

POLPAÇÃO SEMI-QUÍMICA e QUÍMICA

Ref. básica para estudo: Capítulos 5 (revisão) e 6: Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G. *Pulping Chemistry and Technology (Volume 2)*. Berlin, Walter de Gruyter, 2009

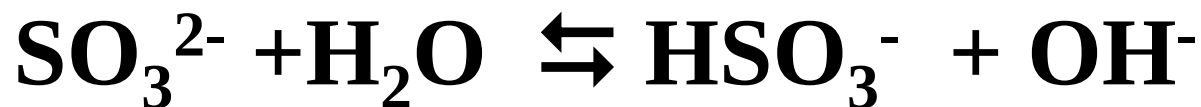
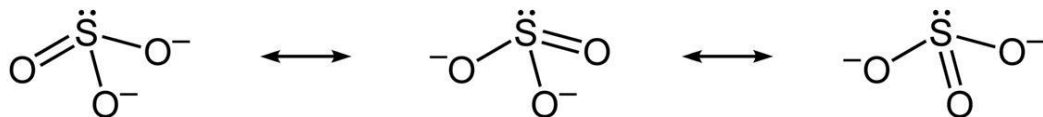
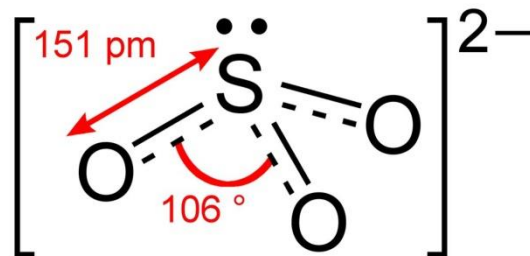
Polpação semi-química - **Característica principal:** tratamento químico *em digestor*, seguido de desfibramento/refino em um refinador de disco

>> O processo semiquímico mais desenvolvido é o NSSC (Neutral Sulfite Semi-Chemical). Esse processo é aplicado principalmente para madeiras duras e proporciona rendimentos entre 65-85%.

>> O princípio químico no processo NSSC é uma sulfonação da lignina (principalmente da lamela média), o que causa a dissolução parcial da lignina, além de gerar carga superficial na lignina residual. As duas alterações enfraquecem as ligações entre as fibras e facilitam o desfibramento mecânico posterior

Reações químicas no processo sulfito – reações da lignina

O processo NSSC usualmente é conduzido com sulfito de sódio dissolvido em meio aquoso



Vários grupos funcionais dos componentes da madeira reagem com íons OH^- . Por isso, usualmente se adiciona álcali ao meio reacional

Reações possíveis da lignina no processo NSSC

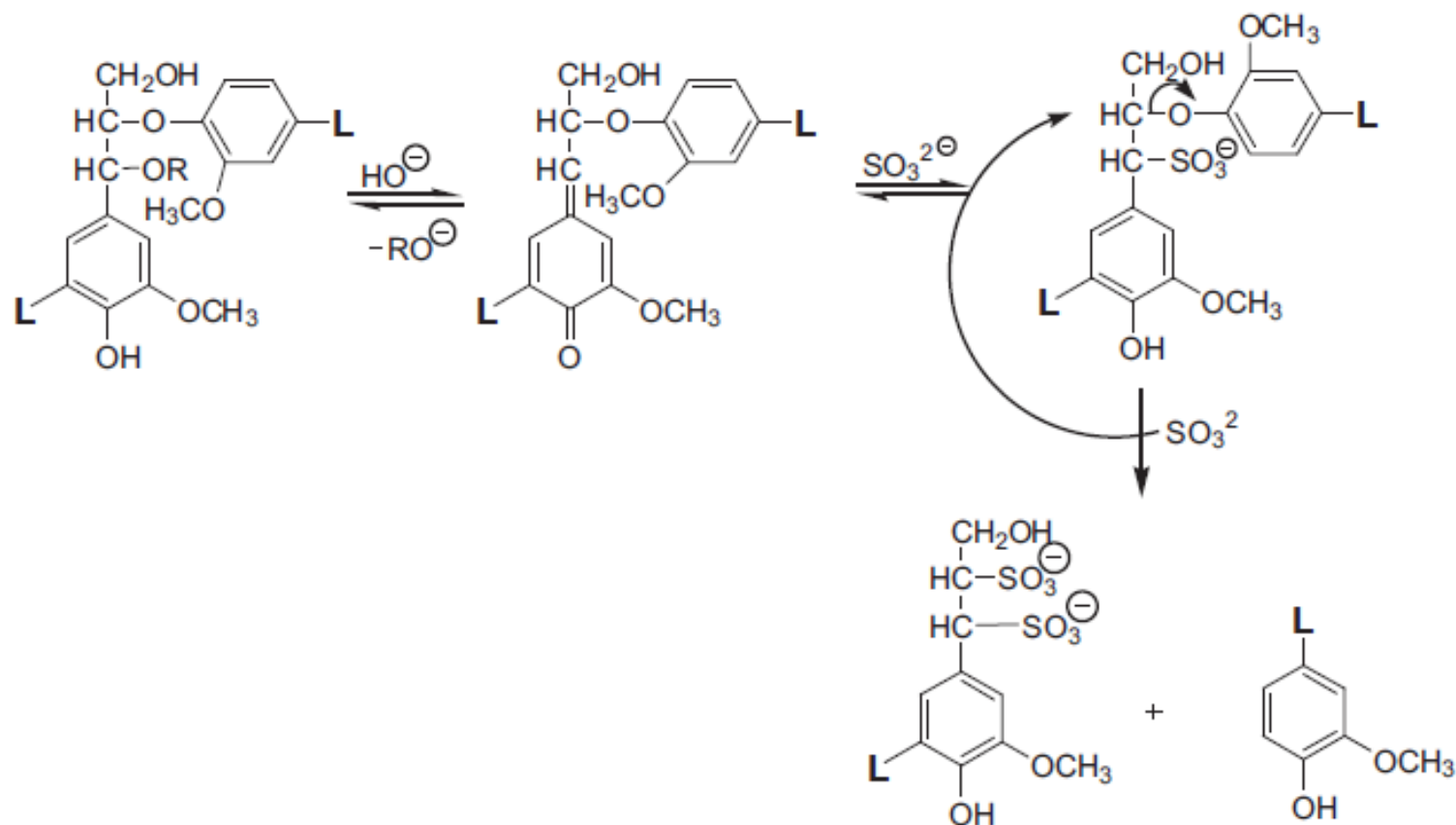


Figure 5.38. Mechanism for the sulphonation of lignin in neutral sulphite pulping.

Reações secundárias no processo NSSC

>> Usualmente, a reação é conduzida em meio neutro ou levemente alcalino

>> Quando não há adição de agente alcalinizante (OH^- ou CO_3^{2-}), o consumo de OH^- proveniente da hidrólise do sulfito pode levar a um **pH final levemente ácido**

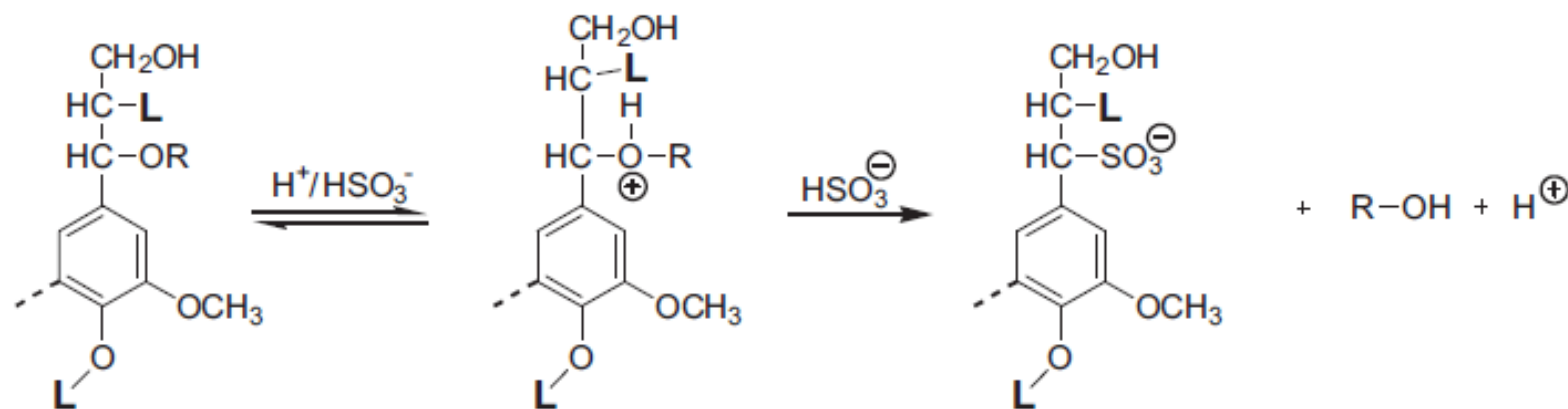


Figure 5.37. Mechanism for the sulphonation of lignin in acidic sulphite pulping.

VANTAGENS comparativas do processo NSSC:

>> Alto rendimento, baixo consumo de produtos químicos a um determinado teor de lignina residual, factível em pequena escala

DESVANTAGENS

>> O licor de saída (após a polpação) do processo NSSC contém baixo teor de matéria orgânica e requer muitas etapas de concentração para poder ser queimado e gerar vapor de processo.

>> A dificuldade básica de recuperar sulfito é a oxidação de sulfeto a sulfato ($S^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$) sem gerar tiosulfato e derivados do ácido sulfuroso (causam problemas de corrosão**)**

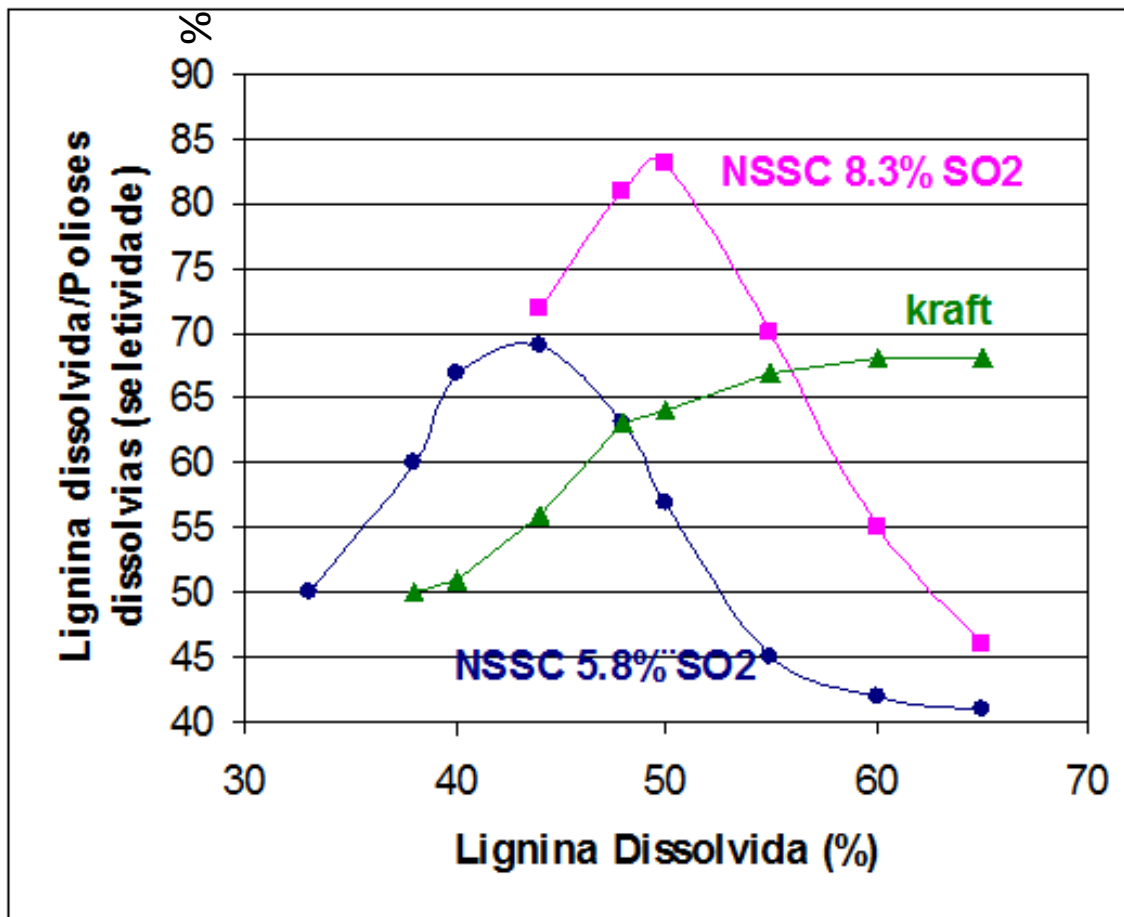
TIPOS DE MADEIRA EMPREGADOS NO PROCESSO NSSC

>> O processo NSSC é preferencialmente aplicado para madeiras de folhosas, pois estas contêm **baixo teor de lignina** e são mais facilmente deslignificadas. Madeiras de coníferas requerem alta dosagem de produtos químicos (sulfito) para produzir polpas adequadas.

