atividade³³. Sucilo e Bennington expandiram o conceito de Ackert e criaram um modelo que considera o particionamento da lignina em 5 categorias.^{24,33}

2.3.3. O modelo de Myers e Edwards (1989)

Myers e Edwards propuseram um modelo que tem como fundamento o conceito de Ackert de que a lignina é particionada em três categorias dependendo de sua atividade: lenta, não reativa e rápida.^{23,33}

Myers e Edwards consideram que o oxigênio dissolvido depende somente da temperatura e pressão do sistema (desconsideram a influência da

oxigênio representado pela Equação 28.^{17,26} A diferença está na ordem de reação para a variável número Kappa e para a energia de ativação.²⁶

concentração de NaOH na solubilidade do O_2) e propõe um modelo que utiliza a concentração de oxigênio dissolvido ao invés de sua pressão parcial.²³

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

Eles consideram que a polpa é uniformemente distribuída através da seção transversal do reator resultando em um tempo de residência da polpa uniforme dentro do mesmo. O número Kappa total (K_t) é a soma dos números Kappa das ligninas que não reagem (K_1), reagem lentamente (K_2) e reagem rapidamente (K_3) de acordo com a Equação 29. As Equações 30, 31 e 32 são as taxas de deslignificação das três categorias de lignina respectivamente. A Equação 33 é o somatório das taxas de deslignificação que fornece a taxa de deslignificação total.

$$K_t = \sum_{i=1}^3 K_i = K_1 + K_2 + K_3 \quad (29)$$

$$-r_{r_1} = 0 \quad (30)$$

$$-r_{K_2} = 1,68 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{61,4}{RT}} \cdot [OH^-]^{0,875} \cdot C_{O_2}^{0,43} \cdot K_2 \quad (31)$$

$$-r_{K_3} = 1,51 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{31,6}{RT}} \cdot C_{O_2}^{0,43} \cdot K_3 \quad (32)$$

$$-r_{K_t} = \sum_{i=1}^3 -r_{K_i} \quad (33)$$

No qual, $[OH^-]$ é a concentração de hidroxila e C_{O_2} é a concentração de oxigênio, ambos expressos em kg/m^3 de

licor branco. Estes autores propuseram uma taxa de consumo não linear de NaOH e consumo linear de oxigênio de acordo com as Equações 34 e 35 respectivamente.

$$\frac{\% NaOH}{m_p} = \frac{K_i \left(\frac{K_i}{K_f - 1} \right)}{19,6} \quad (34)$$

$$\text{Consumo de } O_2 = \emptyset \cdot L_r \quad (35)$$

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

Sucilo e Bennington expandiram o conceito de Ackert e particionaram a lignina em cinco categorias dependendo de sua atividade: não reativo, muito lentamente reativo, lentamente reativo, reativo e altamente reativo.^{24,33} A concentração total é a soma da concentração de cada categoria particionada conforme Equação 36.²⁴

Myers e Edwards assumem que a resistência à difusão do O_2 é insignificante.²³ O modelo apresenta um erro relativo médio dentro dos limites encontrados na literatura que é de 8 a 20 %.⁴¹

A novidade do modelo é que se usa a concentração da lignina em mol/L ao invés de quantificação pelo número Kappa e assim como Myers e Edwards não foi utilizado pressão parcial de oxigênio e sim concentração de oxigênio (mol/L).²³ O modelo para cada categoria de lignina é de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de lignina conforme Equação 37.

2.3.3. O modelo de Sucilo e Bennington (2007)

$$-\frac{dC_{L,total}}{dt} = \sum_{i=1}^5 -\frac{dC_{L_i}}{dt} \quad (36)$$

$$-\frac{dC_{L_i}}{dt} = k_i \cdot e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}} \cdot C_{OH^-}^{m_i} \cdot C_{O_2}^{n_i} \cdot C_{L_i} \quad (37)$$

Os testes foram realizados em três sistemas de deslignificação com oxigênio que cobrem certo espectro de possibilidades de práticas industriais. Os

sistemas são: Mini sistema de deslignificação com oxigênio, sistema de deslignificação em um estágio e sistema de deslignificação em dois estágios. Os

parâmetros da Equação 37 estão na Tabela 3 do apêndice.

