

POLPAÇÃO ALCALINA

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

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

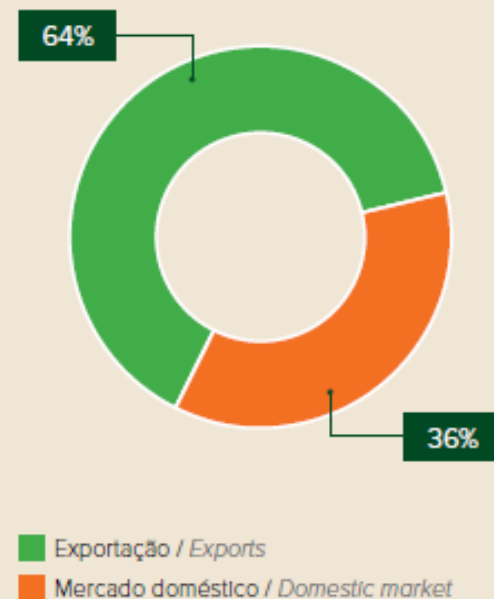
⇒ Nos dois processos, o agente principal é o hidróxido de sódio, porém no kraft é adicionado Na_2S como outro agente deslignificante

Pulp category	Production [M ton]
Chemical	131.2
Kraft	117.0
Sulfite	7.0
Semichemical	7.2
Mechanical	37.8

Principais países produtores
Main producers

	País / Country	Milhões (t) Million (t)
1º	EUA USA	57,42
2º	China China	18,88
3º	Canadá Canada	17,29
4º	Brasil Brazil	16,46
5º	Suécia Sweden	11,50