>> O princípio no processo NSSC é a **remoção seletiva de lignina** (até cerca de 50%) preservando as polioses (cerca de 40% é retida). O teor de **lignina residual** nas polpas NSSC está entre **10-15%**.

SELETIVIDADE NA DISSOLUÇÃO DE LIGNINA

Comparativo com o processo kraft (*a ser estudado mais à frente*)



Propriedades de polpas celulósicas obtidas a partir de “aspen” (folhosa) – processo NSSC versus outros processos

Processo	Índice de resistência ao estouro (kPa.m ² /g)	Índice de resistência ao rasgo (mN.m ² /g)
NSSC, branqueada	1.32	10.7
NSSC, não branqueada	0.96	8.7
Kraft, branqueada	0.96	9.2
Kraft, não branqueada	1.08	7.6
Soda, branqueada	0.60	6.1
Soda, não branqueada	0.78	7.6
Sulfito, não branqueada	0.60	6.1

⇒ Polpas NSSC preparadas com rendimentos da ordem de 80% são normalmente empregadas na produção de “ondulados”

⇒ Polpas NSSC preparadas com rendimentos da ordem de 65% são utilizadas na preparação de papéis de impressão, papel a prova de gordura e vários outros tipos **maior limitação >> reversão de alvura**

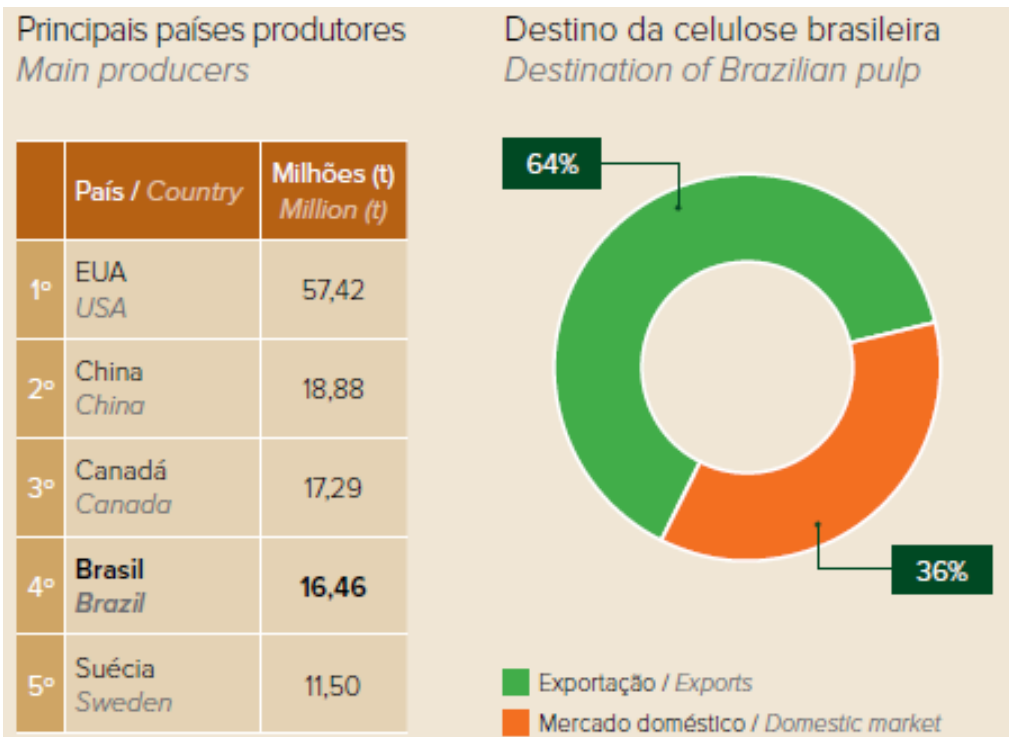
POLPAÇÃO ALCALINA

Principais processos: Soda e Sulfato (ou **kraft**)

⇒ O processo **kraft** é o mais importante processo alcalino de polpação

⇒ Nos dois processos, o agente principal é o hidróxido de sódio, porém no kraft é adicionado Na_2S como outro agente deslignificante

Resumindo sobre o
mercado de polpas no
Brasil >>>

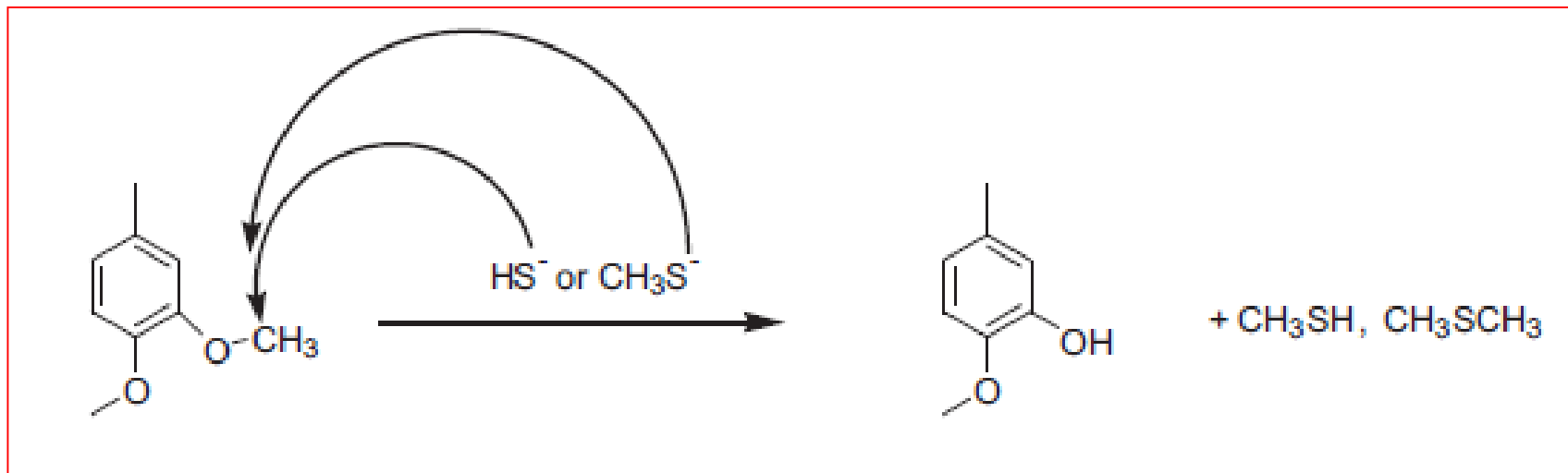


Principais vantagens do processo kraft

- Não exigência por espécies específicas de madeira. Útil para madeiras moles e duras (incluindo madeiras com alto teor de extrativos) e tolera a presença de impurezas como, por exemplo, cascas
- Tempos curtos de cozimento
- Processos estabelecidos de geração de calor a partir do licor e recuperação dos reagentes inorgânicos
- Excelente resistência mecânica das polpas

Desvantagens

- problemas com a produção de mercaptanas (odor)



- baixo rendimento (40-50%)
- baixa alvura da polpa não branqueada, custos elevados para instalação de uma nova planta

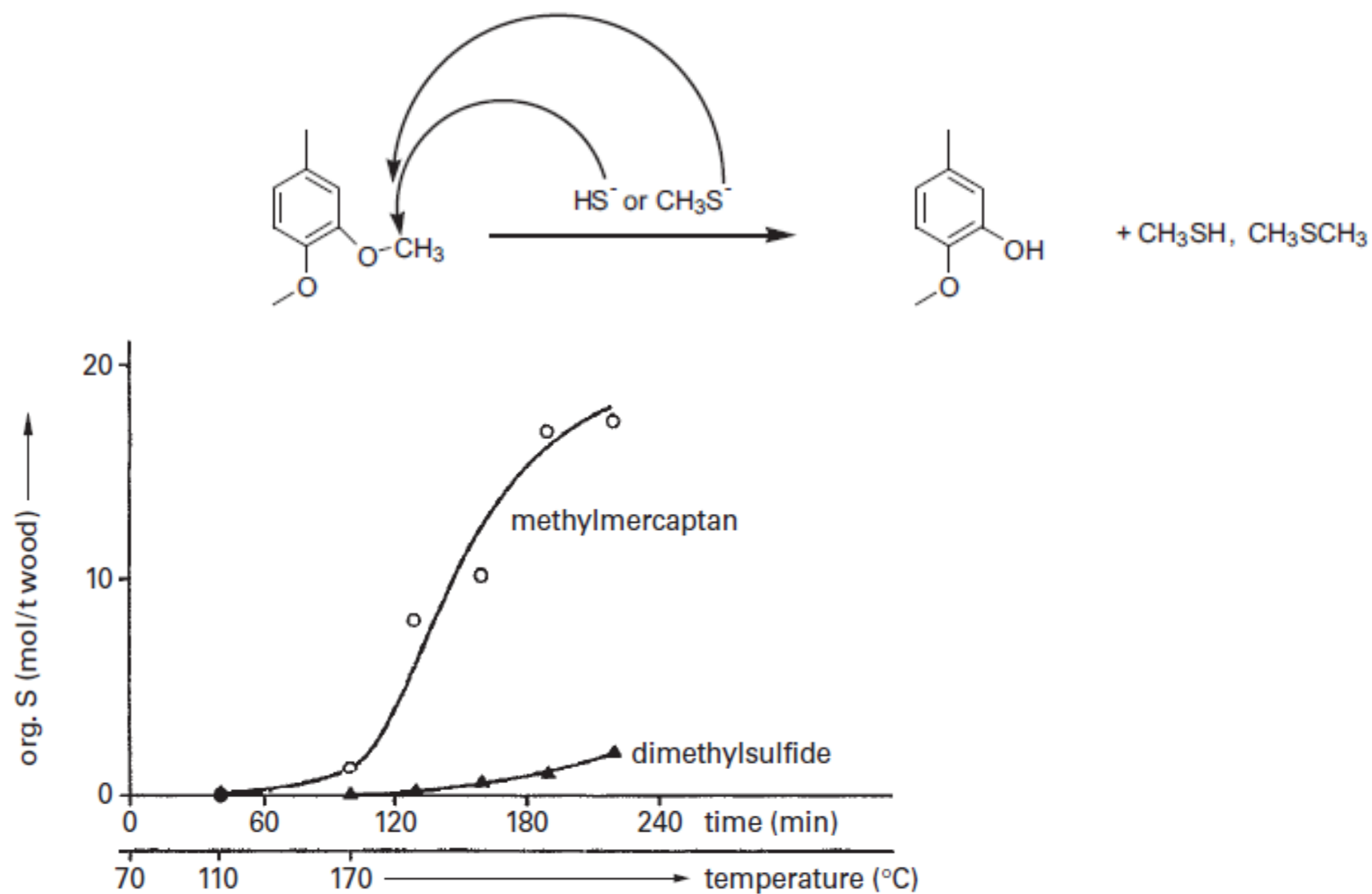
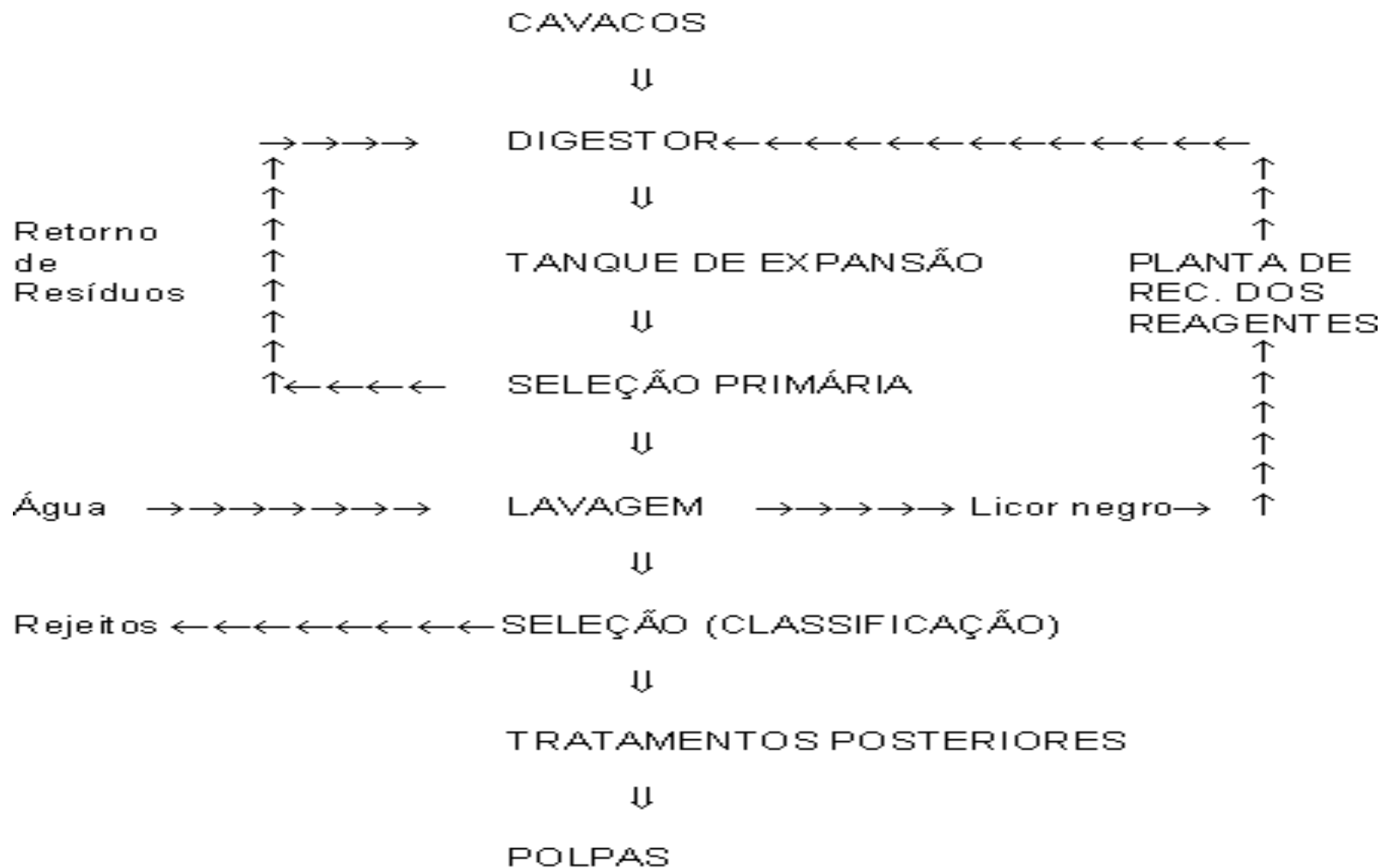