2.4. Modelos cinéticos adimensionais

Doğan e Gürüz, em uma análise cinética da deslignificação de madeiras folhosas, propuseram um modelo matemático no qual o tempo de reação, as viscosidades intrínsecas foram expressas em formas adimensionais.³⁴ A razão disso é generalizar os resultados e torná-los independentes das condições experimentais, valores iniciais e condições de polpação antes da deslignificação com oxigênio.³⁴

Seus experimentos foram realizados em 0,5 % de consistência para eliminar a limitação da transferência de massa do

oxigênio entre as fibras e o efeito da diminuição da concentração de NaOH.

Um das contribuições de Doğan e Gürüz é a determinação estatística, baseado no algoritmo de Yates, da importância relativa (porém já notória no meio científico) entre as três variáveis de processo.³⁴ Na sequência de maior importância para a menor: temperatura, concentração de hidroxila e pressão de oxigênio.

Os três modelos adimensionais propostos estão representados pelas Equações 38, 39 e 40 e os coeficientes de determinação (R^2) são respectivamente 0,9953; 0,9947 e 0,9857. Nota-se através da comparação entre os valores de R^2 que estes são muito próximos. Portanto, o modelo expresso pela Equação 40 parece ser uma escolha mais viável em termos de praticidade da aplicabilidade do modelo.

$$K = \frac{[-0,00131 + 0,5827 t^{0,738}]}{[2,7836 + t^{0,738}]} \quad (38)$$

$$K = \frac{[-0,00231 + 0,2928 t]}{[1 + 0,8962 t - 0,02916 t^2]} \quad (39)$$

$$K = 0,31408 \cdot (1 - e^{-0,6761t}) \quad (40)$$

Doğan e Gürüz, concluíram que a resistência à transferência de massa no seio reacional é insignificante em baixas consistências (0,5 %) e que a resistência à transferência de massa dentro das fibras é negligenciável mesmo para polpas não diluídas.³⁴ Finalmente, Doğan e Gürüz concluem que as Equações 38, 39 e 40 podem ser utilizadas para dimensionamento e controle de reatores de deslignificação.³⁴

2.5. Modelos cinéticos associados à análise da transferência de massa do O₂

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

De acordo com Dence e Reeve, a transferência de massa é uma consideração relevante, pois os estágios do branqueamento com oxigênio ocorrem em sistemas contendo três fases.⁴ A importância de se considerar a transferência de massa na deslignificação com oxigênio foi demonstrada por Berry *et al.* que obteve uma faixa de deslignificação de 30 a 55 % em ensaios de laboratório dependendo das condições de mistura.⁴² No entanto, apesar de obter uma taxa maior de

deslignificação em função da qualidade da mistura, segundo Berry *et al.*, os misturadores industriais não são efetivos em dissolver o oxigênio no meio reacional mesmo operando em máxima potência de acordo com os resultados apresentados por Heiningen.^{18,42} Geralmente, os fundamentos de transferência de massa são aplicados quando há necessidade de modelagem de uma situação mais próxima do contexto industrial.²⁴

Para que ocorra a reação de deslignificação, o oxigênio deve chegar às fibras, conforme mostra o modelo da Figura 5. Para tanto, de acordo com Hsu e Hsieh, o O₂ sofre os seguintes processos:¹⁵

1. Transferência do O₂ da fase gasosa através de um filme de gás na fronteira interfacial gás-líquido.

2. Transferência de oxigênio do limite interfacial através de um filme líquido na fase líquida.

3. Difusão e convecção de moléculas de oxigênio da fase líquida para a camada líquida que envolve a fibra.

4. Difusão de íons OH⁻ e moléculas de oxigênio através da camada líquida que envolve as fibras.

5. Transferência de massa para dentro e através das fibras (*Interfiber mass transfer*). Difusão inter-fibras.

6. Transferência de massa de oxigênio e OH⁻ para os sites onde ocorre a reação de deslignificação (*Intrafiber mass transfer*). Difusão Intra-fibras.

