

Reações dos componentes de materiais lignocelulósicos em meio alcalino

- Fundamental para entender os processos de polpação alcalinos, que representam a quase totalidade dos processos industriais destinados a produção de celulose.

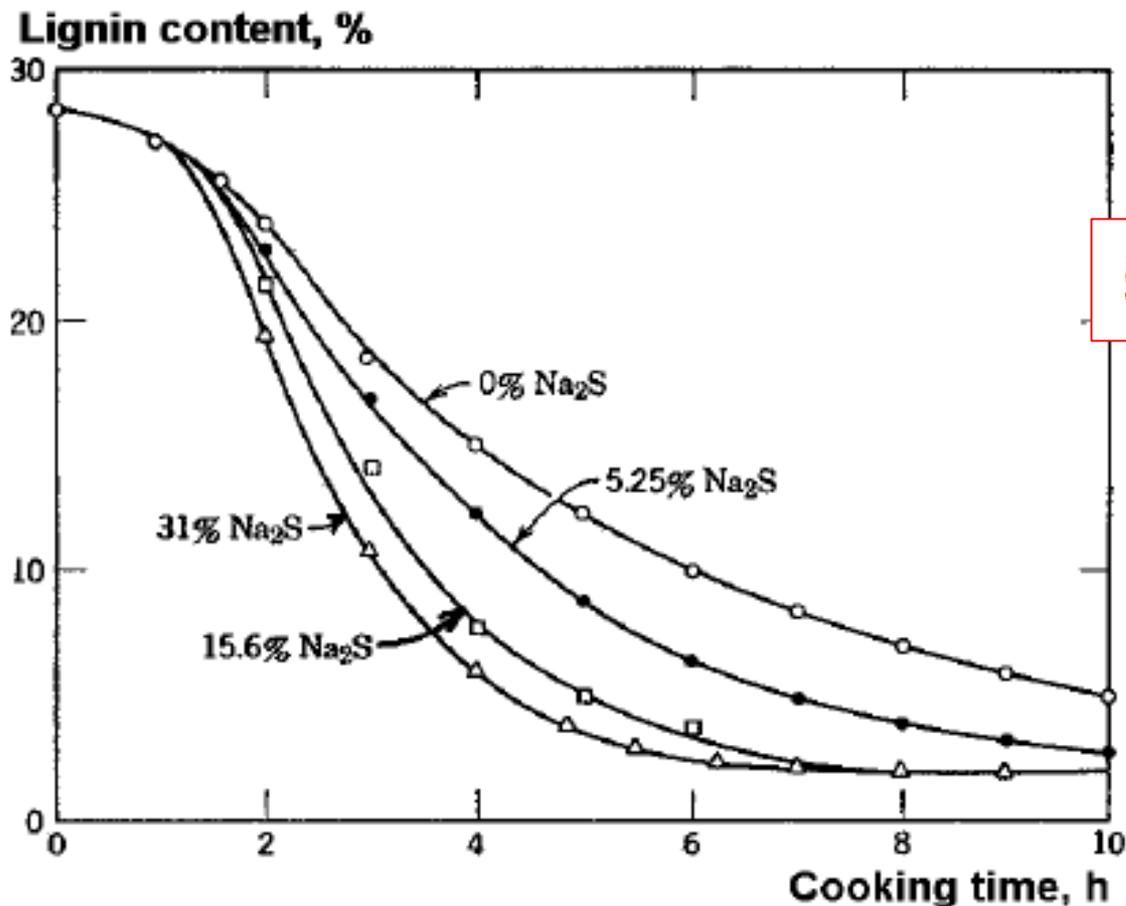
fato ↓

- A lignina é degradada extensivamente em meio alcalino, enquanto os polissacarídeos são relativamente resistentes. Como consequência, o tratamento de um lignocelulósico em meio básico pode dar origem a um resíduo insolúvel e enriquecido em polissacarídeos, o que tecnicamente é denominado como polpa celulósica.

Pense na frase anterior e tente entender porque os polissacarídeos resistem ao tratamento em meio alcalino e a lignina sofre fragmentação - QUAIS reações devem ocorrer?

FATO >>> Dissolução de lignina em concentrações crescentes de íons sulfeto em meio alcalino (processo kraft)

madeira de Spruce @ 160 °C



Recaptulando: Equilíbrio de sulfeto em água



FATO >> Rendimento na polpação kraft >> 45-55%

Porquê?

Qual seria o rendimento desejável?