Figure 5.19. Formation of malodorous compounds in kraft pulping. Data at 40 % sulfidity.

Diagrama simplificado do processo kraft



<https://www.youtube.com/watch?v=RteB0YKKp6w>

Digestor

https://www.youtube.com/watch?v=eA1n_dQMXRI

⇒ Volume dos digestores que operam em batelada: 60-180 m³

⇒ A produção de polpa (por linha de produção) chega a 1500 t/dia

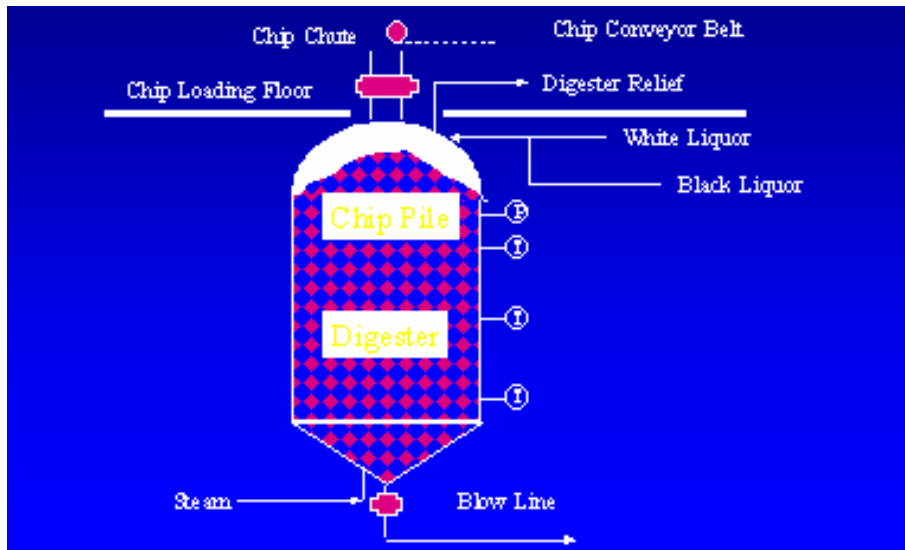
⇒ Tempo de cozimento: 2 - 6 horas

⇒ Temperatura de cozimento: 160 - 180°C

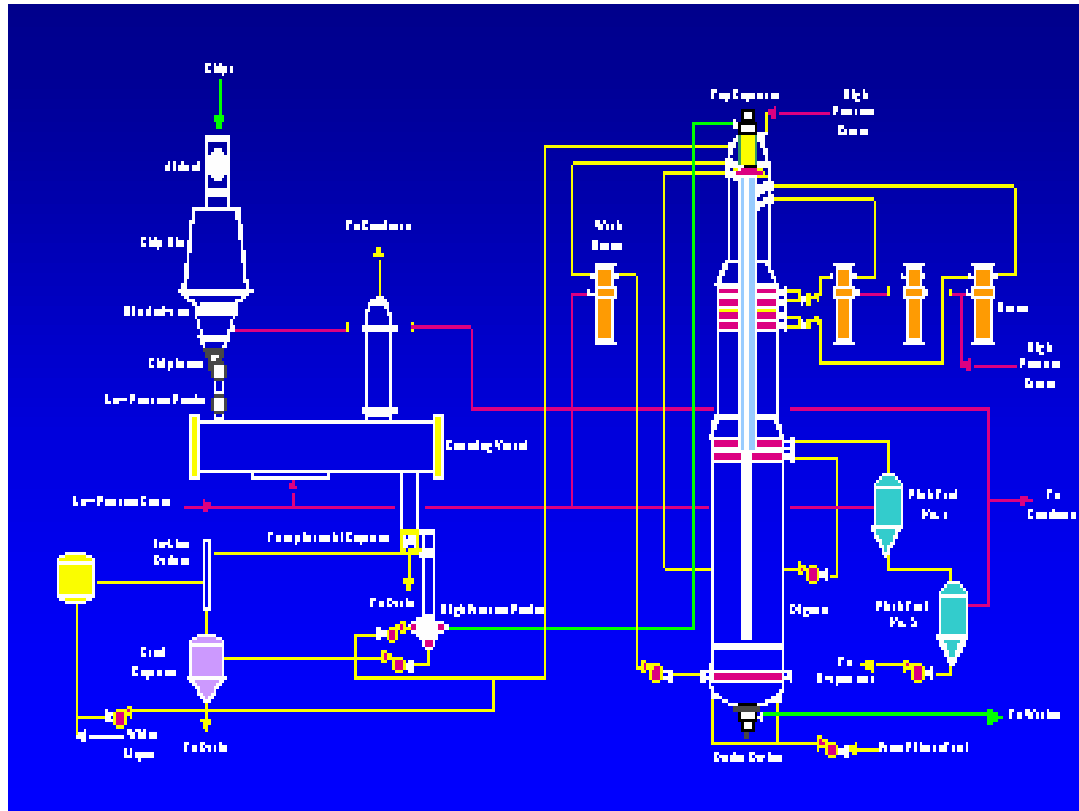
⇒ Pressão no digestor: P_{vapor} /função da temperatura

VÁRIOS TIPOS DE DIGESTORES SÃO USADOS

- A) Fluxo descendente (down-flow)
- B) Digestor com lavagem interna da polpa
- C) Digestor onde a temperatura é diminuída antes da descarga
- D) Digestor com cozimento em contra corrente



Reator em batelada (sistemas antigos)



Reator Kamir, sistema contínuo





<http://www.valmet.com/pulp/cooking-and-fiberline/>

New challenges in chemical cooking – group studies

<http://www.valmet.com/media/articles/pulping-and-fiber/chemical-pulping/irving-leaps-forward-with-valmet-compactcooking/>

Reações químicas no interior do digestor

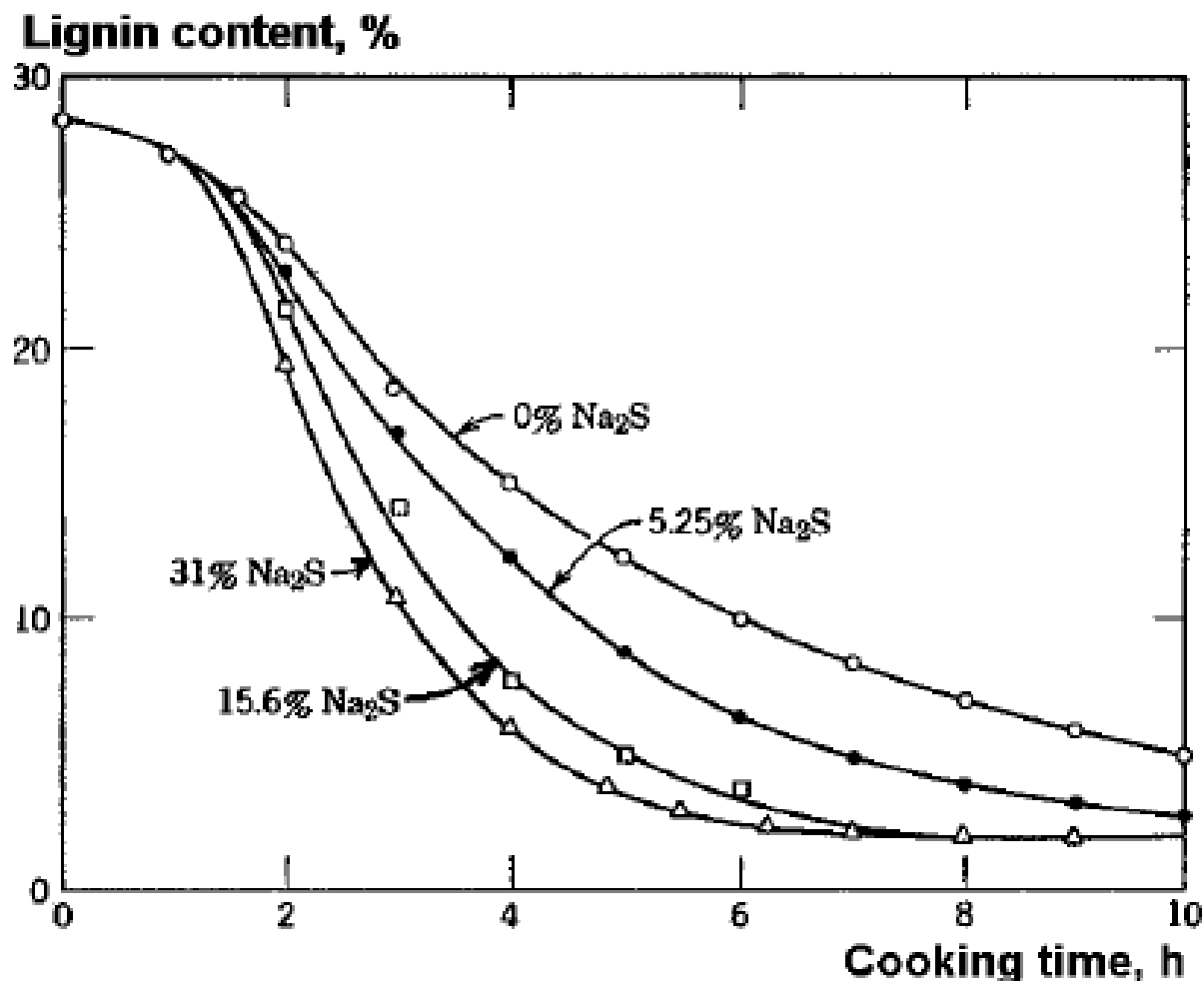
Composição típica do licor de polpação kraft

Table 6.1. Composition of white liquor from recovery plant, measured at room temperature. It is diluted when charged to digester. The values given below for OH^- and HS^- are not the normal concentrations charged.