Destino da celulose brasileira
Destination of Brazilian pulp

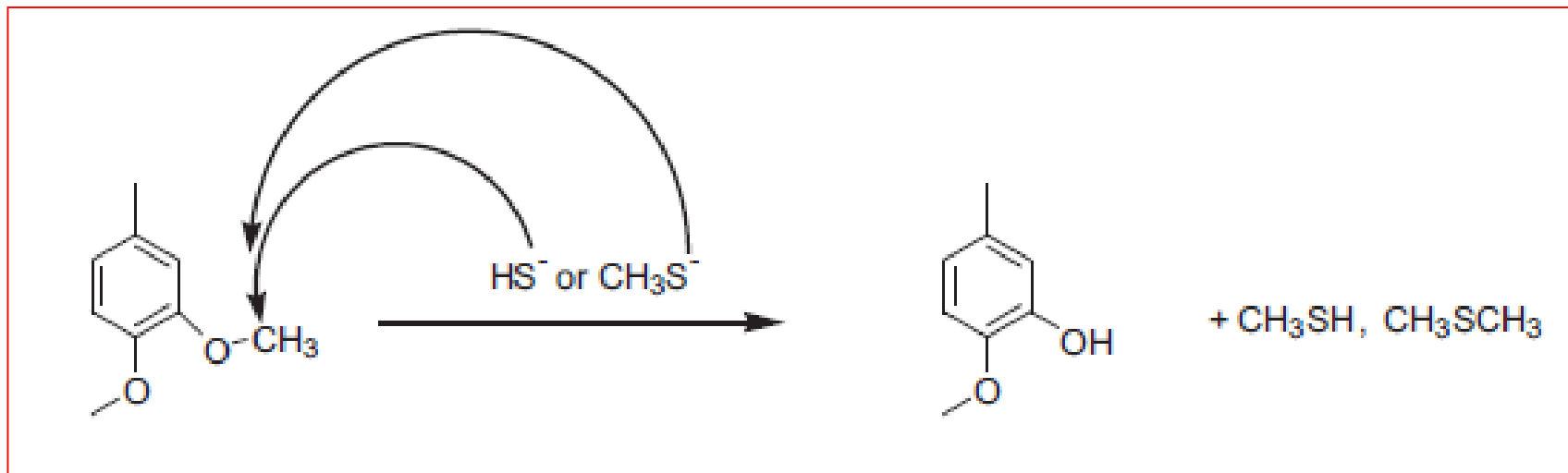


Principais vantagens do processo kraft

- 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

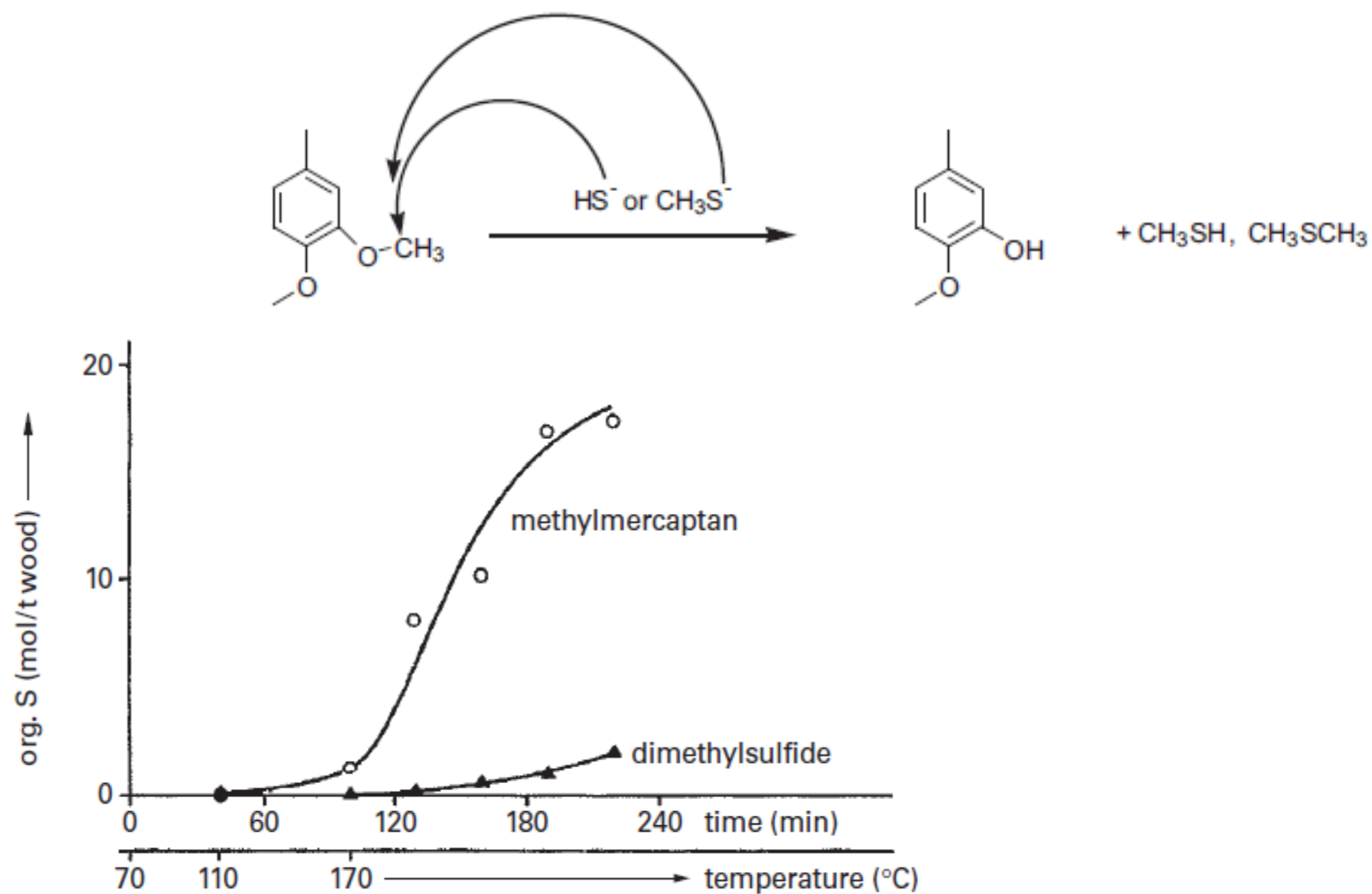
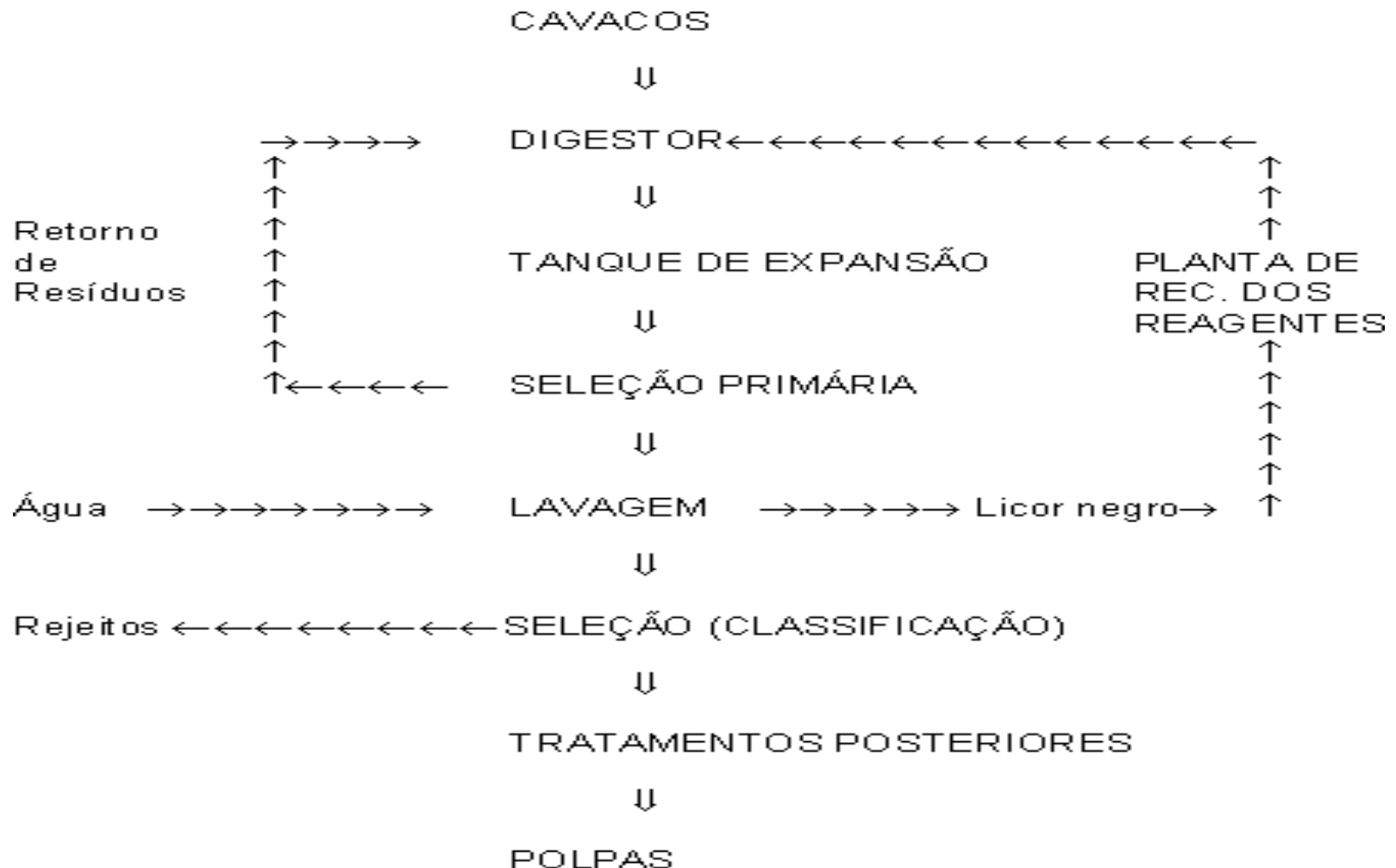


Figure 5.19. Formation of malodorous compounds in kraft pulping. Data at 40 % sulfidity.

Diagrama simplificado do processo kraft

Ref. básica para estudo: Capítulos 6: Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G.

***Pulping Chemistry and Technology* (Volume 2). Berlin, Walter de Gruyter, 2009**



<https://www.youtube.com/watch?v=2Uh3Xladm1A>

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

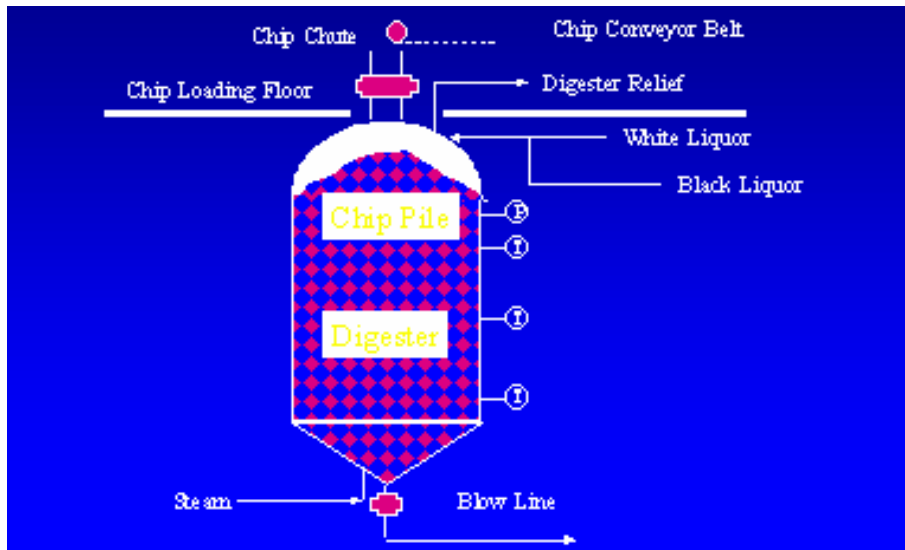
⇒ Tempo de cozimento: 2 - 6 horas

⇒ Temperatura de cozimento: 160 - 180°C

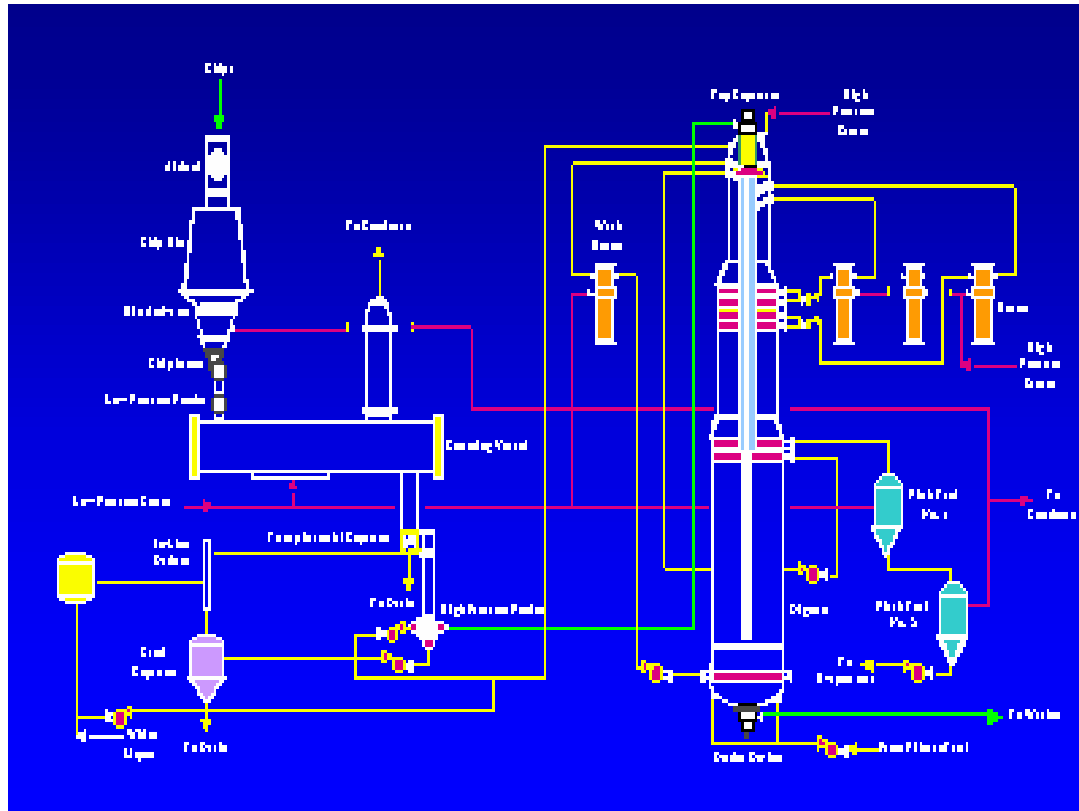
⇒ Pressão no digestor: P_{vapor} /função da temperatura