Dissolução de polissacarídeos em coníferas

Linha cheia = baixa carga de AA

Linha pontilhada = alta carga de AA

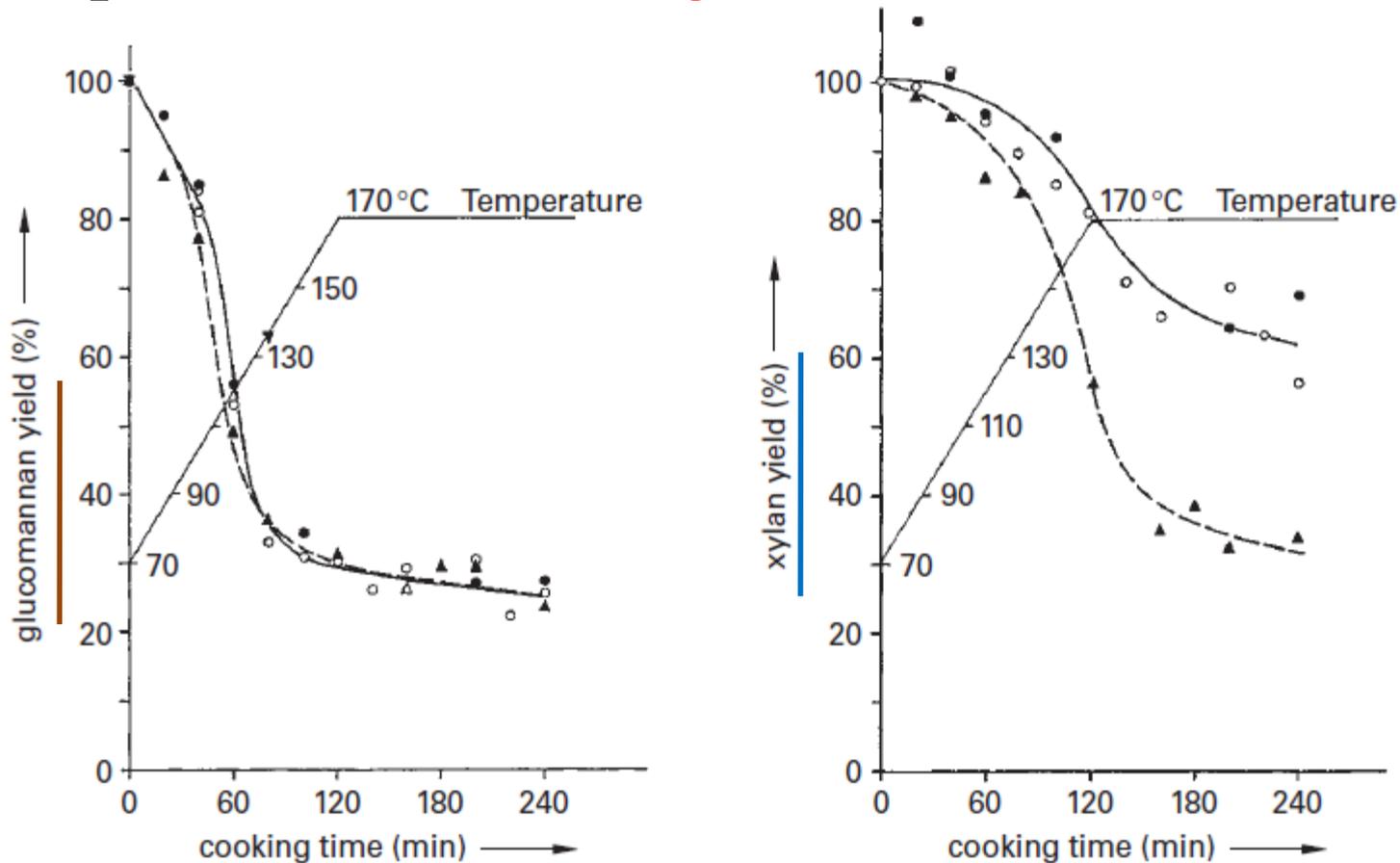
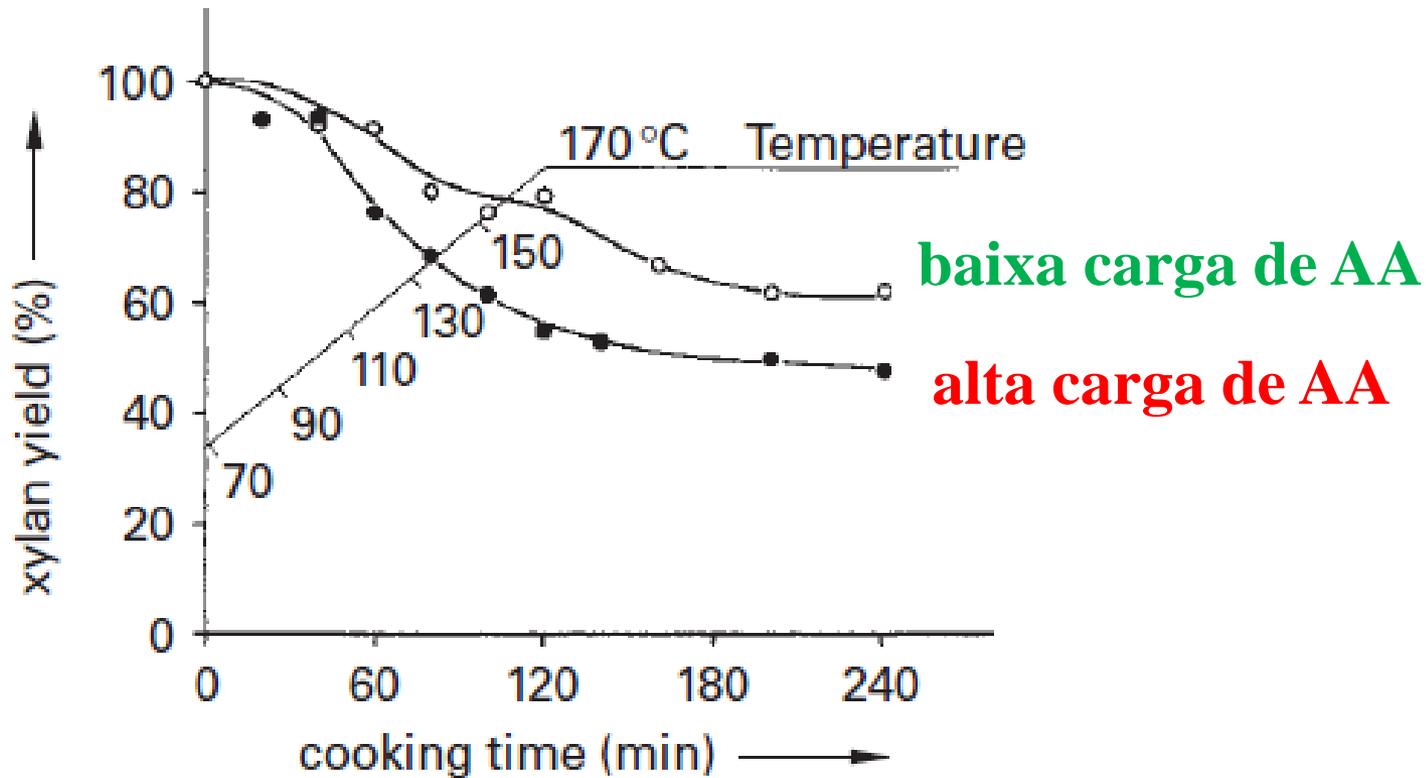