Despreza-se a resistência à transferência de massa para dentro e através das fibras (*Interfiber*) quando o sistema estiver sob agitação e consistência ultra-baixa.¹⁵ De fato, de acordo com Hsu e Hsieh, a taxa de transferência de massa entre a fase líquida e a fibra é cerca de 150 vezes mais rápida que a taxa de transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida, devido à área superficial líquido-fibra (indicado na Figura 5 por A₂) ser muito maior que a área superficial gás-líquido (indicado na Figura 5 por A₁).¹⁵ Logo, supõe-se que a resistência de transferência de massa entre as fases líquida e a fibra é insignificante em comparação com a taxa intrínseca de reação.¹⁵ De fato, diversos trabalhos científicos foram realizados em consistência ultra-baixa e com agitação necessária para desprezar os efeitos da transferência de massa para dentro das fibras (*Interfiber mass transfer*), conforme pode-se observar na Tabela 3 do apêndice.

Porém, já a transferência de massa intra-fibras (*Intrafiber mass transfer*), segundo Hsu e Hsieh, é estimada segundo o critério de Weisz-Prater (reescrito por Thiele Modulus) para reações de primeira ordem de acordo com a Equação 41.^{15,43}

$$\Phi = \frac{(r_a \rho)_{obs} L^2}{D_e C_s^s} \gg 1 \quad (41)$$

No qual L é o comprimento característico das fibras (m), D_e é a difusividade efetiva do soluto na fibra (m^2/s), C_s é a concentração do soluto na interface líquido-sólido ($kmol/m^3$), r_a é a taxa de reação por unidade de volume ($kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$) e ρ é a densidade (kg/m^3). Para $\Phi \gg 1$, há resistência à transferência de massa, ou seja, há limitação à difusão. Para $\Phi \ll 1$, a transferência de massa pode ser

considerada insignificante, ou seja, sem limitação à difusão.

Hsu e Hsieh, realizaram uma análise do efeito da difusão intra-fibras pela Equação 41 em seu trabalho e calcularam o valor de Φ de 10^{-3} que é menor do que 1, concluindo que a resistência à transferência de massa é insignificante se comparada à taxa de reação intrínseca.¹⁵

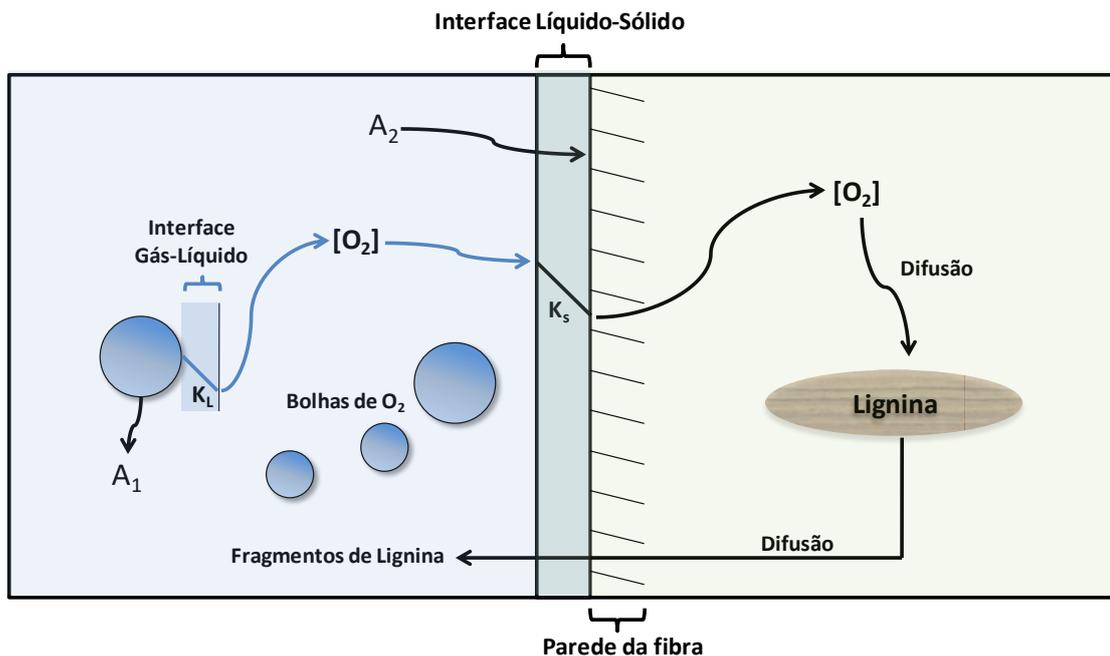


Figura 5. Transferência de massa do oxigênio para a lignina. Os termos K_L e K_s são os perfis de concentração de oxigênio na interface gás-líquido e na interface líquido-fibra respectivamente