Compounds in white liquor	[mole/l]
Hydroxide ions OH^-	2.5
Hydrogen sulphide ions HS^-	0.5
Sulphate ions SO_4^{2-}	0.04
Carbonate ions CO_3^{2-}	0.3
Sulphite ions SO_3^{2-}	0.03
Tiosulphate ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.007

A razão **sólido/líquido** é determinada pelo tamanho do digestor e pelo empacotamento dos cavacos dentro do reator. Varia entre **1:4** a 1:10. Normalmente, a impregnação dos cavacos é mais fácil, quanto menor a relação sólido líquido

Dissolução de lignina em concentrações crescentes de **íons sulfeto** (madeira de Spruce @ 160 °C)



Degradação e dissolução da lignina

Processo meramente alcalino (processo **SODA**)
versus Processo contendo íons hidrosulfeto (**kraft**)

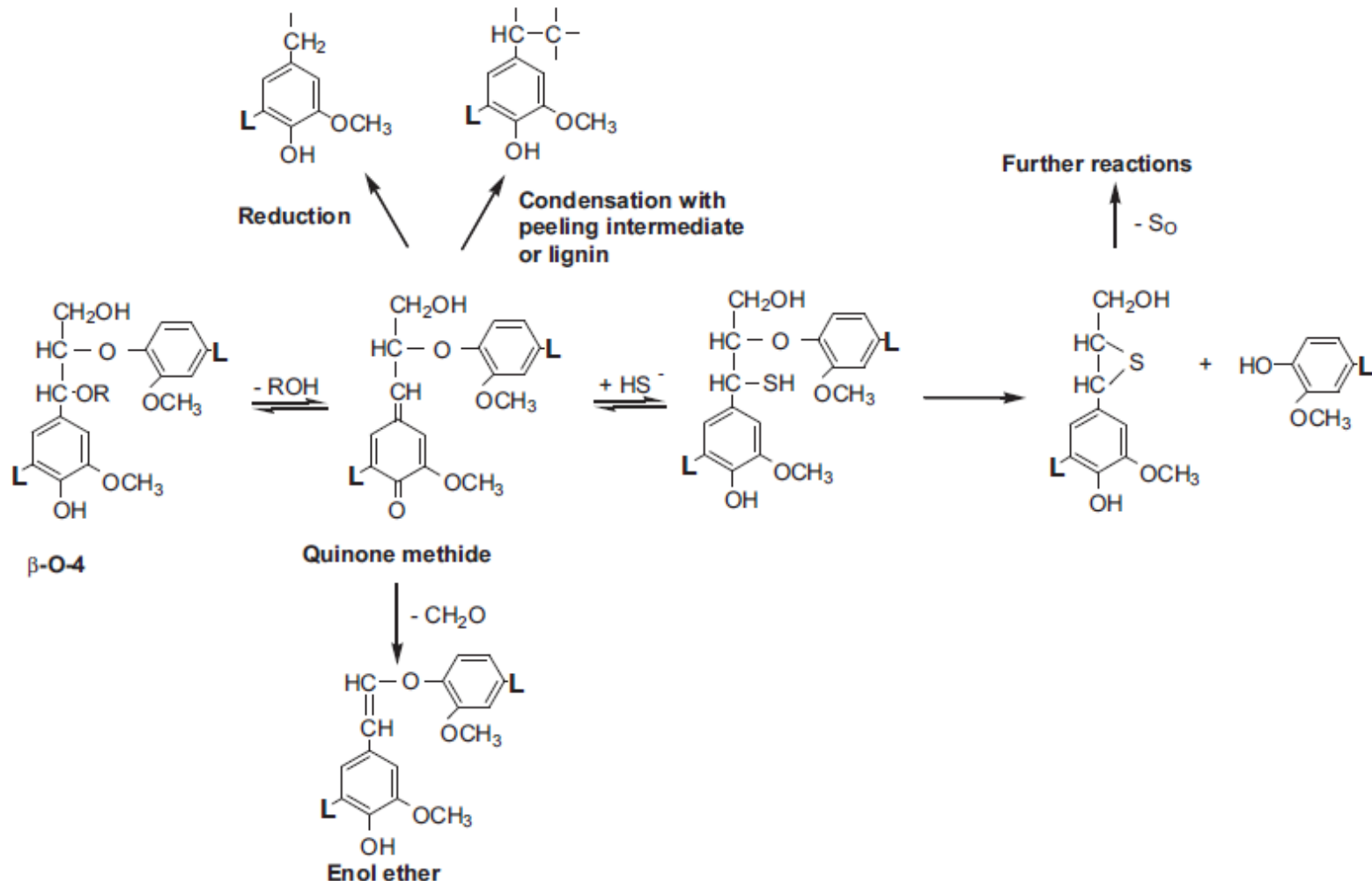
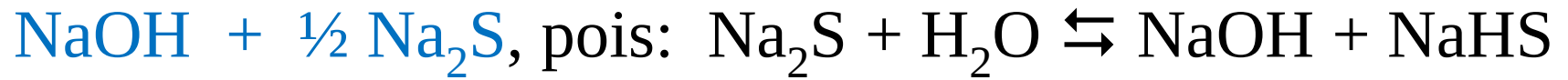


Figure 5.8. Reaction scheme for the cleavage of phenolic β -O-4 structures in lignin during kraft pulping conditions. Competing reactions are also indicated in the figure. L denotes a lignin residue.

⇒ A carga de álcali no licor é um fator importante

⇒ O **álcali efetivo** é expresso como:



⇒ É muito comum se utilizar a concentração de reagentes expressos como **álcali ativo**:

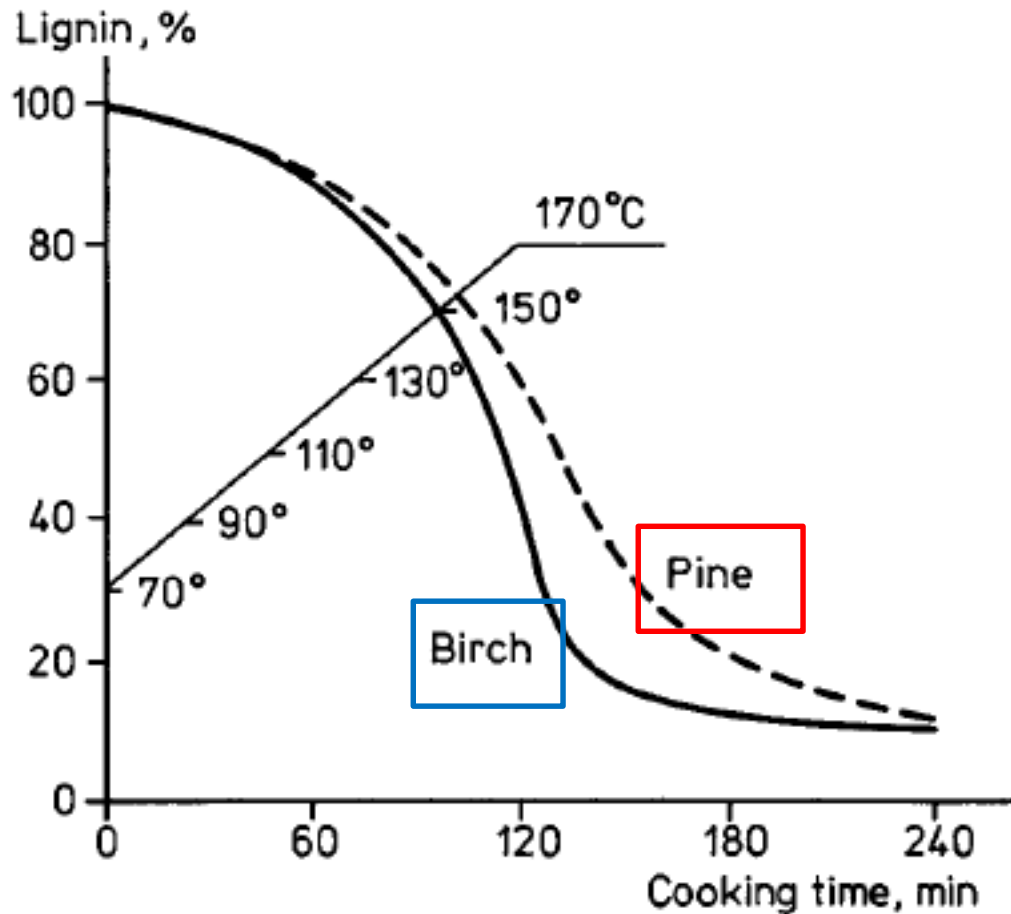
$$\text{AA} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$$

⇒ Outro parâmetro fundamental é a sulfidez:

$$\text{Sulfidez} = 100 \times \text{Na}_2\text{S} / (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})$$

Os valores de AA e sulfidez variam entre 14-23% e 20-30%, respectivamente (**expressos como g de NaOH/100 g de madeira em base seca**)

Deslignificação diferenciada entre madeiras de **coníferas** e **folhosas**



Rendimento na polpação kraft >> 45-55%

Porquê?

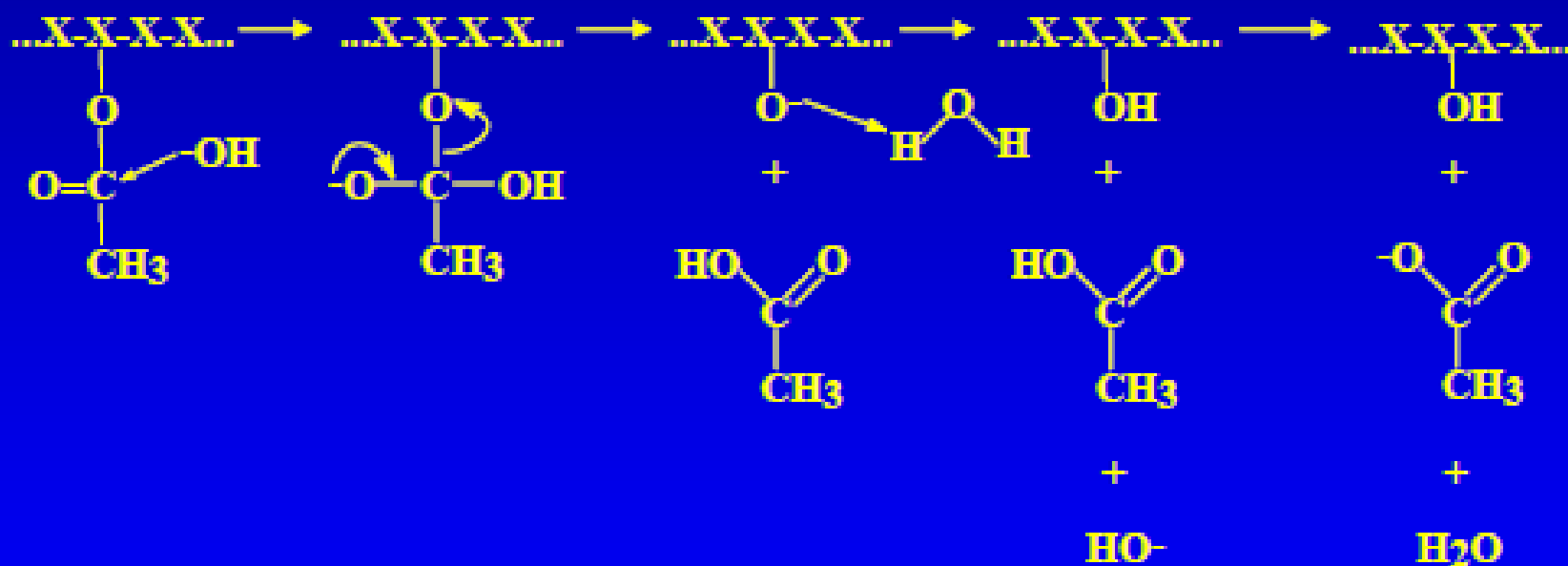
3 opiniões para continuar.....