Figure 5.4a. Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

Dissolução de polissacarídeos em folhosas



Rendimento de cada componente após o cozimento kraft

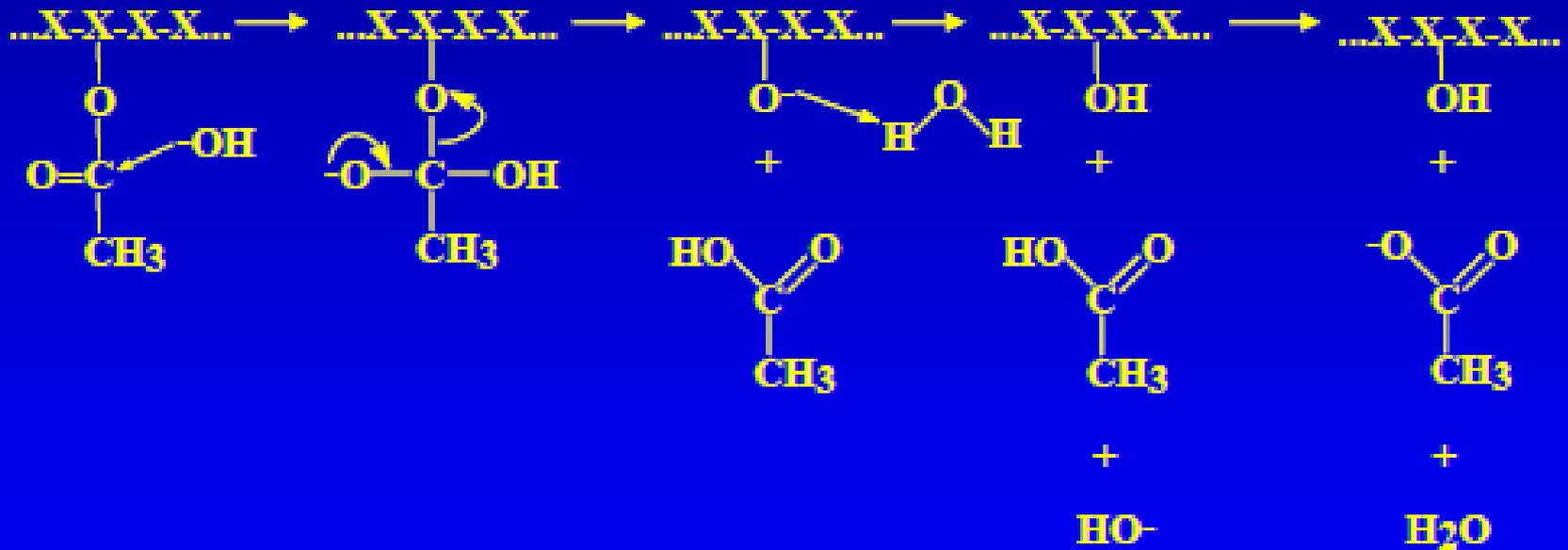
Table 5.1. Typical yield values (% on wood) for the individual wood components after kraft cooks of pine and birch respectively. Values for wood within brackets.