2.5.1. O modelo de Heiningen, Krothapalli, Genco e Justason (2004)

Heiningen *et al.* elaboraram um sistema de deslignificação levando em conta a transferência de massa de oxigênio, a cinética de deslignificação e a performance da bomba de alto cisalhamento.¹⁸ Para testar a simulação, a previsão do modelo foi comparada com os dados industriais de um sistema em dois estágios. A eficiência de deslignificação foi calculada como uma função da concentração de hidroxila, concentração de oxigênio, consistência e temperatura.

Heiningen *et al.*, assumiram que a passagem da polpa em suspensão através do reator é da forma: escoamento tipo pistão (*plugflow*).¹⁸ O comportamento *plugflow* pode ser atribuído a um modelo que divide o reator em várias camadas de volume (ΔV). Cada camada comporta-se como um reator de mistura contínua (CSTR). Aplicando o balanço de massa do oxigênio para cada camada e considerando estado estacionário tem-se a Equação 42. A taxa de consumo de oxigênio é relacionada com a diminuição do número Kappa conforme Equação 43. A taxa de variação do número Kappa é descrita pela Equação 44, segundo Iribarne e Schroeder

(1997).^{18,26} A taxa de transferência de massa do oxigênio da fase gasosa para a fase líquida é obtido através da correlação de Rewatkar e Bennington, explicitada pela Equação 45 e a fração de volume de gás é calculado pela

Equação 46.⁴⁴ Neste modelo assumiu-se que não há resistência à transferência de massa para o oxigênio da superfície da fibra para os sites de reação da lignina no interior das fibras.

$$R \left(\frac{100-z}{z} \right) \cdot (C_{O_2,in} - C_{O_2,out}) + (k_l a) \cdot (C_{O_2,sat} - C_{O_2,out}) \cdot (\Delta V) = r_{O_2} (1 - X_g) \cdot (\Delta V) \quad (42)$$

$$r_{O_2} = \frac{1,5 b_1}{32} \cdot \left(\frac{z}{100-0,333z} \right) \cdot (-r_K) \quad (43)$$

$$-r_K = \frac{3 \times 10^6}{60} \cdot e^{\frac{51000}{8,314T}} \cdot [OH^-]^{0,7} \cdot C_{O_2,out}^{0,7} \cdot K^{2,0} \quad (44)$$

$$k_l a = 1,17 \cdot 10^{-4} \cdot \varepsilon^{1,0} \cdot (X_g)^{2,6} \cdot e^{-0,386z} \quad (45)$$

$$X_g = \frac{1,206z p T}{1,206z p T + 3,2(100-0,333z) P_{O_2}} \quad (46)$$

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

Eles testaram a influência do efeito da dissipação de energia (ε) do misturador na faixa de 10^6 e 10^7 W/m^3 , e a taxa de transferência de massa ($K_l a$) no reator na faixa de $0,002$ a $0,01$ s^{-1} .¹⁸

Através da simulação utilizando o modelo concluiu-se que os misturadores de alto

cisalhamento não são muito efetivos em dissolver o oxigênio mesmo operando na potência máxima.¹⁸ Desde que a distribuição do oxigênio não pode ser mantida depois da bomba de alto cisalhamento, a deslignificação é determinada pelo projeto do reator e dos parâmetros de operação. A maior parte da oxigenação é essencialmente toda a deslignificação ocorre no reator e não antes.¹⁸

3. Conclusão

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

Neste trabalho foram analisados 11 modelos cinéticos sobre deslignificação de oxigênio: quatro modelos de uma região, 3 modelos de duas regiões, dois modelos explorando a atividade da lignina, um modelo adimensional e um modelo cinético associado

à transferência de massa. É apresentado em ordem cronológica na Tabela 3 do apêndice um resumo de alguns modelos cinéticos de deslignificação com oxigênio.