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

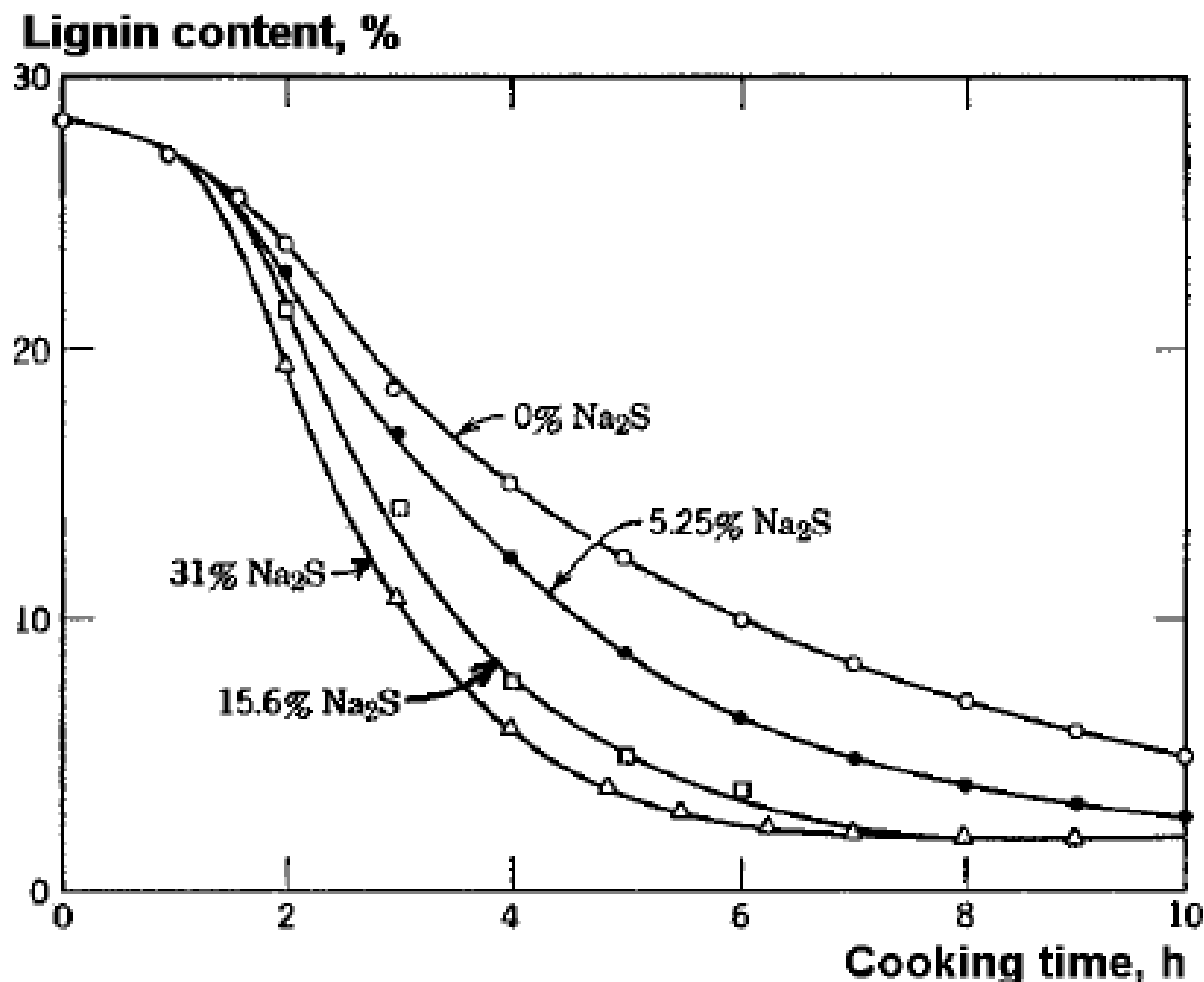
<http://www.valmet.com/media/articles/pulping-and-fiber/chemical-pulping/irving-leaps-forward-with-valmet-compactcooking/>

Composição típica do licor de polpação kraft

Componente	Concentração (g/L) - licor branco
NaOH	65,6
Na ₂ CO ₃	25,6
Na ₂ S	30,4
Na ₂ SO ₄	1,6
Na ₂ S ₂ O ₃	0,1