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

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?

Reação de “peeling”

>> Início somente no terminal redutor

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

>> Ocorrem a temperaturas superiores a 100 °C

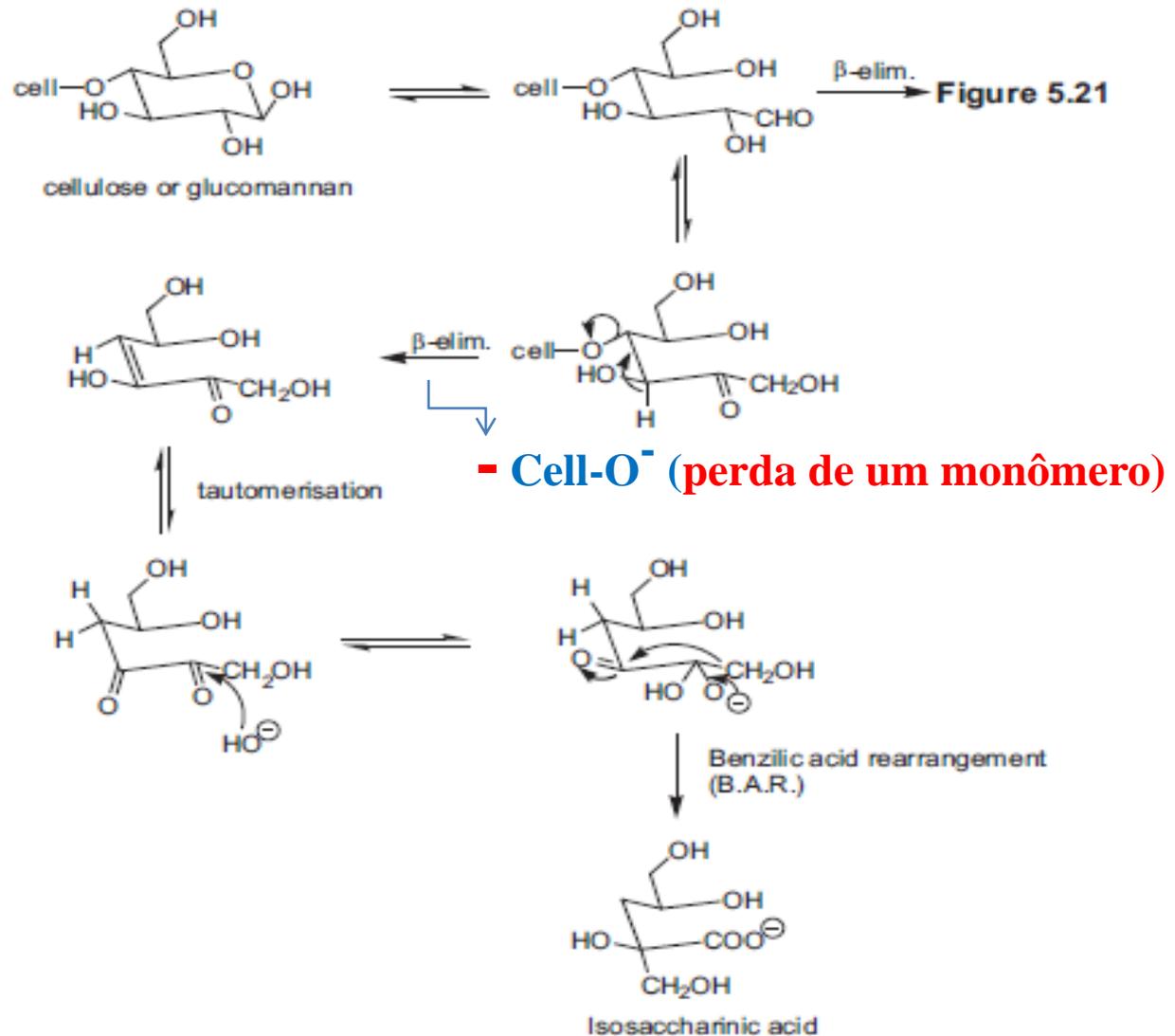
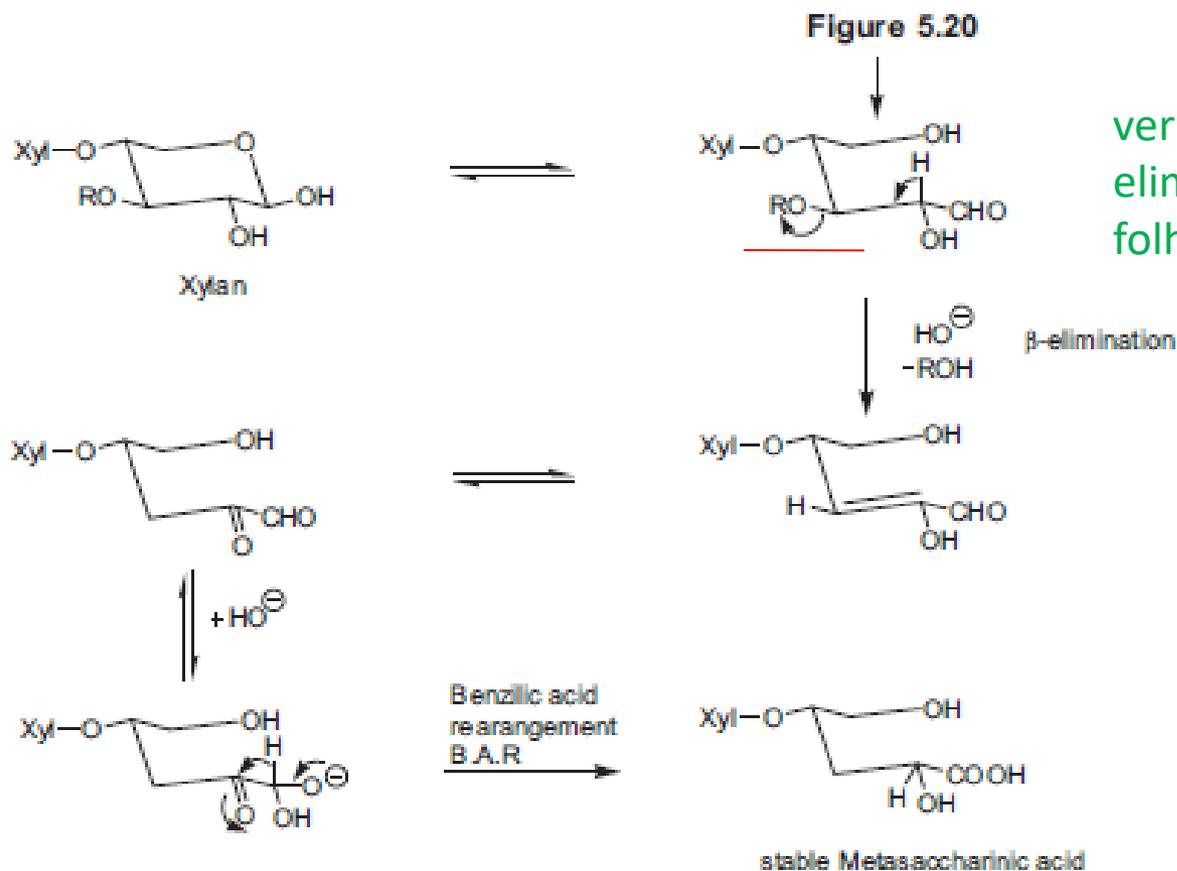


Figure 5.20. Mechanism for the peeling reaction in kraft (and soda) pulping.

Eliminação beta (estabilização do terminal redutor)



ver fig 5.24 - slide 13 para eliminação de arabinose em folhosas

Figure 5.21. The β -elimination in polysaccharide end groups resulting in a stopping reaction and formation of a metasaccharinic acid. RO = arabinose unit.