Vários modelos propostos possuem ordem de reação em relação ao número Kappa menor do que o modelo de Agarwal *et al.* o qual atribuiu a ordem de reação máxima em relação ao número Kappa.²¹ Apesar deste fato ainda é possível perceber a forte influência do número Kappa na taxa de reação em todos os modelos.

Ademais, por considerar duas fases de dissolução da lignina, os modelos da segunda categoria possuem ordem de reação menor em relação ao número Kappa que os modelos de uma região. Isso pode ocorrer devido ao fato de que o modelo de duas regiões se ajusta melhor aos dados do que o modelo de uma região. Isso é corroborado pela afirmação já citada anteriormente de Sucilo quanto ao coeficiente de determinação R^2 (este é geralmente maior para modelos de duas regiões).³² Este apresenta melhores resultados em modelos baseados em duas regiões do que modelos baseados em uma região.^{15,26}

Por considerar somente uma fase de dissolução da lignina, os modelos de uma região possuem ordem elevada em relação ao número Kappa. Porém, se os experimentos são conduzidos em reatores CSTR (*Berty Reator*), como realizado por Ji *et al.* e Jafari *et al.*, as ordens de reação em relação ao número Kappa são menores do que as ordens de reação em relação ao número Kappa dos modelos obtidos através dos experimentos realizados em reatores batelada.^{29,30}

Também é possível inferir que o tipo de experimento interfere na taxa de deslignificação. Ji *et al.* demonstrou que quando o experimento é realizado em reatores CSTR obtém-se maiores rendimentos na taxa de deslignificação do que em reatores batelada.²⁹

Para uma análise mais próxima do contexto industrial, devem-se considerar os efeitos à resistência à transferência de massa

quando houver a necessidade de se estudar torres de deslignificação, pois o modelo tende a ser mais preciso.

Como mostrado acima, a obtenção do número Kappa ao longo do tempo é obtido através da integração da Equação 6 que resulta na Equação 9 e na Equação 10. Os resultados assim obtidos com essas equações são empíricos, não havendo uma análise fenomenológica dos mesmos.

No contexto industrial é necessária muitas vezes uma previsão do Kappa na saída do reator para antever e planejar ações por parte dos colaboradores para mitigar futuras flutuações do número Kappa real fora dos limites inferior e superior de controle. Os modelos atuais não fornecem previsões do número Kappa.

Ademais, excetuando-se o modelo de Violette, que não apresenta no equacionamento a pressão parcial de oxigênio, nota-se que os modelos são dependentes de variáveis que são medidas em bancadas de laboratório.²⁵ Porém em um contexto industrial, nem sempre se tem acesso fácil a valores de variáveis tais como pressão parcial de oxigênio, concentração de OH^- e número Kappa. Às vezes é necessário enviar uma amostra para o laboratório da indústria em questão para realizar a análise de concentração de íons hidróxido e medição do número Kappa. Isso demanda tempo.