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) *revendo*



Degradação e dissolução da lignina

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

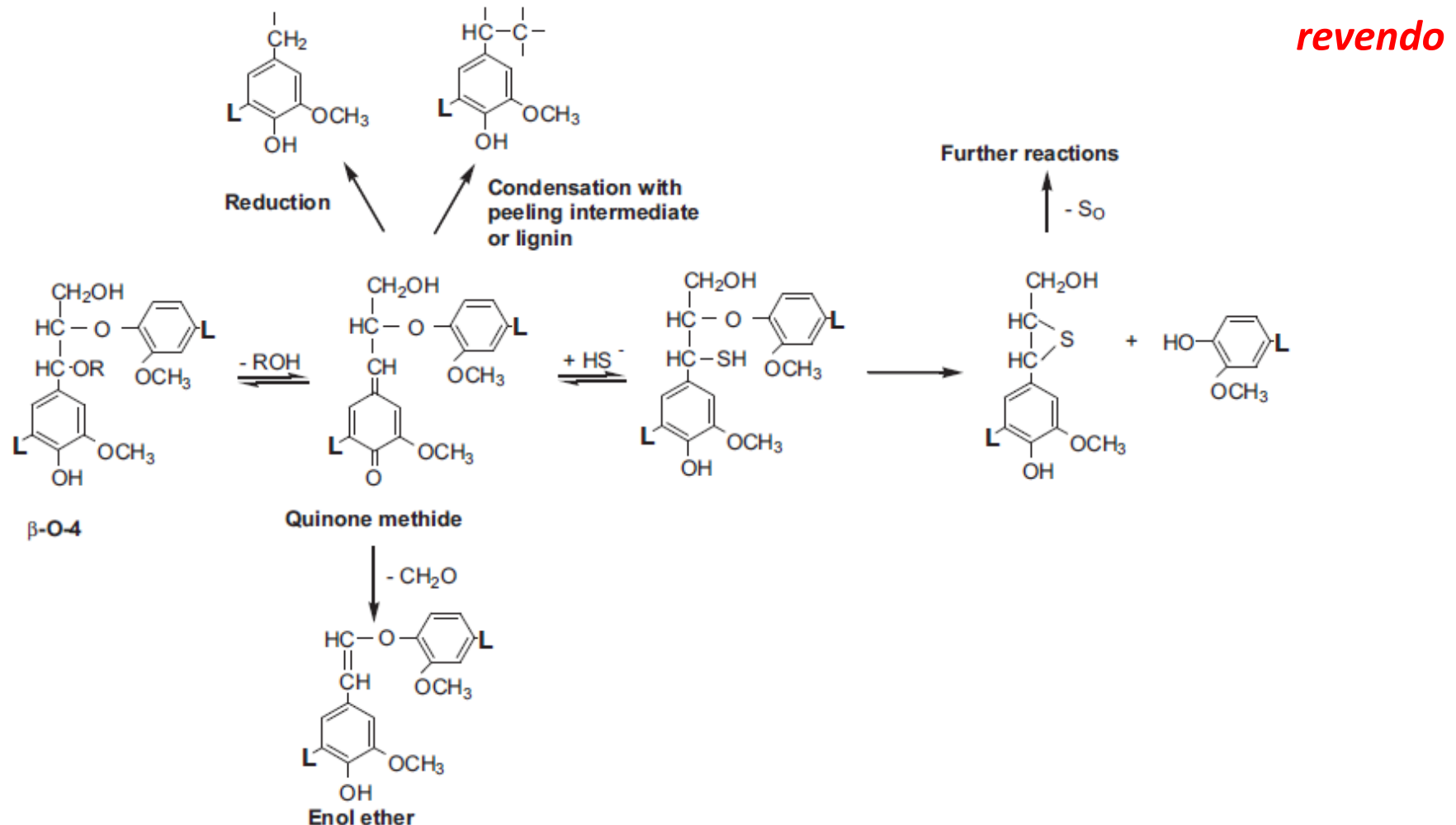
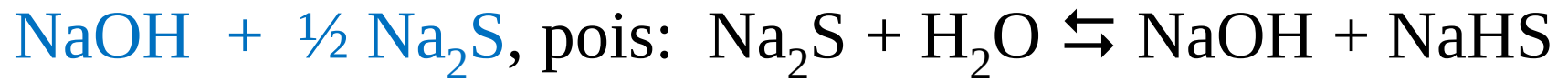


Figure 5.8. Reaction scheme for the cleavage of phenolic β -O-4 structures in lignin during kraft pulping conditions. Competing reactions are also indicated in the figure. L denotes a lignin residue.

⇒ 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**)

Perda de polissacarídeos em coníferas

Linha cheia = baixa carga de AA

revendo

Linha pontilhada = alta carga de AA

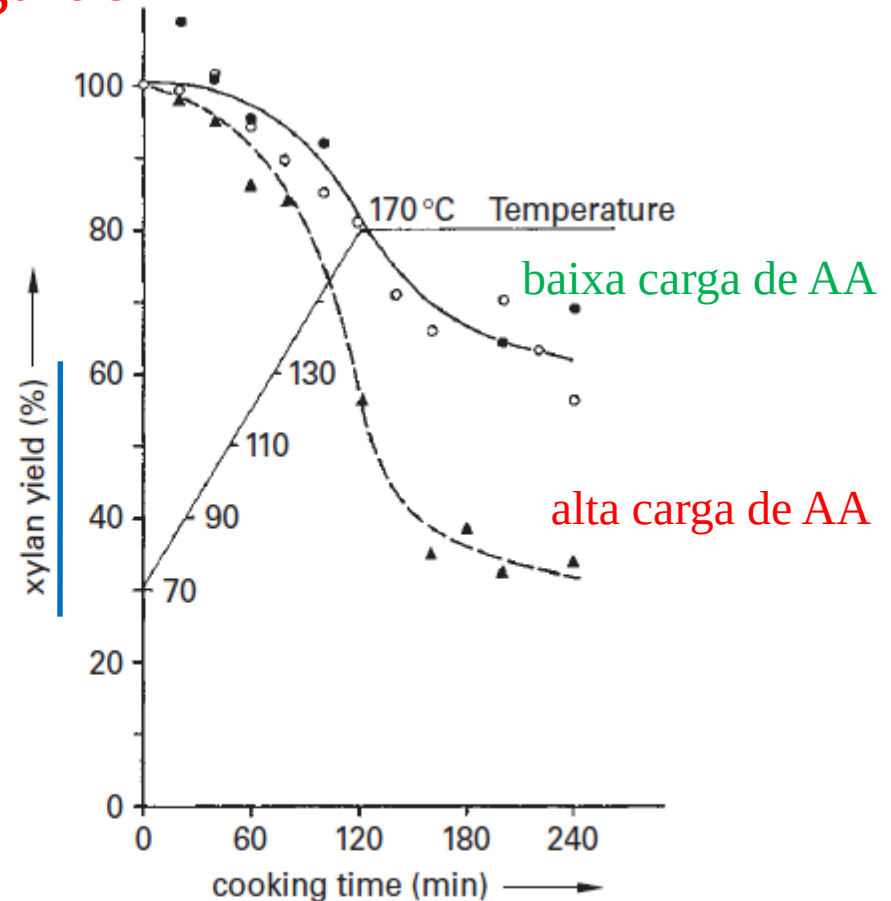
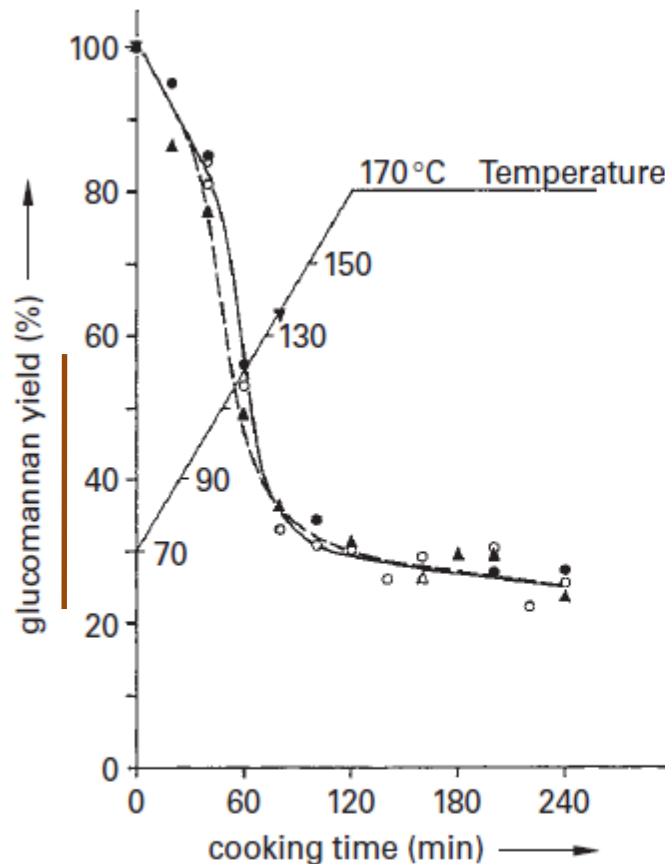
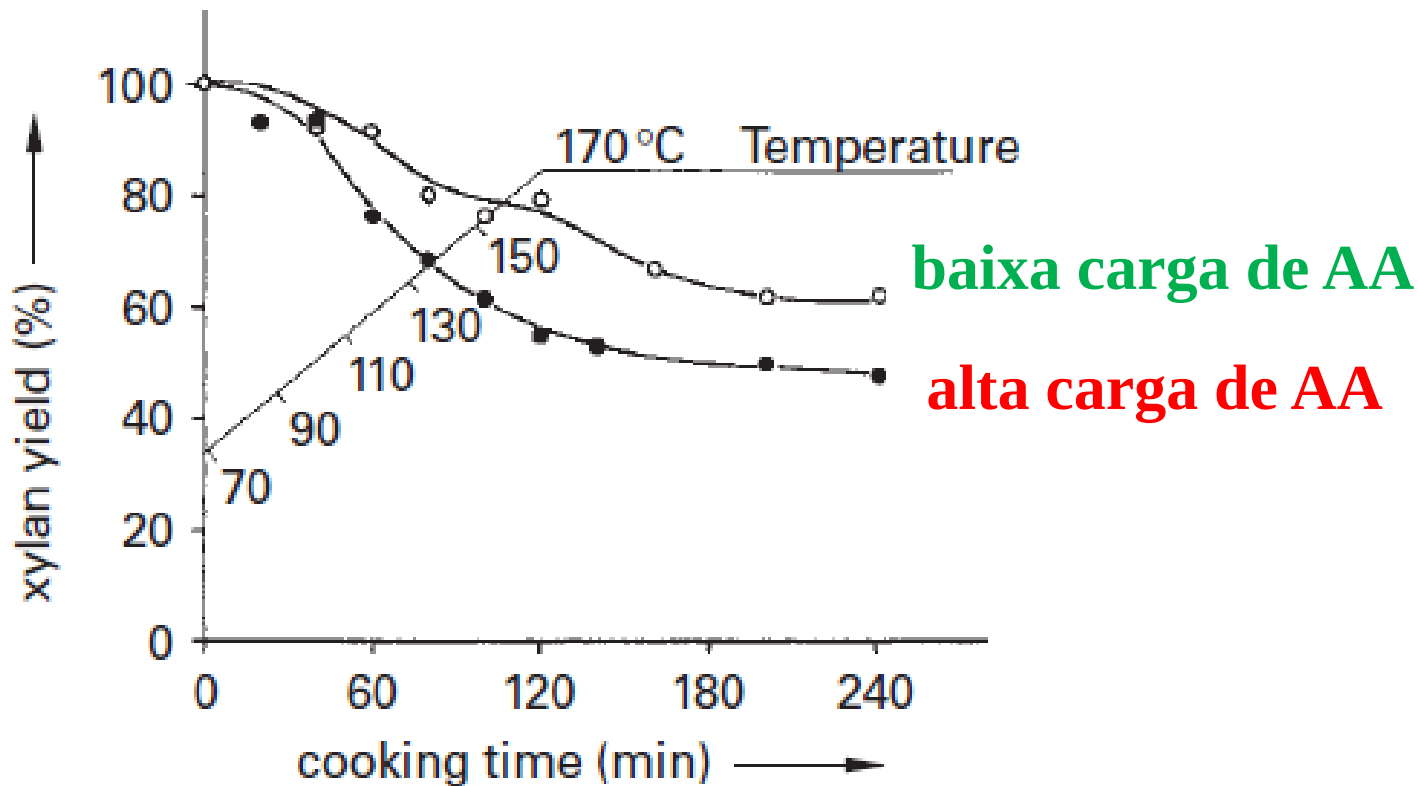