Rendimento na polpação kraft >> 45-55%

Porquê?

1. Grupos acetila são facilmente saponificados

> Não explica baixa expressiva no rendimento



Rendimento na polpação kraft >> 45-55%, Porquê?

2. Reação de “peeling”

>> Início somente no terminal redutor

>> Liberam outro terminal redutor, susceptível a nova reação degradativa

>> Ocorrem a temperaturas superiores a 100 °C

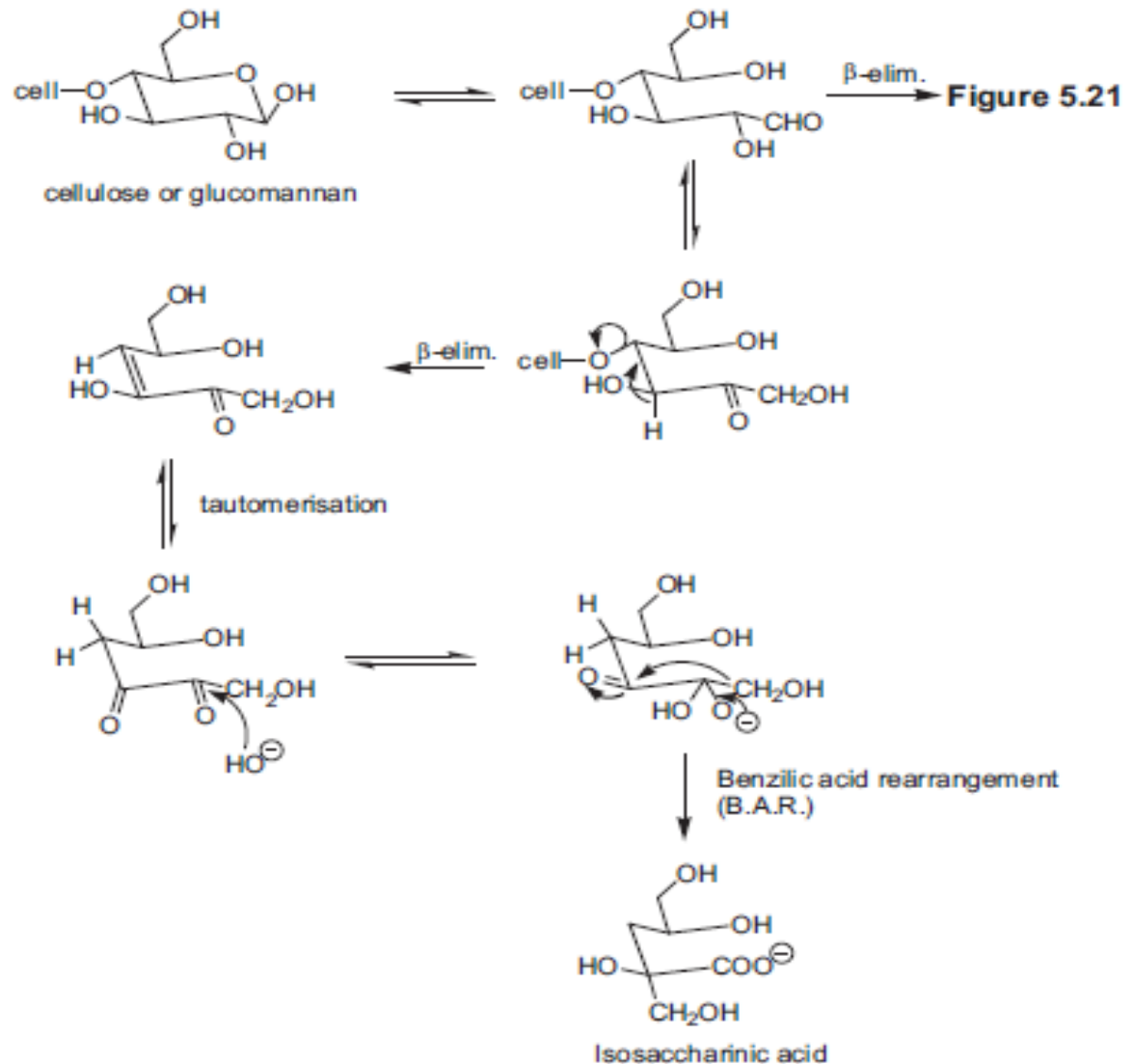


Figure 5.20. Mechanism for the peeling reaction in kraft (and soda) pulping.

>> Depende da desprotonação da hidroxila do carbono 2 do anel glicosídico

Hidrólise alcalina

>> Por envolver a quebra das ligações glicosídicas, gera novos terminais redutores, susceptíveis às reações de "peeling"

>> Ocorrem somente acima de 150 °C

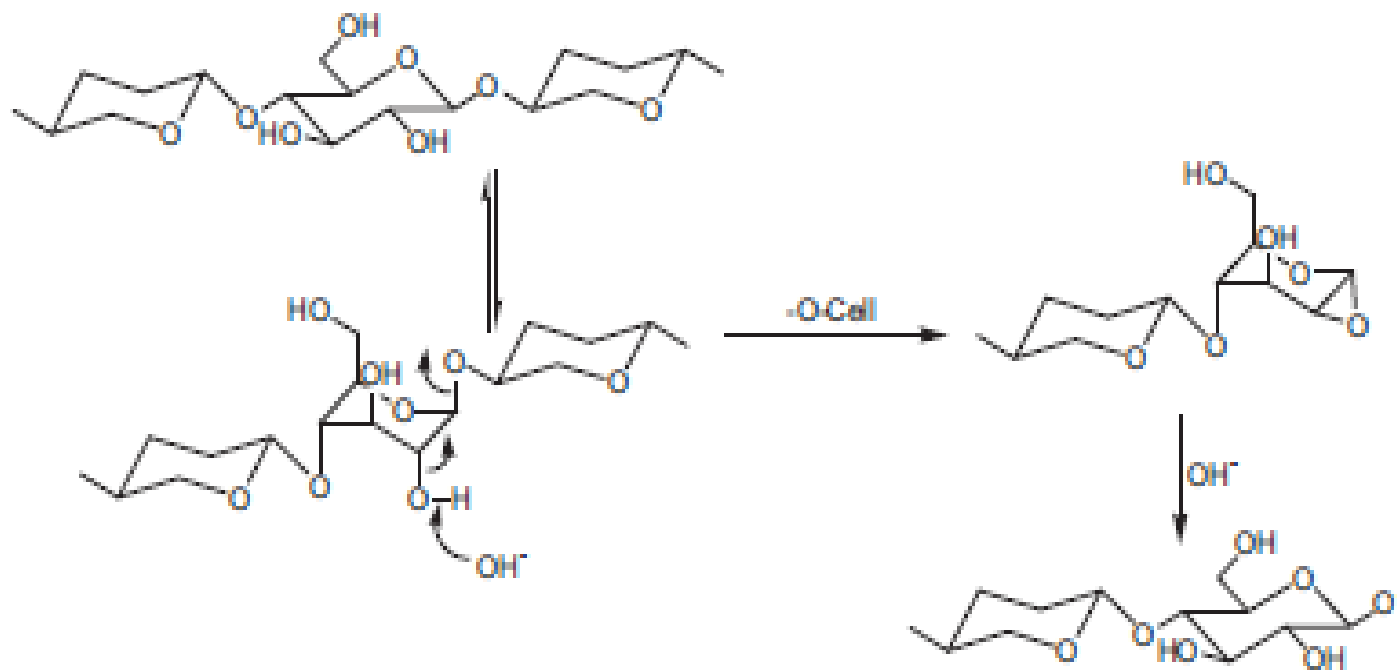
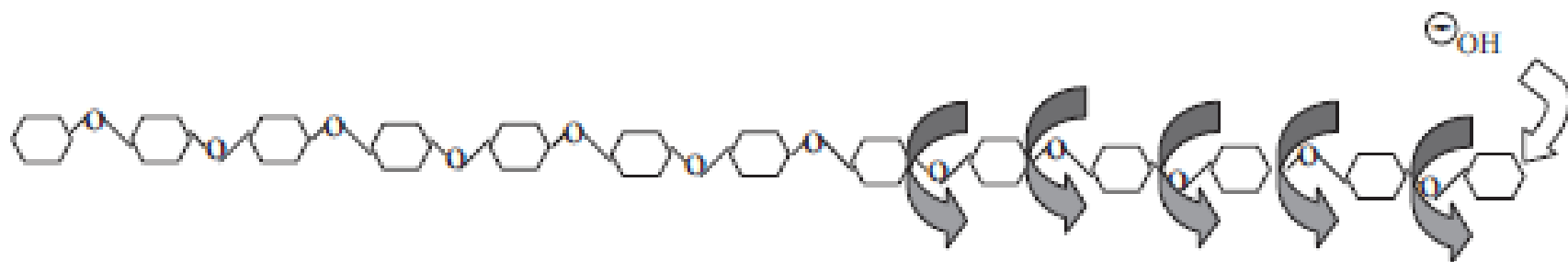
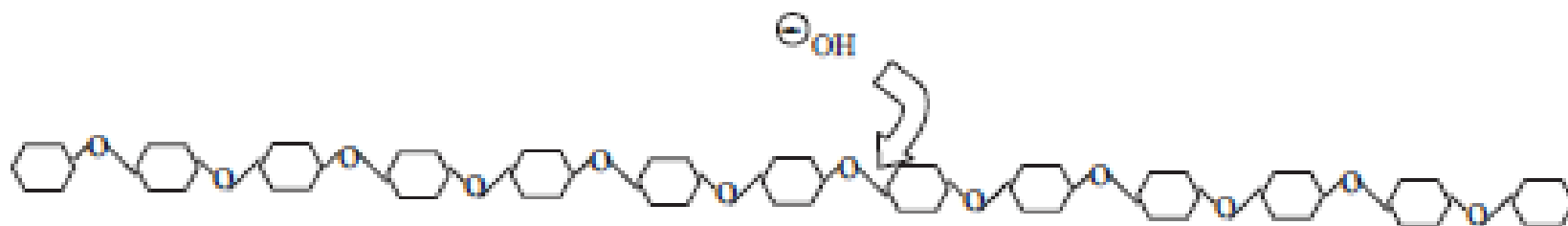


Figure 5.22. Alkaline hydrolysis of a glucosidic linkage via epimerisation and epoxide formation.