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

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

(CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

Referências Bibliográficas

- ¹ Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Química Nova* **2009**, *32*, 8. [[CrossRef](#)]
- ² Piló-Veloso, D.; do Nascimento, E. A.; de Moraes, S. A. I. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química Nova* **1993**, *16*, 5. [[Link](#)]
- ³ D'almeida, M. L. O.; Koga, M. E. T.; Ferreira, D. C.; Pigozzo, R. J. B.; Toucini, R.; dos Reis, H. M.; Viana, E. F. *Informações Tecnológicas. Celulose. Área celulose e papel do Senai: São Paulo*, 2013.
- ⁴ Dence, C. W.; Reeve, D. W.; *Pulp Bleaching: Principles and Practice*. Tappi Press: Georgia, 1996. [[Link](#)]
- ⁵ Zou, H.; *Tese de Doutorado*, The University of Maine, 2002. [[Link](#)]
- ⁶ Vitorim, G.; *Tese de Doutorado*, Universidade federal de Viçosa, 2004. [[Link](#)]
- ⁷ Miller, W.; Kwon, H.; Liukkonen, A.; Genco, J. M.; Medium Consistency Oxygen Delignification Design Utilizing a Two Phase Concept - Part I. *Tappi Pulping Conference Proceedings*, 1995. [[Link](#)]
- ⁸ Hart, P. W.; Rudie, A. W.; *The Bleaching of Pulp*. 5ª ed., Tappi Press: Atlanta, 2012. [[Link](#)]
- ⁹ Mittal, A.; *Dissertação de Mestrado*, Indian Institute of Technology, 2007. [[Link](#)]
- ¹⁰ Hsu, C. L.; Hsieh, J. S. Fundamentals of oxygen bleaching: measurement of oxygen diffusion rates in medium and high consistency pulp. *TAPPI Journal* **1985**, *68*, 6.
- ¹¹ Suess, H. U.; *Pulp Bleaching Today*. DeGruyter: Berlin/New York, 2010. [[Link](#)]
- ¹² Ragnar, M.; The technology of oxygen delignification and bleaching of chemical pulp. *Kvaerner Pulping* **2002**.
- ¹³ Hartler, N.; Norrstrom, H.; Rydin, S. Oxygen-Alkali Bleaching of Sulphate Pulp. *SvenskPapperstidning* **1970**, *73*, 21.
- ¹⁴ Edwards, L.; Norberg, S. E. Alkaline Delignification Kinetics. *Tappi Journal* **1973**, *56*, 11.
- ¹⁵ Hsu, C. L.; Hsieh, J. S. Reaction Kinetics in Oxygen Bleaching. *AIChE Journal* **1988**, *34*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Jarrehult, B.; Samuelson, O. Oxygen Bleaching of Kraft Pulps at Low Consistency. *SvenskPapperstidning* **1978**, *81*, 17.
- ¹⁷ Olm, L.; Teder, A. The kinetics of oxygen bleaching. *Tappi Journal* **1979**, *62*, 12. [[Link](#)]
- ¹⁸ van Heiningen, A.; Krothapalli, D.; Genco, J.; Justason, A. A chemical reactor analysis of industrial oxygen delignification. *Pulp & Paper Canada* **2003**, *104*, 12.
- ¹⁹ Evans, J. E.; Venkatesh, V.; Gratzl, G. S.; Chang, H. M. The Kinetics of Low-Consistency Oxygen Delignification. *Tappi Journal* **1979**, *62*, 6.
- ²⁰ Schöön, N. H. Interpretation of rate equations from kinetic studies of wood pulping and bleaching. *Svensk Papperstidning* **1982**, *R185*.
- ²¹ Agarwal, S. B.; Genco, J. M.; Cole, B. J. W.; Miller, W. Kinetics of Oxigen Delignification. *Journal of Pulp and Paper Science* **1999**, *25*, 10.
- ²² Sarkanen, K. V.; Johanson, L. N. Use of Oxigen Pulping. *AIChE Symp.* **1976**, *72*, 157.
- ²³ Myers, M.; Edwards, L.; Haynes, J. Oxygen delignification systems: synthesizing the optimum design. *Tappi Journal* **1989**, *72*, 4.
- ²⁴ Sucilo, J.; Bennington, C. P. J. Modelling Kappa number and Pulp Viscosity in industrial oxigen Delignification System. *ICHEM* **2007**, *85*, A6. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Violette, S. M.; *Tese de Doutorado*, University of Maine, 2003. [[Link](#)]
- ²⁶ Iribarne, J.; Schroeder, L. R. High-pressure oxigen delignification of kraft pulps. *Tappi Journal* **1997**, *80*, 10. [[Link](#)]
- ²⁷ Cao, S.; Ma, X.; Luo, X.; Huang, F.; Huang, L.; Chen, L. Experimental Determination and Empirical Modeling of Oxalato Formation During Oxigen Delignification of Wheat Straw Kraft Pulp. *BioResources* **2013**, *8*, 4. [[Link](#)]