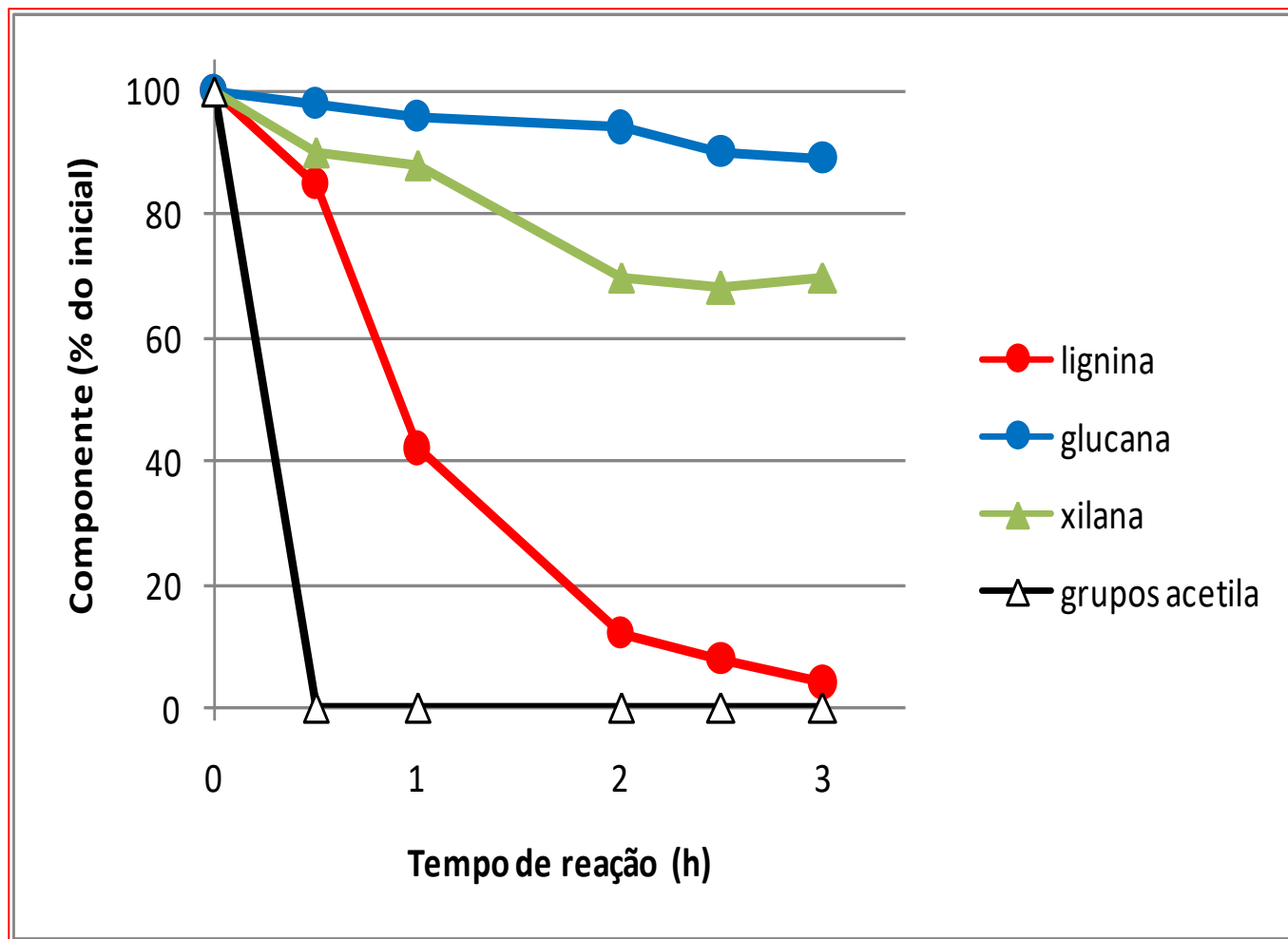
Figure 5.4a. Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

Perda de polissacarídeos em folhosas

revendo



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)