Reação de “peeling”



Hidrólise alcalina



Perda de polissacarídeos em coníferas

Linha cheia = baixa carga de AA

Linha pontilhada = alta carga de AA

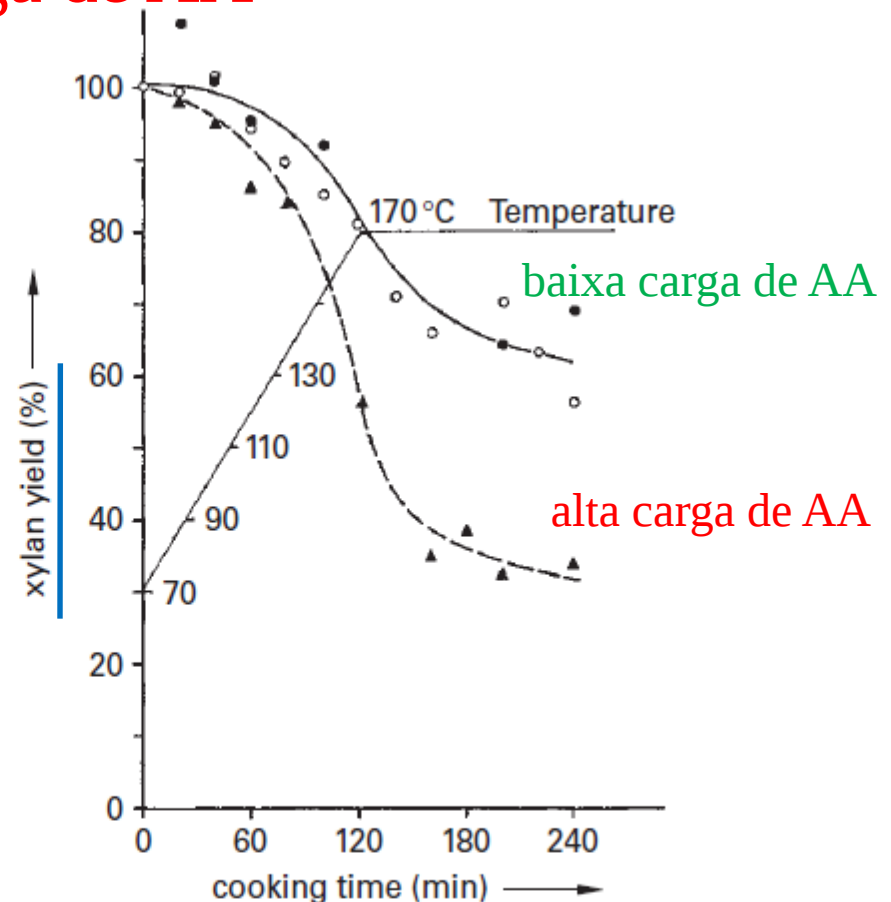
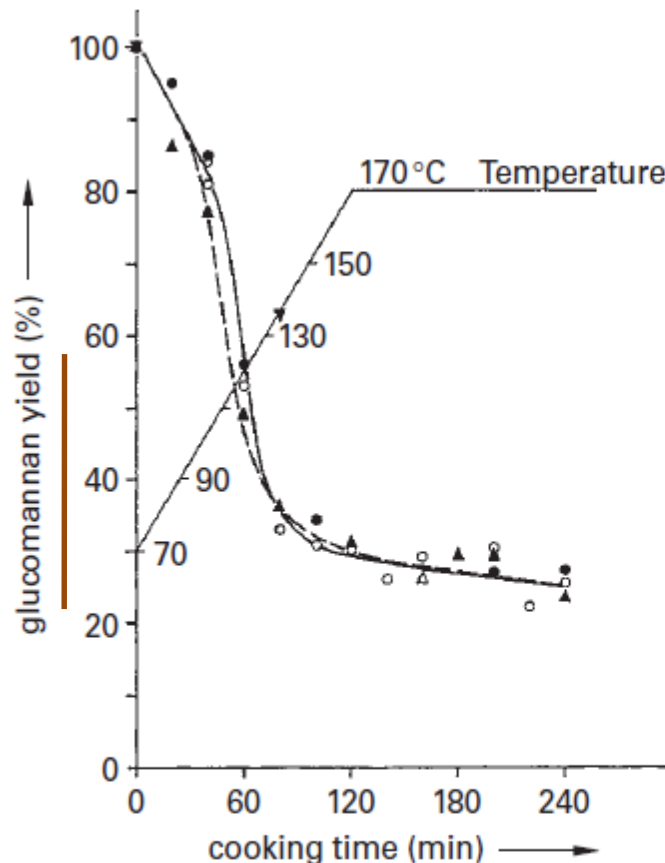
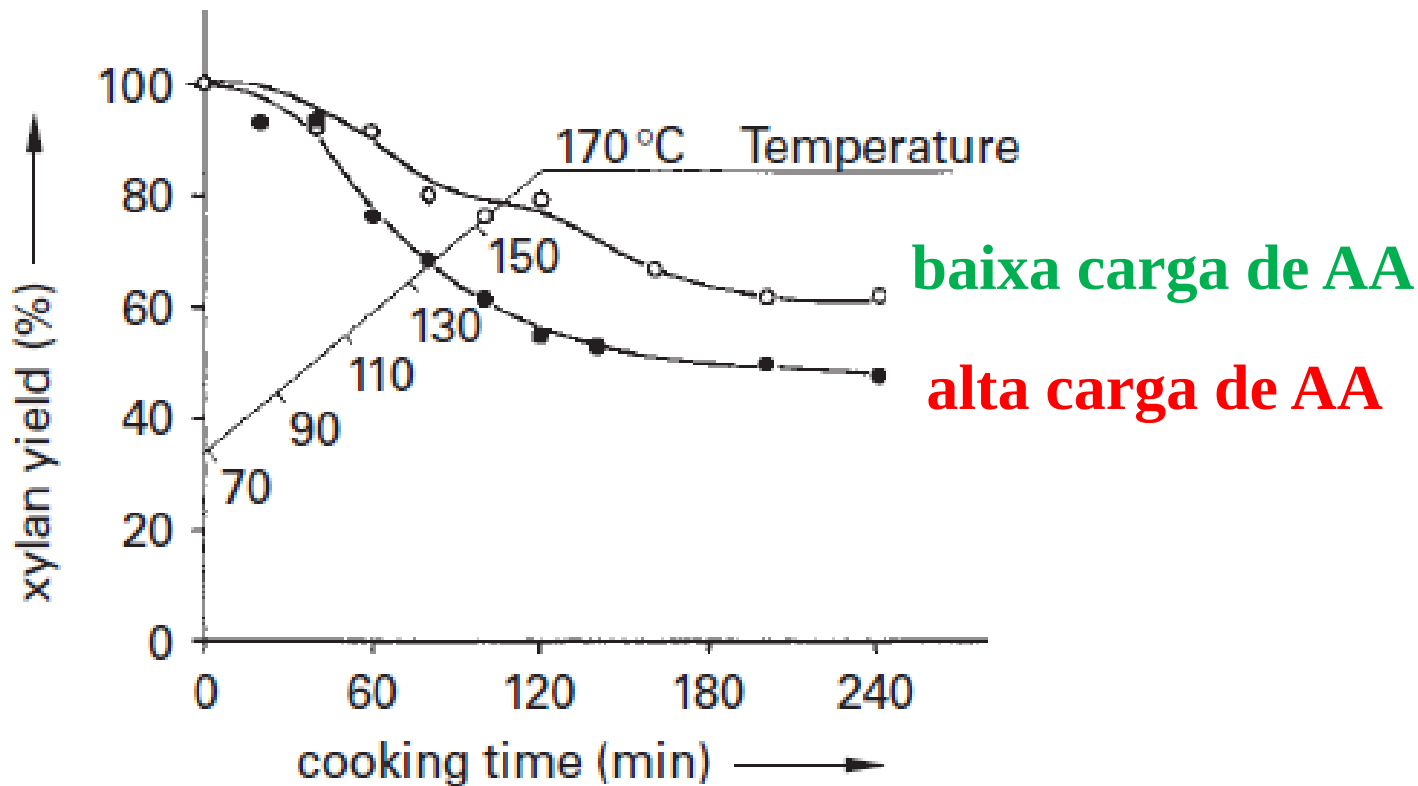


Figure 5.4a. Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

Perda de polissacarídeos em folhosas



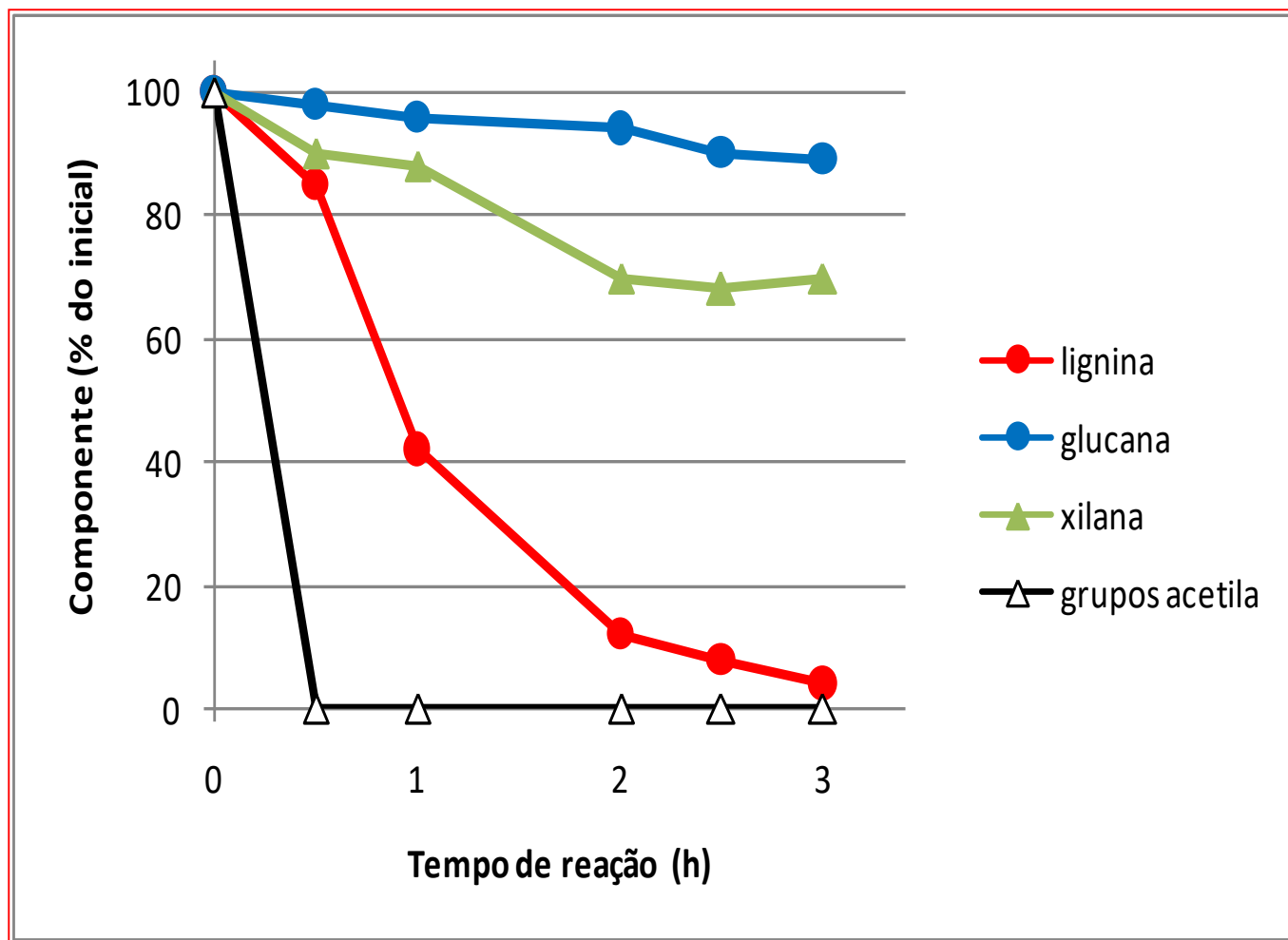
Sumário dos valores de **rendimento** de cada componente após o cozimento kraft

Table 5.1. Typical yield values (% on wood) for the individual wood components after kraft cooks of pine and birch respectively. Values for wood within brackets.