- ²⁸ Kovasin, K.; Uusitalo, P.; Viilo, M. Dimensioning of Oxygen Delignification Reactor. *TAPPI Press* 1987, 223.
- ²⁹ Ji, Y.; Wheeler, C.; van Heiningen, A. Oxygen Delignification Kinetics: CSTR and Batch Reactor Comparison. *AIChE Journal* **2007**, *53*, 10. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Jafari, V.; Nieminen, K.; Sixta, H.; van Heiningen, A. Delignification and cellulose degradation kinetics models for high lignin content softwood *Kraft* pulp during flow-through oxygen delignification. *Cellulose* **2006**, *22*, 2055. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Perng, Yuan-Shing; Oloman, C. W. Kinetics of oxygen Bleaching Mediated by Electrochemically Generated Ferricyanide. *Tappi Journal* **1994**, *77*, 7.
- ³² Sucilo, J.; *Tese de Doutorado*, The University of British Columbia, 2005. [[CrossRef](#)]
- ³³ Ackert, J. E.; Koch, D. D.; Edwards, L. L. Displacement Chlorination of Kraft Pulps – An Experimental Study and Comparison of Models. *Tappi Journal* **1975**, *58*, 10.
- ³⁴ Doğan, I.; Gürüz, G. Dimensionless Parameter Approach for Oxygen Delignification Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 5871. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Rubini, B. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2006. [[Link](#)]
- ³⁶ Schmal, M.; *Cinética e reatores: Aplicação na Engenharia Química. Teoria e exercícios*. 2ª ed., Synergia Editora: Rio de Janeiro, 2009. [[Link](#)]
- ³⁷ Vincent, H. D.; Loi Nguyen, K.; Mathews, J. F. Kinetics of Oxigen Delignification of Eucaliptus *Kraft* Pulp. *Appita* **1994**, *47*, 3.
- ³⁸ Axegard, P.; Moldenius, S.; Olm, L. Basic Chemical Kinetics Equations are Useful for an Understand of Pulping Processes. *Svensk papperstidning* **1979**, *82*, 5.
- ³⁹ Jääskeläinen, A. S.; Saariaho, A. M.; Vuorinen, T. Quantification of lignin and hexenuronic acid in bleached hardwood *Kraft* pulps: a new calibration method for UVR spectroscopy and evaluation of the conventional methods. *Journal of Wood Chemistry and Technoogy* **2005**, *25*, 51. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ D'almeida. *Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. Departamento de divulgação do IPT: São Paulo, 1988.
- ⁴¹ Vianna, V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2009. [[Link](#)]
- ⁴² Berry, R. M.; Zhang, Z-H.; Faubert, M.; Van Lierop, B.; Sacciadis, G.; Recommendations from Computer Modeling for Improving Single Stage Oxygen Delignification Systems. *PAPTAC Annual Conference*, 2002.
- ⁴³ Froment, G. F.; Bischoff, K. B.; de Wilde, J.; *Chemical Reactor Analyses and Design*. 3ª ed., Wiley: Danvers, 2008. [[Link](#)]
- Rewatkar, V. B.; Bennington, C. P. J. Gas-Liquid Mass Transfer in Pulp Retention Towers. *TAPPI International Pulp Bleaching Conference*, 2002.

Apêndice

Tabela 3. Resumo dos modelos cinéticos de deslignificação com oxigênio

Referência	Ano	Madeira	Consistência (%)	Tipo de modelo		R ²	ªOrdens de reação			Ea (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	Observações
				I – Uma região	II – Duas regiões		γ	β	α			
Hartler	1970	<i>Pine</i>	5-30	-			n.a.	n.a.	n.a.	69	n.a.	O primeiro a investigar os efeitos das variáveis de processo
Edwards e Nordberg	1973	<i>Hemlock</i>					2	n.a.	1	48,6	4,0·10 ³	Sem verificação experimental
Jarrehult e Samuelson	1978	<i>Pine</i>	0,2 e 1				1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1° exp. em consistências ultra-baixas.
Evans <i>et al.</i>	1979	<i>Southern</i>					1	1,23	1	49,1	1,0·10 ⁵	Afirmou que a difusão pode ser relevante.
Olm e Teder	1979	<i>Softwood</i>	0,3 e 8	II			0,1	0,1	1	10	n.a.	Segundo Zou (2002), este é um dos mais bem aceitos modelos de duas regiões
Olm e Teder	1981	<i>Nordic Softwood</i>		I			0,6	0,5	3,2	70	n.a.	
Schöön	1982	-		-			-	-	-	-	-	Assumiu que a decomposição da lignina ocorre