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

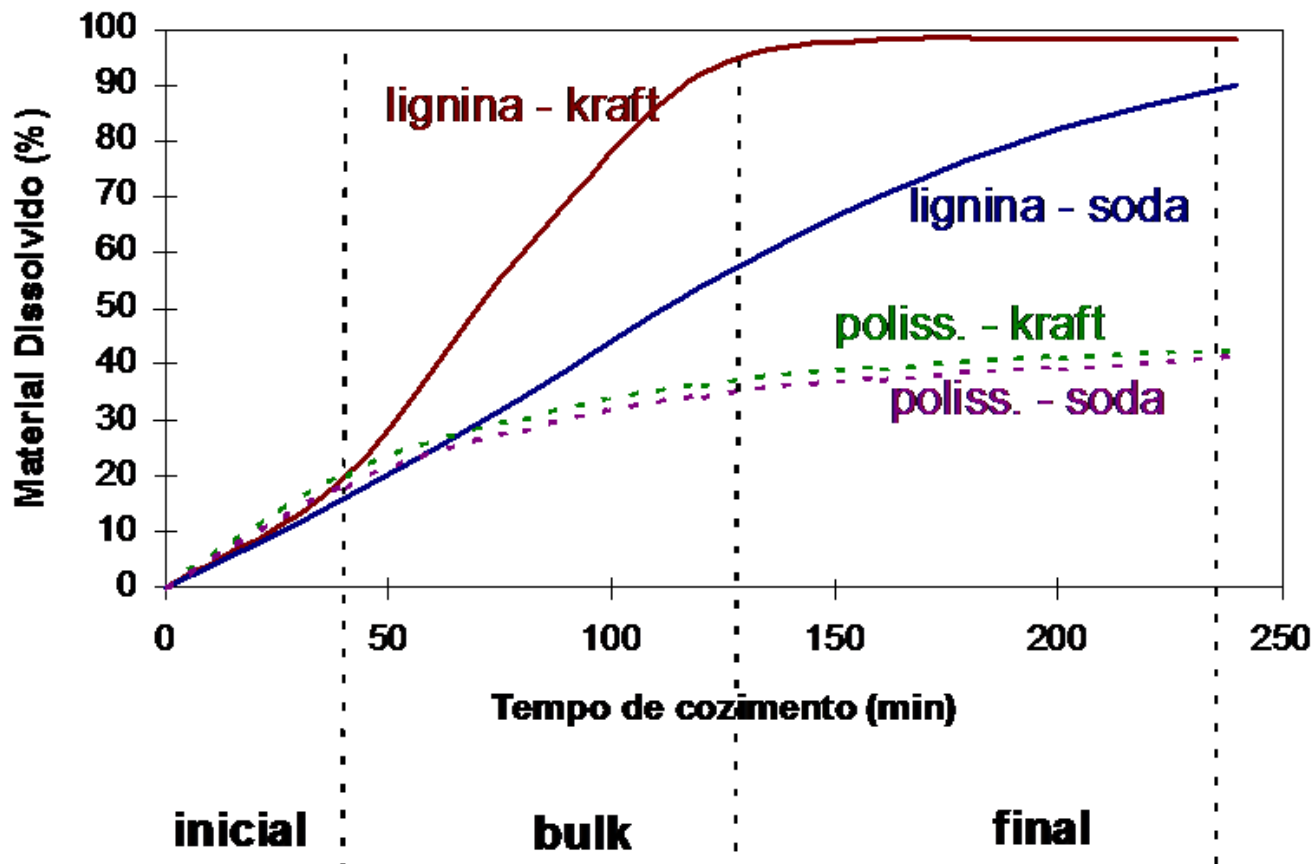
revendo

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.

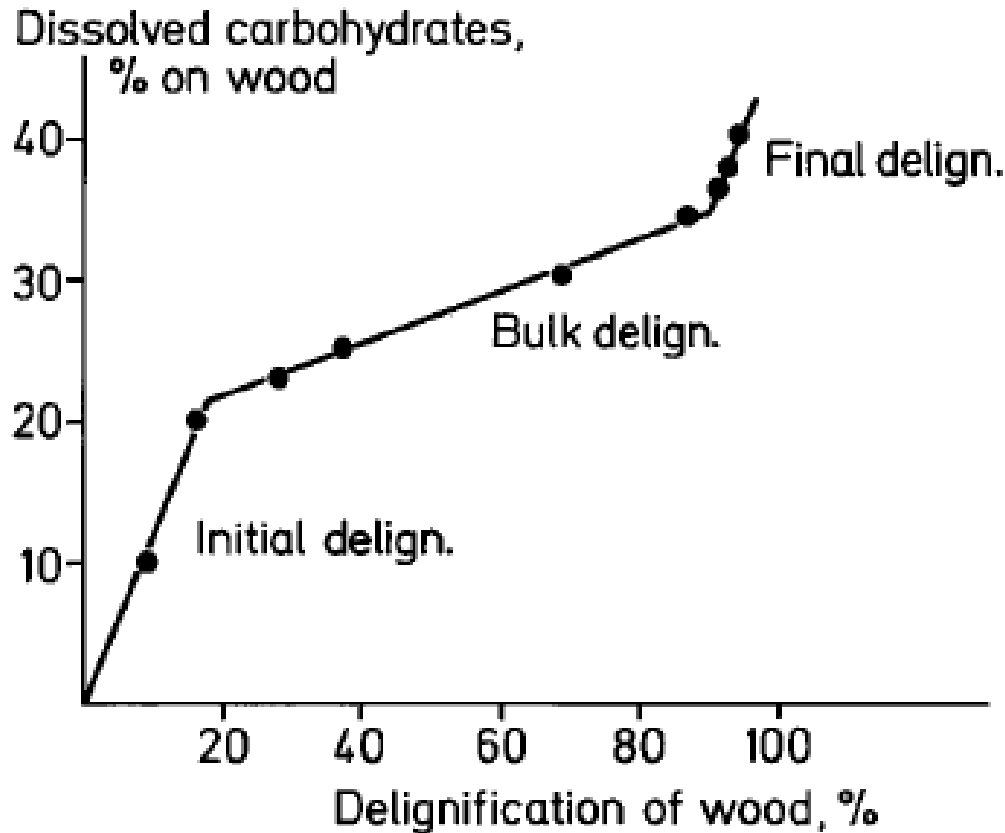
Wood component	Pine		Birch
Cellulose	35 (39)		34 (40)
Glucomannan	4 (17)		1 (3)
Xylan	5 (8)	em	16 (30)
Other carbohydrates	~0 (5)	parêntesis:	~0 (4)
Lignin	3 (27)	original na	2 (20)
Extractives	<0.2 (4)	madeira	0.5 (3)

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

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)