Wood component	Pine		Birch
Cellulose	35 (39)		34 (40)
Glucomannan	4 (17)		1 (3)
Xylan	5 (8)	em	16 (30)
Other carbohydrates	~0 (5)	parêntesis:	~0 (4)
Lignin	3 (27)	original na	2 (20)
Extractives	<0.2 (4)	madeira	0.5 (3)

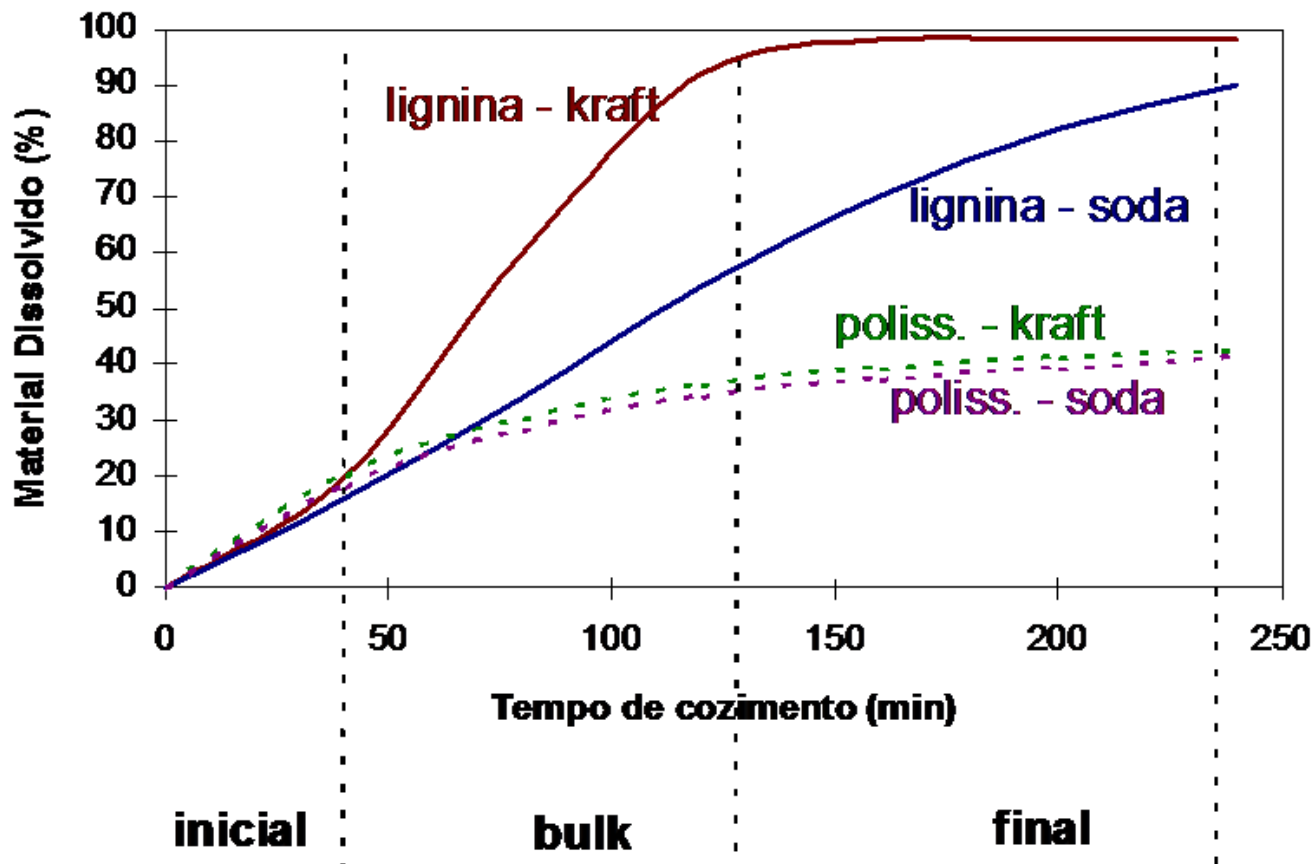
os dados são expressos com base na massa de madeira inicial usada no processo (balanço de massas)

Dissolução dos componentes da madeira durante a polpação kraft de folhosas

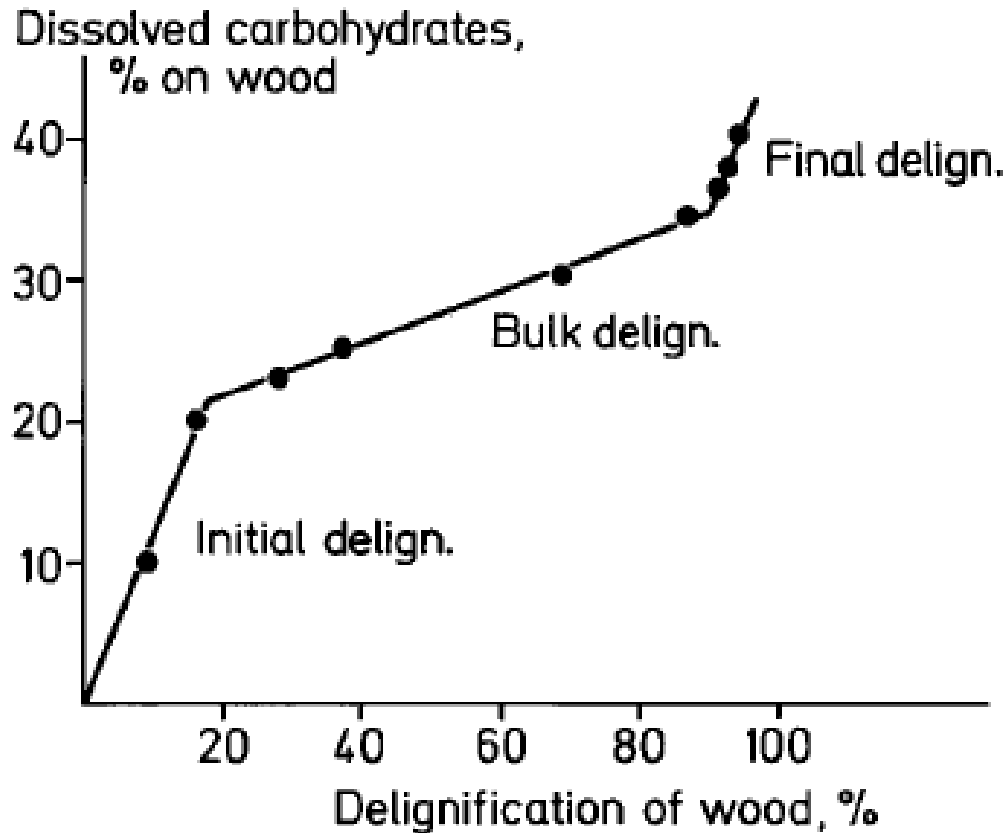


Dissolução dos principais componentes durante um processo de polpação kraft (Gomide e Almeida, Proc. BSCLWC 2001)

Velocidade de dissolução dos componentes da madeira no processo **Kraft** e **soda**



Há 3 fases distintas de deslignificação



Fase inicial:

consumo extensivo de álcali por ácidos e ésteres presentes nos polissacarídeos e extrativos >>> baixa eficiência de deslignificação

Fase bulk:

deslignificação intensiva

Fase final:

deslignificação lenta >> perda expressiva de polissacarídeos

Polpação kraft - Controle de processo

1. Determinação de número Kappa

>> substâncias residuais da polpa que reagem (consomem) com KMnO_4 em meio ácido, sob condições pré-definidas (25 °C/10 min)

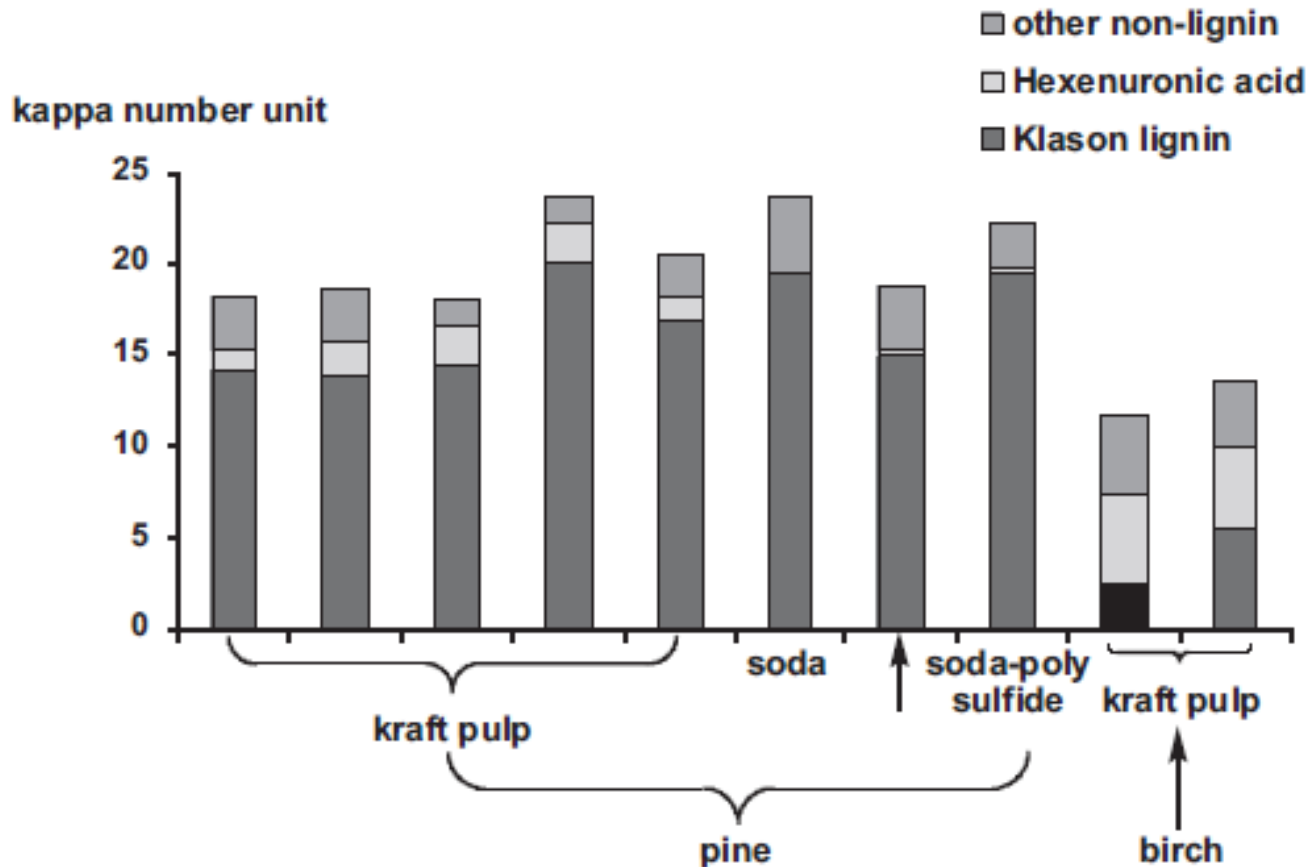


Figure 5.32. Contribution to the kappa number in various unbleached pulps from lignin (Klason lignin), hexenuronic acid and „non-lignin“ structures.

Formação de ácido hexenurônico

(problemas para o branqueamento em madeiras de folhosas)

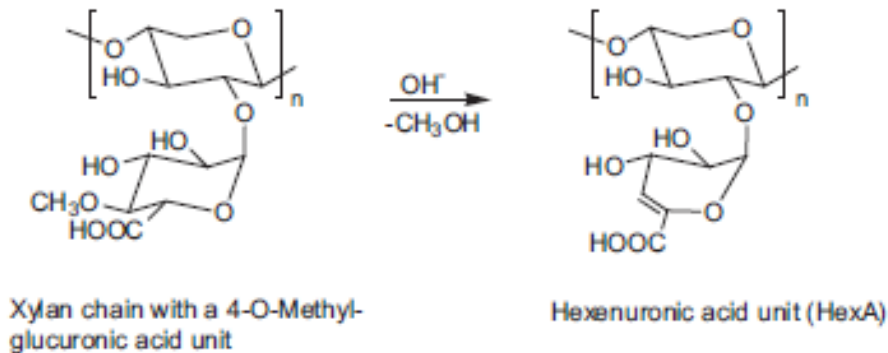


Figure 5.23. The elimination of methanol from 4-O-methylglucuronic acid groups in xylan during kraft (and soda) pulping.