>> 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"

>> Ocorre somente acima de 150 °C

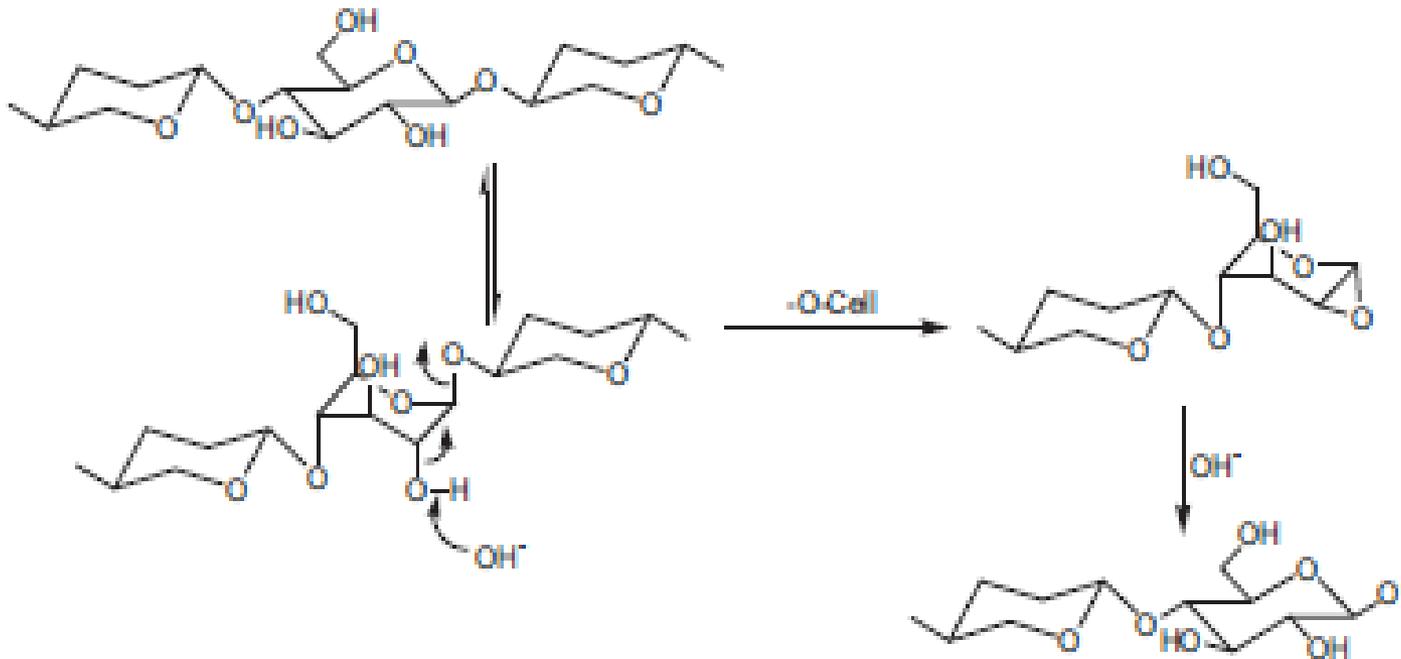
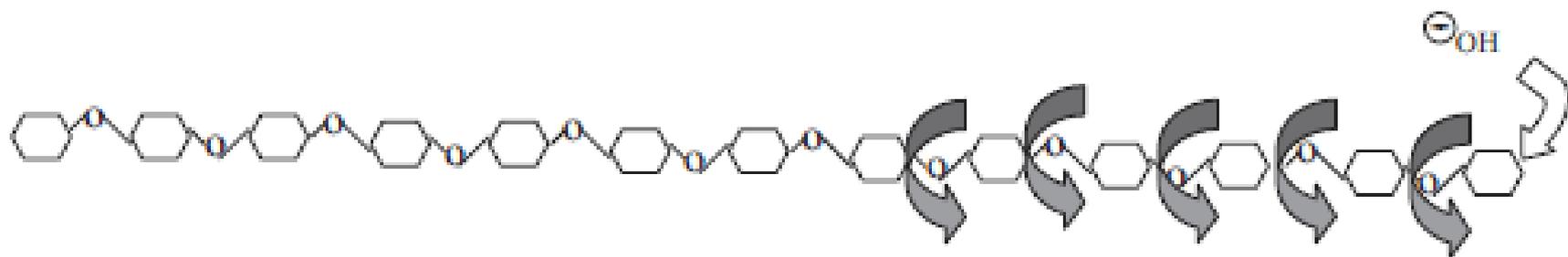
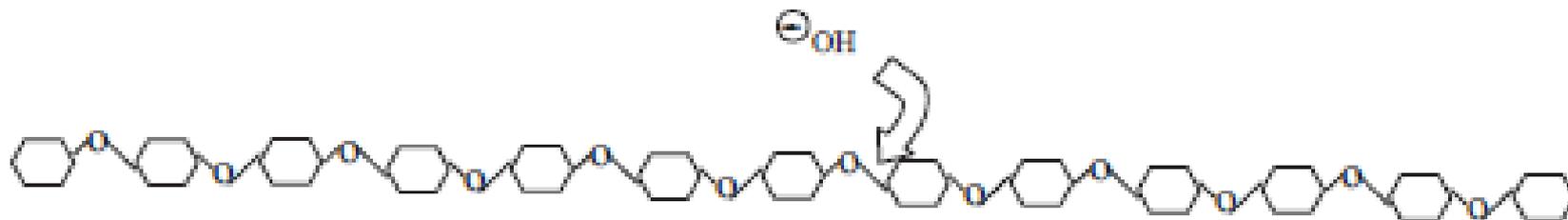


Figure 5.22. Alkaline hydrolysis of a glucosidic linkage via epimerisation and epoxide formation.