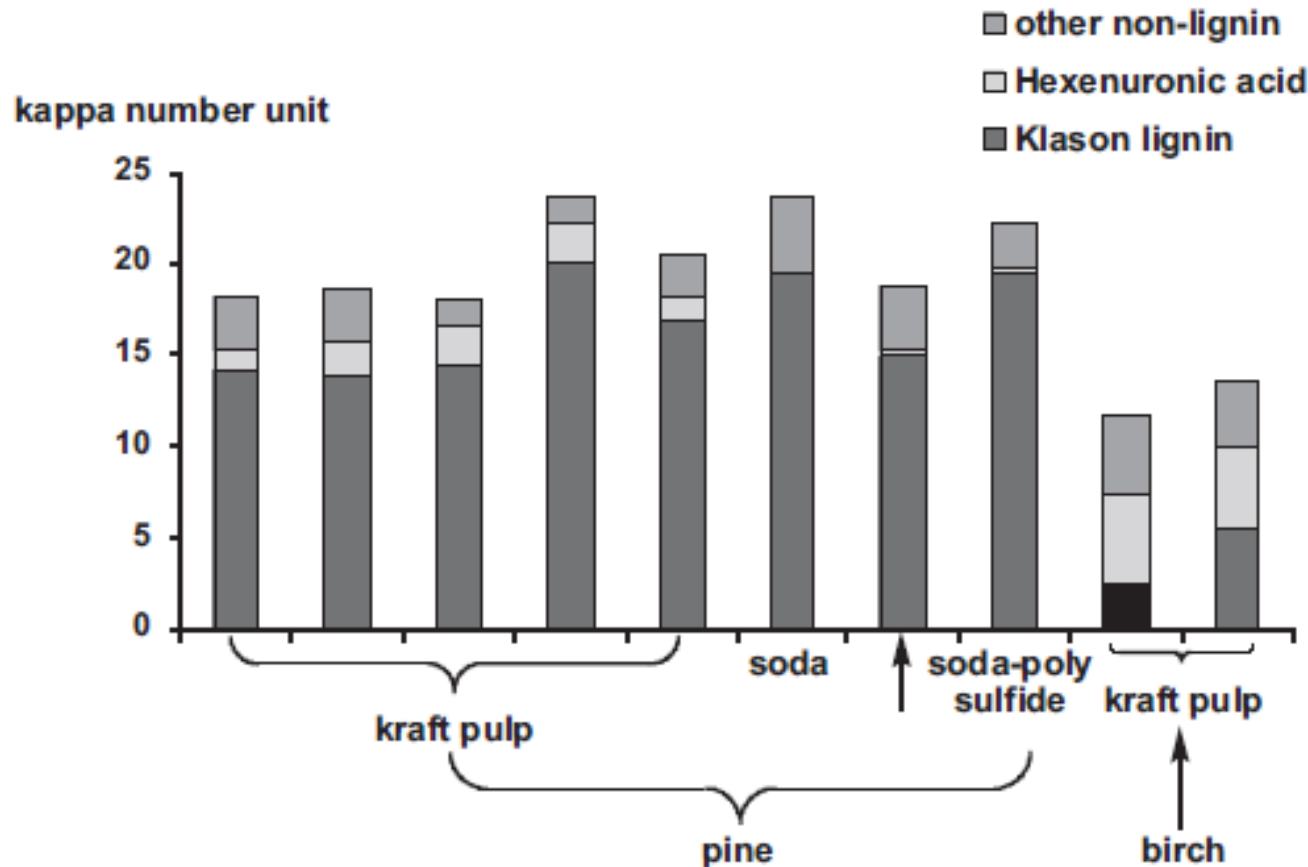
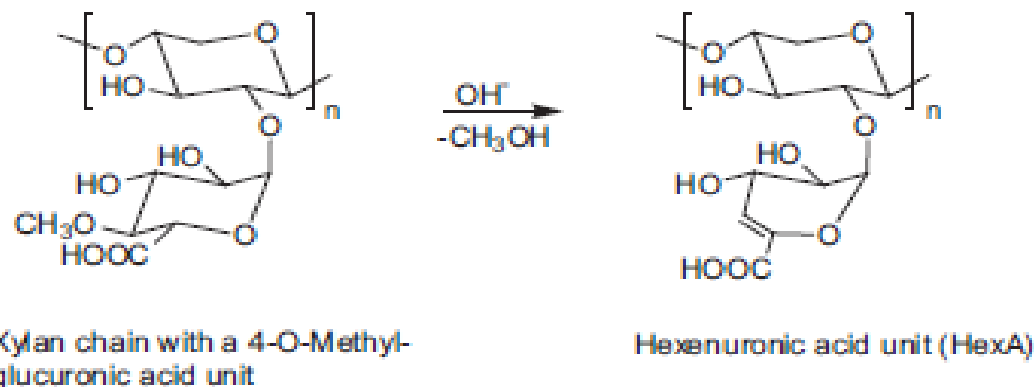


Figure 5.32. Contribution to the kappa number in various unbleached pulps from lignin (Kason lignin), hexenuronic acid and „non-lignin“ structures.

Formação de ácido hexenurônico (*problemas para o branqueamento*)



revendo

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

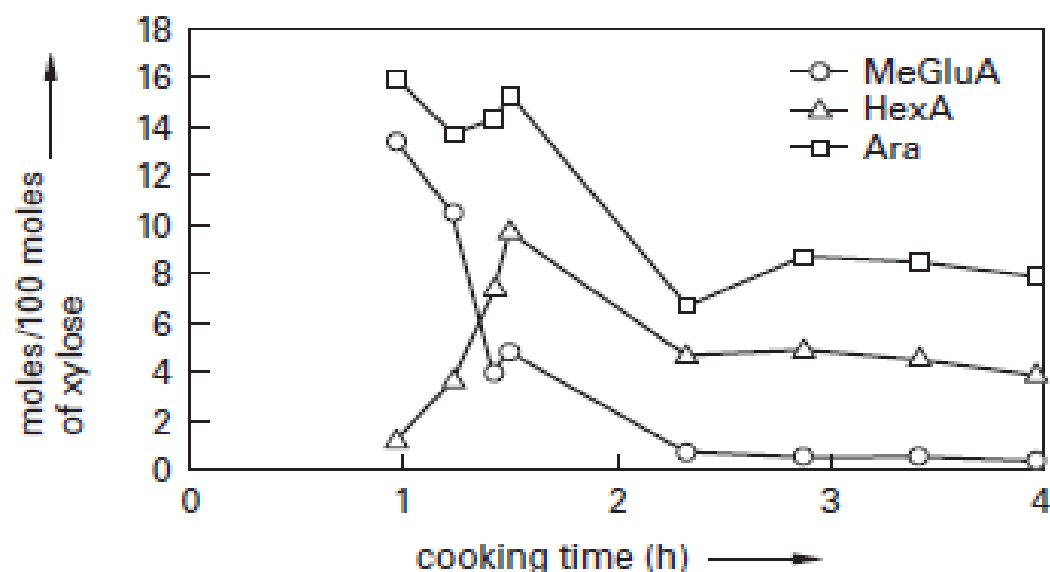
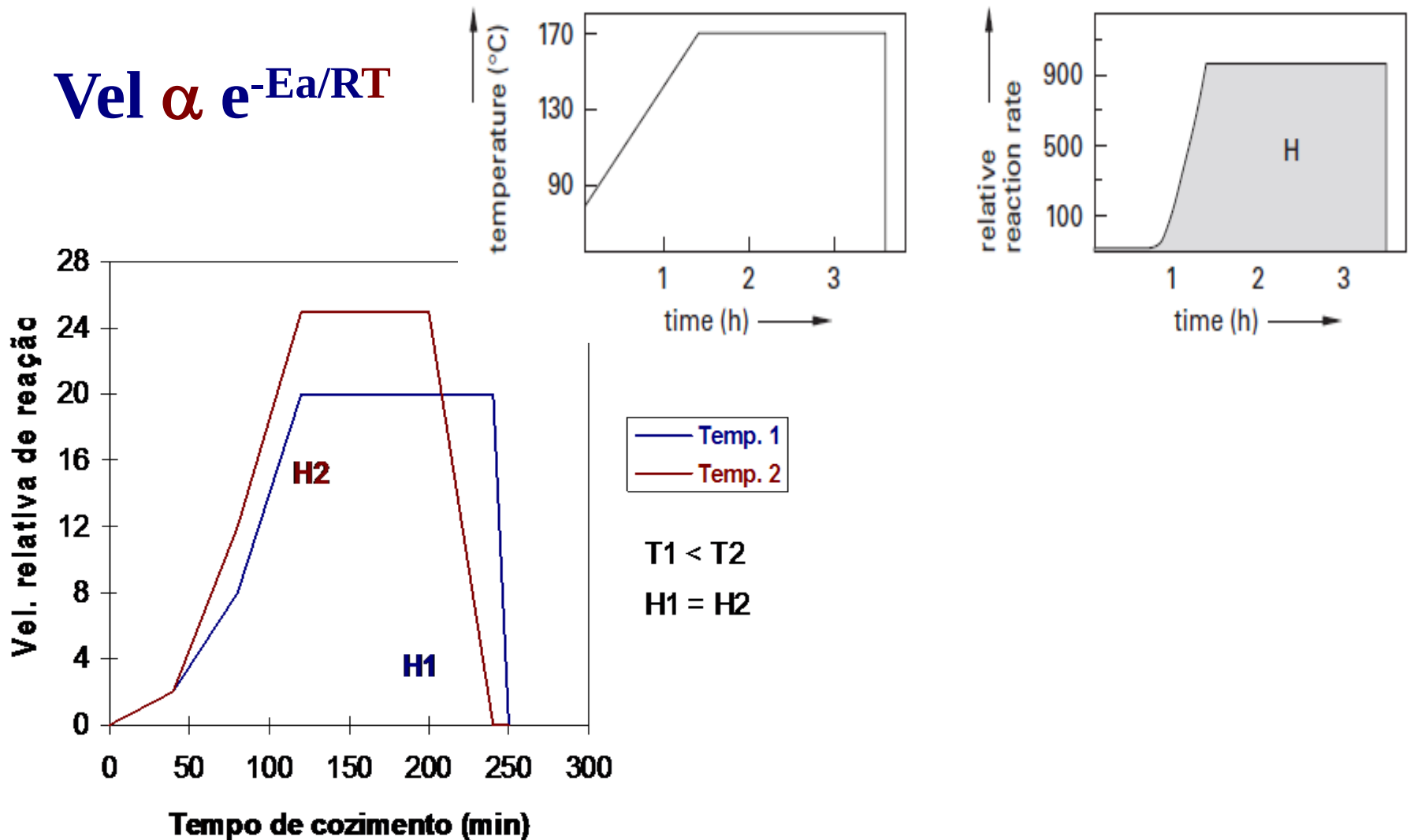