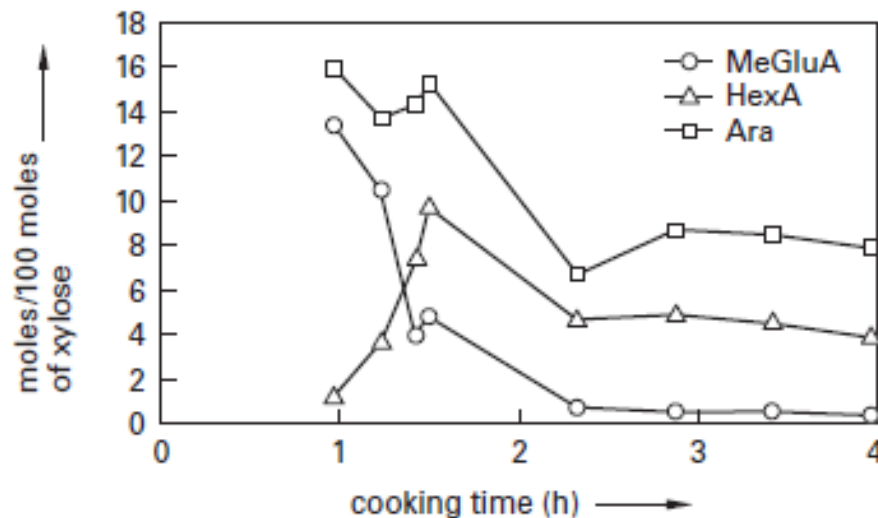
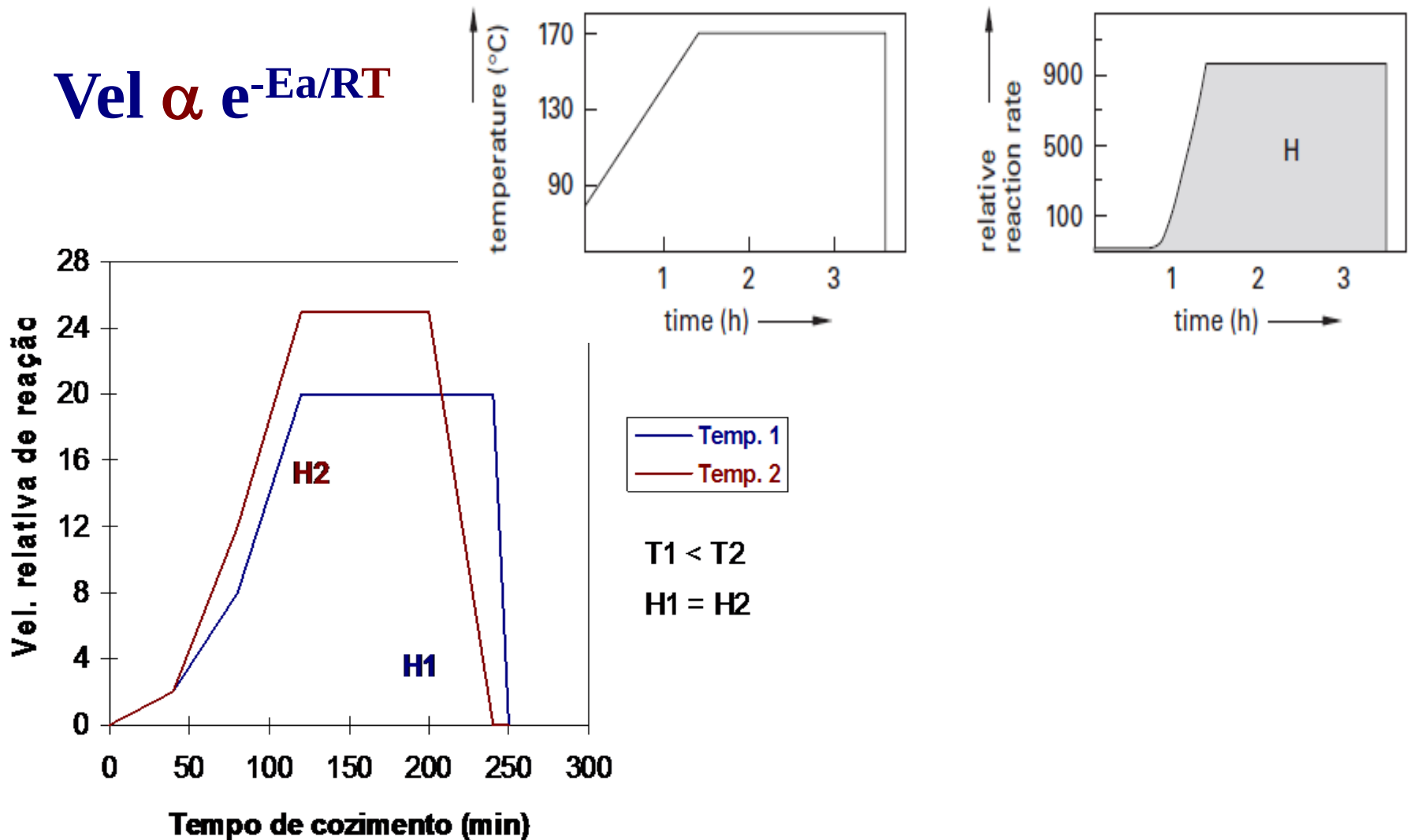


Figure 5.24. Presence of 4-O-methylglucuronic acid (MeGluA), hexenuronic acid (HexA) and arabinose (Ara) during the course of a kraft cook of pine. (Buchert et al 1995).

2. Controle de processo – fator H

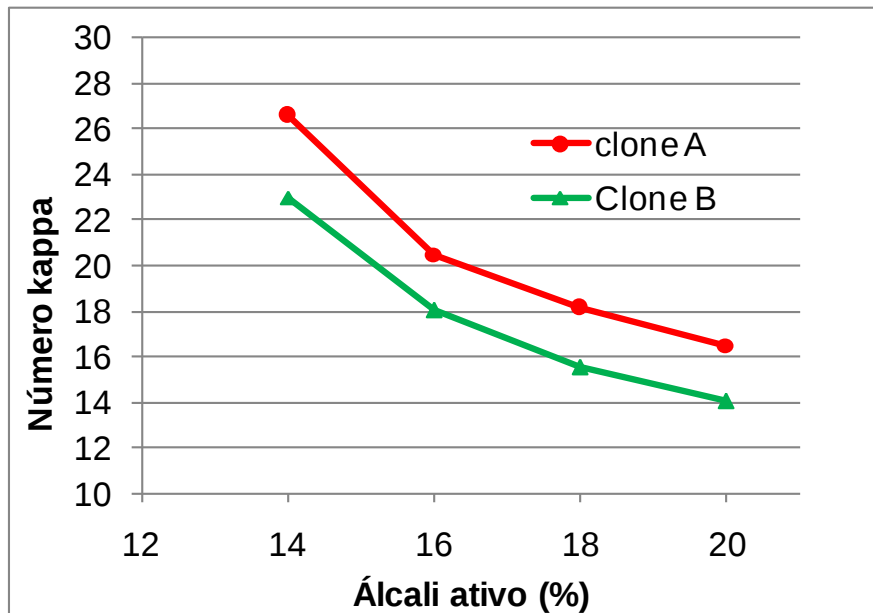
>> o fator H integra, em uma única variável, os efeitos da temperatura e do tempo de cozimento

$$\text{Vel} \propto e^{-E_a/RT}$$



3. Controle de processo – Carga de AA e sulfidez

⇒ A mistura NaOH e Na₂S é responsável pela deslignificação. A concentração de cada um e a relação entre essas concentrações afeta não só a eficiência de deslignificação como também a degradação dos polissacarídeos



AA = NaOH + Na₂S

Sulfidez = $100 \times \text{Na}_2\text{S} / (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})$

AA (entre 14-23%)

e sulfidez (20-30%) típicos

(expressos como g de NaOH/100 g de madeira em base seca)

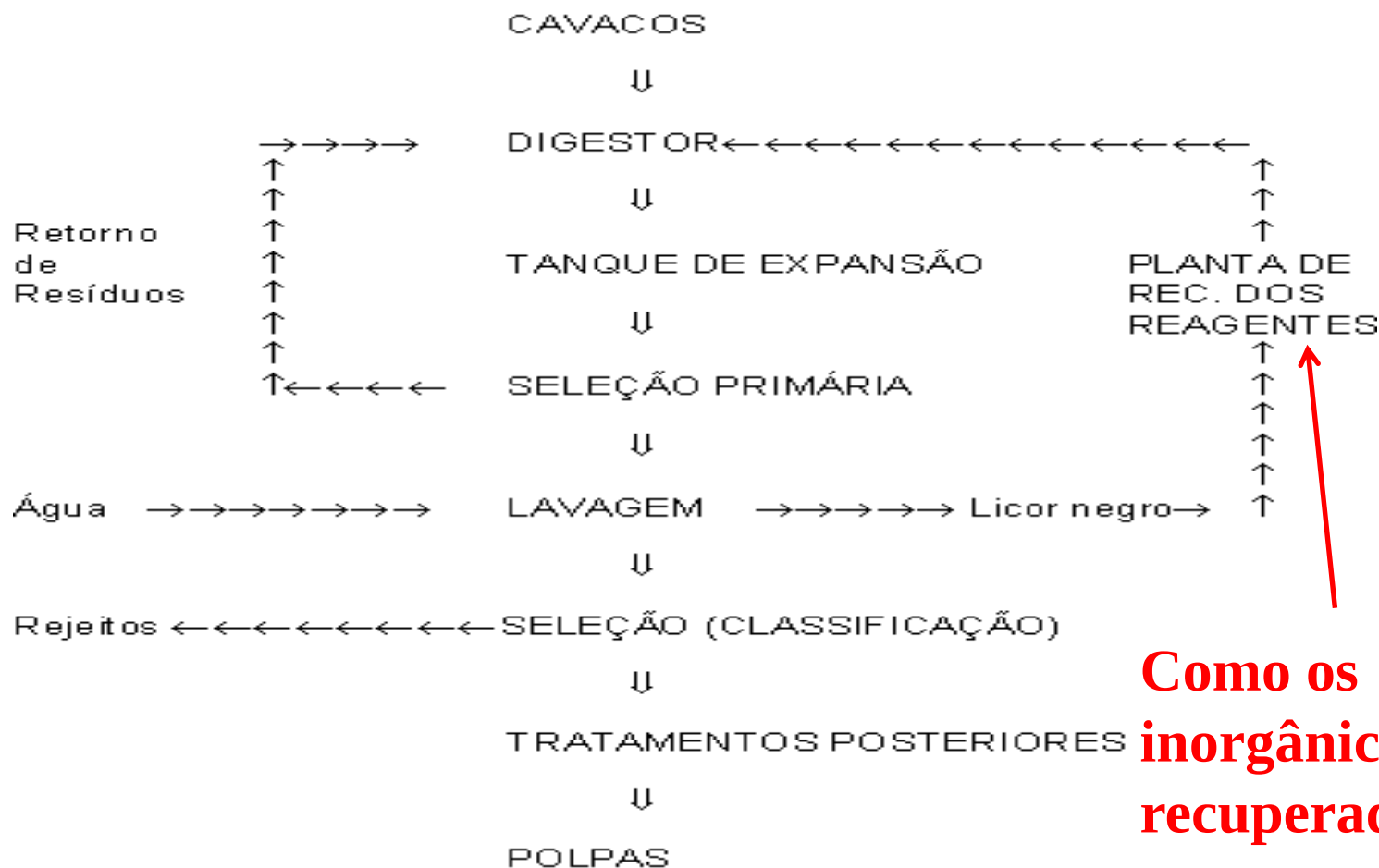
⇒ Todas as variáveis mencionadas são interdependentes e a qualidade da polpa obtida depende de todas as variáveis ao mesmo tempo, além de depender do tipo de reator utilizado.

Regeneração no processo kraft

próxima aula

- recuperação de inorgânicos e produção de energia

Ref. básica para estudo: **Capítulos 12 e 13: Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G. *Pulping Chemistry and Technology* (Volume 2). Berlin, Walter de Gruyter, 2009**



Como os inorgânicos são recuperados?