Reação de “peeling”



Hidrólise alcalina



Ocorrência das reações de polissacarídeos em meio alcalino

>> Principal reação: "[peeling](#)". ("peeling primário") >> Tem início somente no terminal redutor do polissacarídeo. Libera novo terminal redutor, susceptível a nova degradação.

Resultado: a reação de "peeling" não provoca uma redução rápida na massa molar do polissacarídeo como no caso da hidrólise ácida que ocorre sobre qualquer ligação glicosídica de forma randômica e ocorre a temperaturas superiores a 100 °C.

>> Hidrólise alcalina ("[peeling](#) secundário"): depende da desprotonação da hidroxila do carbono 2 do anel glicosídico.

Resultado: por envolver a quebra das ligações glicosídicas, gera novos terminais redutores susceptíveis às reações de "peeling primário".

A reação de "peeling secundário" ocorre somente a temperaturas mais elevadas (acima de 150 °C) e envolve a hidrólise randômica de ligações glicosídicas, levando a uma rápida diminuição da massa molar do polissacarídeo.

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

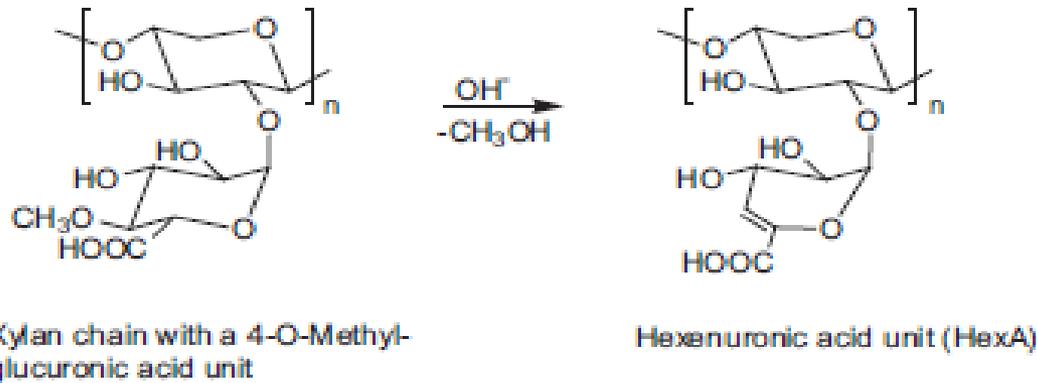


Figure 5.23. The elimination of methanol from 4-O-methylglucuronic acid groups in xylan during kraft (and soda) pulping.