											através de um número infinito de reações paralelas de primeira ordem
Kovasin	1987	<i>Eucalyptus</i>		I		0,13	0,5	1	18,6	n.a.	Utilizou para dimensionamento de reatores
Hsu e Hsieh	1987	<i>Southern pine</i>	0,4	II		0,78	0,35	3,07	8645,4	56	Avaliaram a cinética de reação em consistência ultra-baixa.
						0,70	0,74	3,07	16,954	106,485	
Hsu e Hsieh	1988	<i>Southern pine</i>	0,4	I	0,92	1	0,89	6,27	$8,3 \cdot 10^7$	0,24	Avaliaram a cinética de reação em consistência ultra-baixa (0,4%)
				II	0,97	0,78	0,35	3,07	$3,6 \cdot 10^7$	2,46	
Myers and Edwards	1989	<i>Softwood e Hardwood</i>	Até 30	Particionamento Da lignina		0	0,43	1	31,6	$1,51 \cdot 10^5$	Baseou-se no fundamento de Ackert (1975)
						0,875	0,43	1	61,4	$1,68 \cdot 10^7$	
Vincent et al.	1994	<i>Eucalyptus</i>				0	0,4	1	24,2	27,5	
						0,39	0,38	1	46,3	7667	

Perng e Oloman	1994	Softwood	2	I		0,4	0,5	4,8	60	1,8	Exame dos efeitos das variáveis de processo na cinética e seletividade promovido pelo ferricianeto gerado eletroquimicamente in situ
Iribarne e Schroeder	1997	Pine Taeda		II	0,97	1,2 0,3	1,3 0,2	1 1	67 40	6·10 ¹¹ 6·10 ⁴	Investigam a influência de altas pressões de oxigênio na deslignificação e seletividade
Iribarne e Schroeder	1997	Pine Taeda		I	0,92	0,7	0,7	2	51	3·10 ⁶	Alta ordem de reação em relação ao Kappa.
Agarwal, Genco, Cole e Miller	1999	Southern Hardwood	12	I		0,92	0,53	7,7	107,2	2,36·10 ⁶	Explora aditivos poliméricos e não investiga a pressão de O ₂
Violette	2003	Softwood	10 a 33	I	0,919	0,588	-	3,12		4,4·10 ³	Evita variação da concentração de NaOH no experimento
Ji, Wheeler e Heiningen	2007	Southern Pine	10	I		0,412	0,305	1	54,5	14,7·10 ⁴	Explora a atividade da
Sucilo e Bennington	2007	Altamente reativa (i=1)	8 -12	Particionamento	0,74	0,28	0,62	1	77	1,2·10 ¹⁵	

		Reativa (i=2)		Da lignina	0,74	0,44	1,37	1	80,1	$2,2 \cdot 10^{15}$	lignina. Fundamento expandido de Ackert (1975)
		Lentamente reativo (i=3)			0,95	0,31	1,46	1	56,1	$3,2 \cdot 10^{10}$	
		Muito lentamente reativo (i=4)			0,95	0,12	1,73	1	43,3	$3,25 \cdot 10^8$	
		Não reativa (i=5)				-	-	-	0	0	
Doğan e Gürüz	2008	<i>Eucalyptus</i>	0,5		0,995				-	-	Modelos Adimensionais
Jafari. Nieminen, Sixta e Heiningen	2015	<i>Softwood pine sylvestris</i>	51	I		0,47	0,47	3,5	47	2,5	Investiga alto número Kappa inicial

Fonte: arquivo próprio.^a $-r_{L,L_C,C,K,K_C} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot [OH^-]^\gamma \cdot [P_{O_2}]^\beta \cdot (\text{variável relacionada à lignina: } L, L_C, C, K, K_C)^\alpha$. Ji *et al.* (2007) e Jafari *et al.* (2015) referem-se à concentração de lignina corrigida em mg de lignina/g de polpa (L_C). Sucilo *et al.* (2017) referem-se à concentração de lignina em mol/L (C). Violette (2003) refere-se ao Kappa Corrigido (K_C). Myers *et al.* (1989) refere-se à concentração de oxigênio e NaOH em kg/m³ de licor branco e Sucilo *et al.* (2017) refere-se à concentração de oxigênio em mol/L.