Figure 5.24. Presence of 4-O-methylglucuronic acid (MeGluA), hexenuronic acid (HexA) and arabinose (Ara) during the course of a kraft cook of pine. (Buchert et al 1995).

2. Controle de processo – fator H

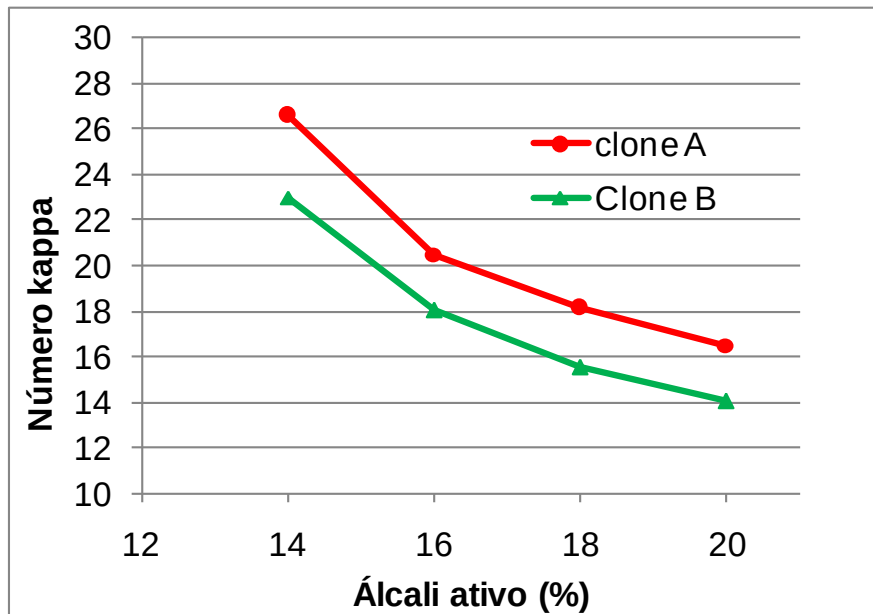
>> o fator H integra, em uma única variável, os efeitos da temperatura e do tempo de cozimento

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



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.

Topoquímica da deslignificação kraft

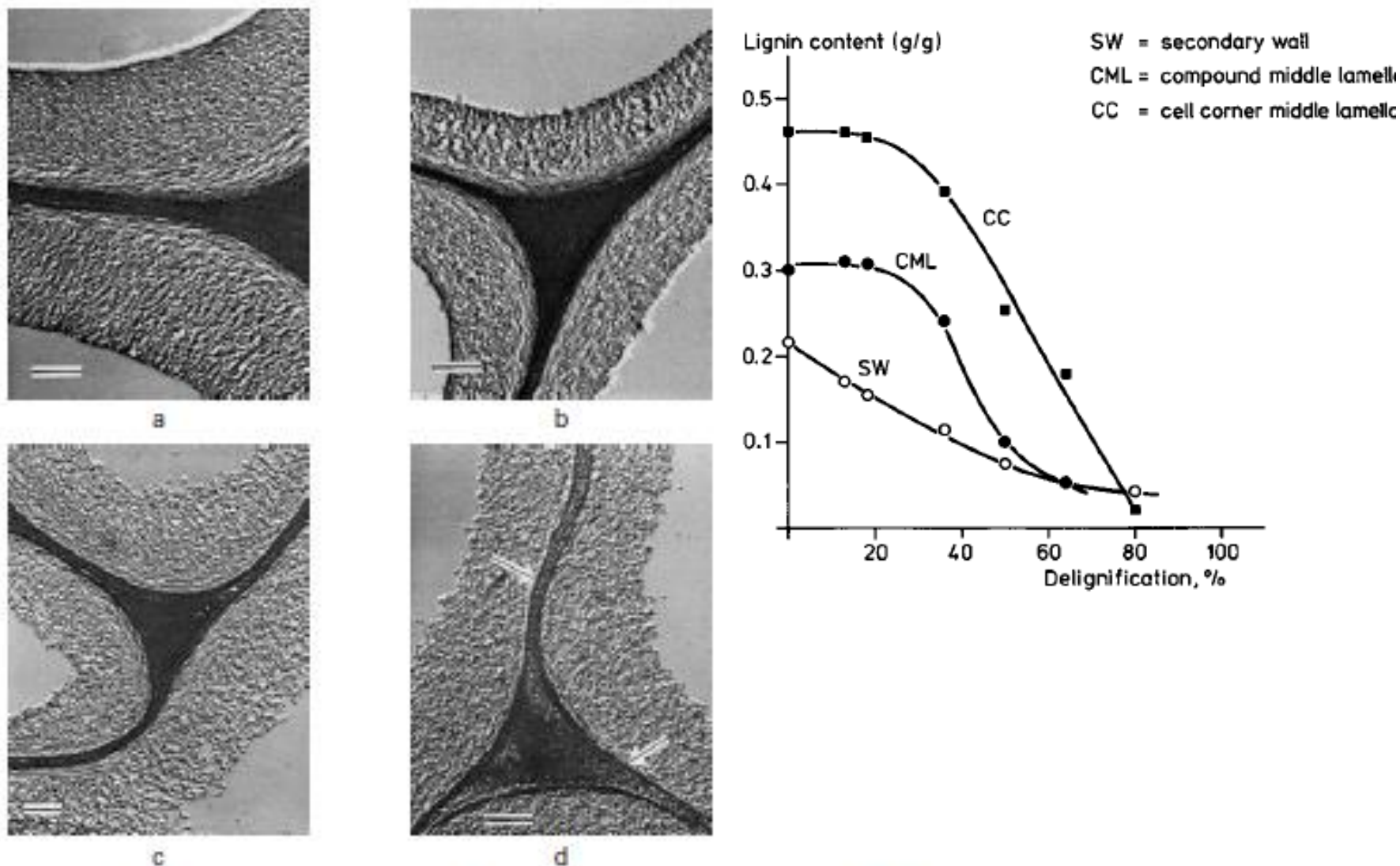


Figure 5.7. SEM pictures showing changes in the lignin skeleton during the successive kraft delignification of spruce wood. Degree of delignification: *a* = 0 %, *b* = 33 %, *c* = 54 %, *d* = 71 %. (Parham 1974).

Diagrama simplificado do processo kraft