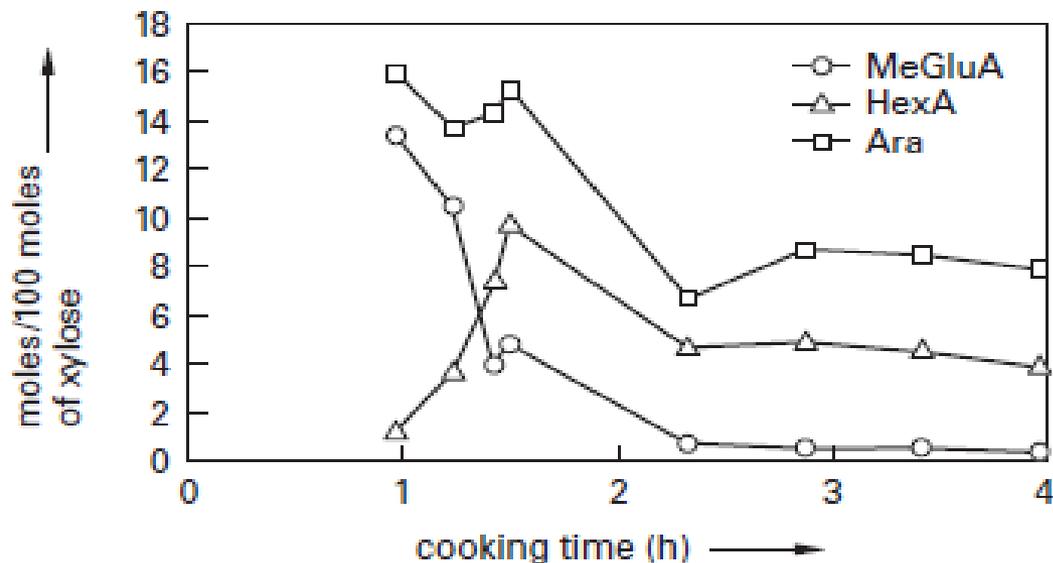
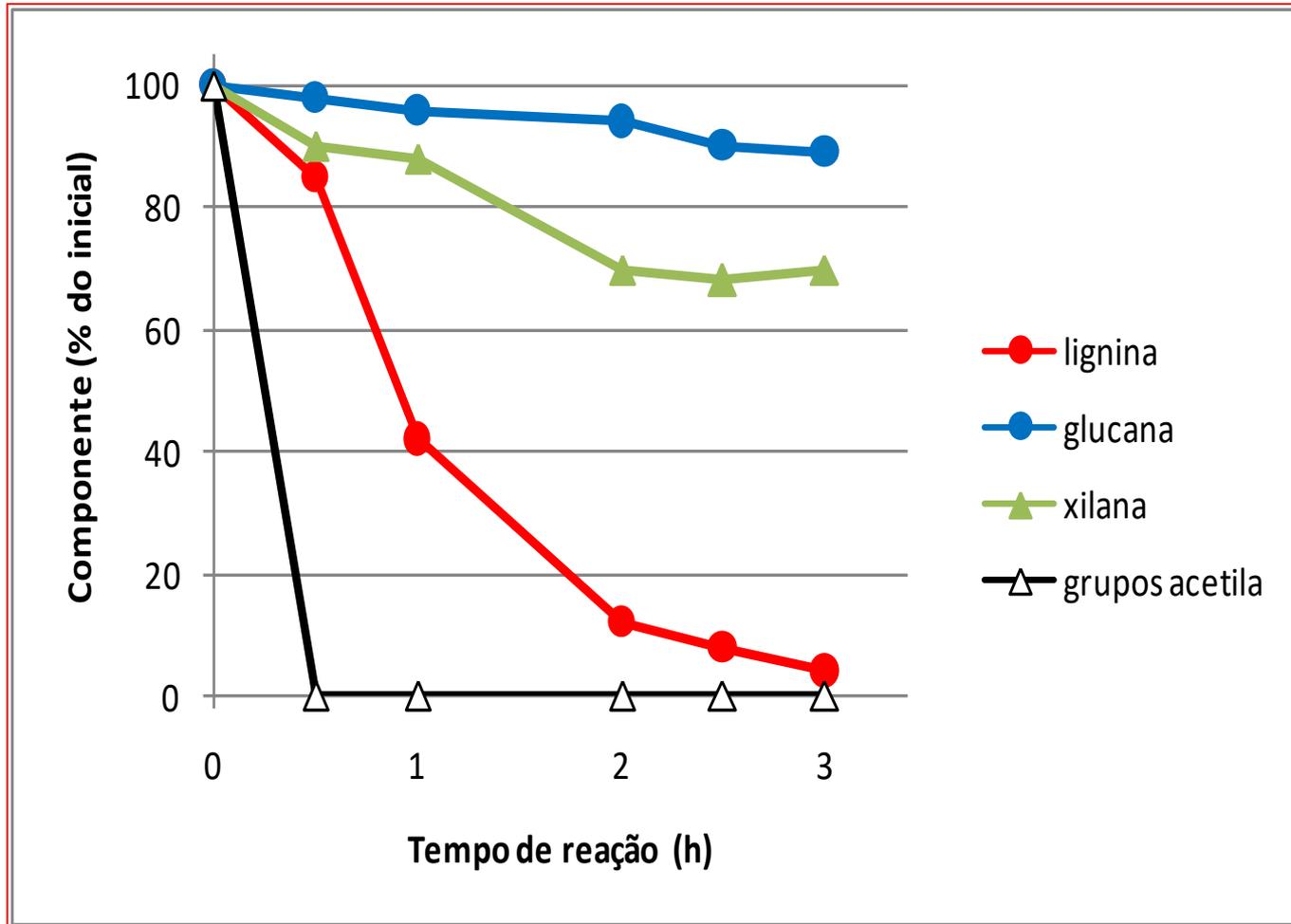


Figure 5.24. Presence of 4-O-methylglucuronic acid (MeGluA), hexenuronic acid (HexA) and arabinose (Ara) during the course of a kraft cook of pine. (Buchert et al 1995).

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)

Dissolução de lignina em concentrações crescentes de íons sulfito em meio alcalino (processo kraft)
madeira de Spruce @ 160 °C

