

# POLPAÇÃO SEMI-QUÍMICA e QUÍMICA

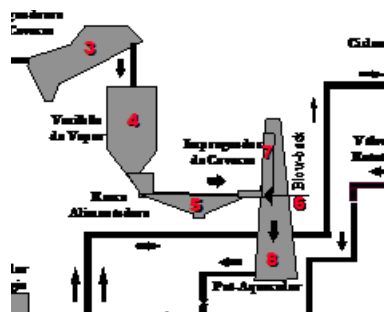
Ref. básica para estudo: Capítulos 5 (revisão) e 6: Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G. *Pulping Chemistry and Technology (Volume 2)*. Berlin, Walter de Gruyter, 2009

**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

# PRINCIPAIS ETAPAS DO PROCESSO NSSC



**impregnação da madeira**

licor

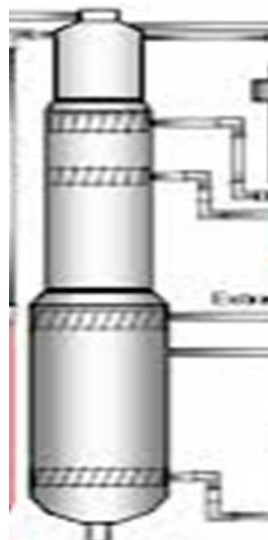
$\text{Na}_2\text{SO}_3$  (aprox. 1h @ 125 °C)

**cozimento**

licor:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  tamponado com  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaHSO}_3$ .

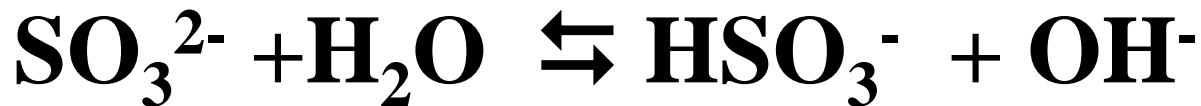
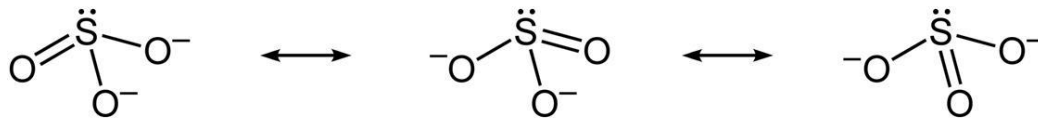
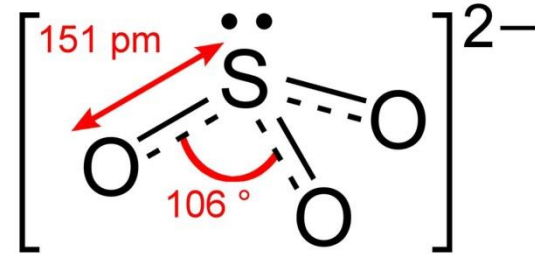
Pode ser ainda uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gaseificada com  $\text{SO}_2$ )  
15 min - 4h @ 160 a 190 °C

**desfibramento em um refinador de discos**



# 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  $\text{OH}^-$ . Por isso, usualmente se adiciona álcali ao meio reacional

# Reações possíveis da lignina no processo NSSC

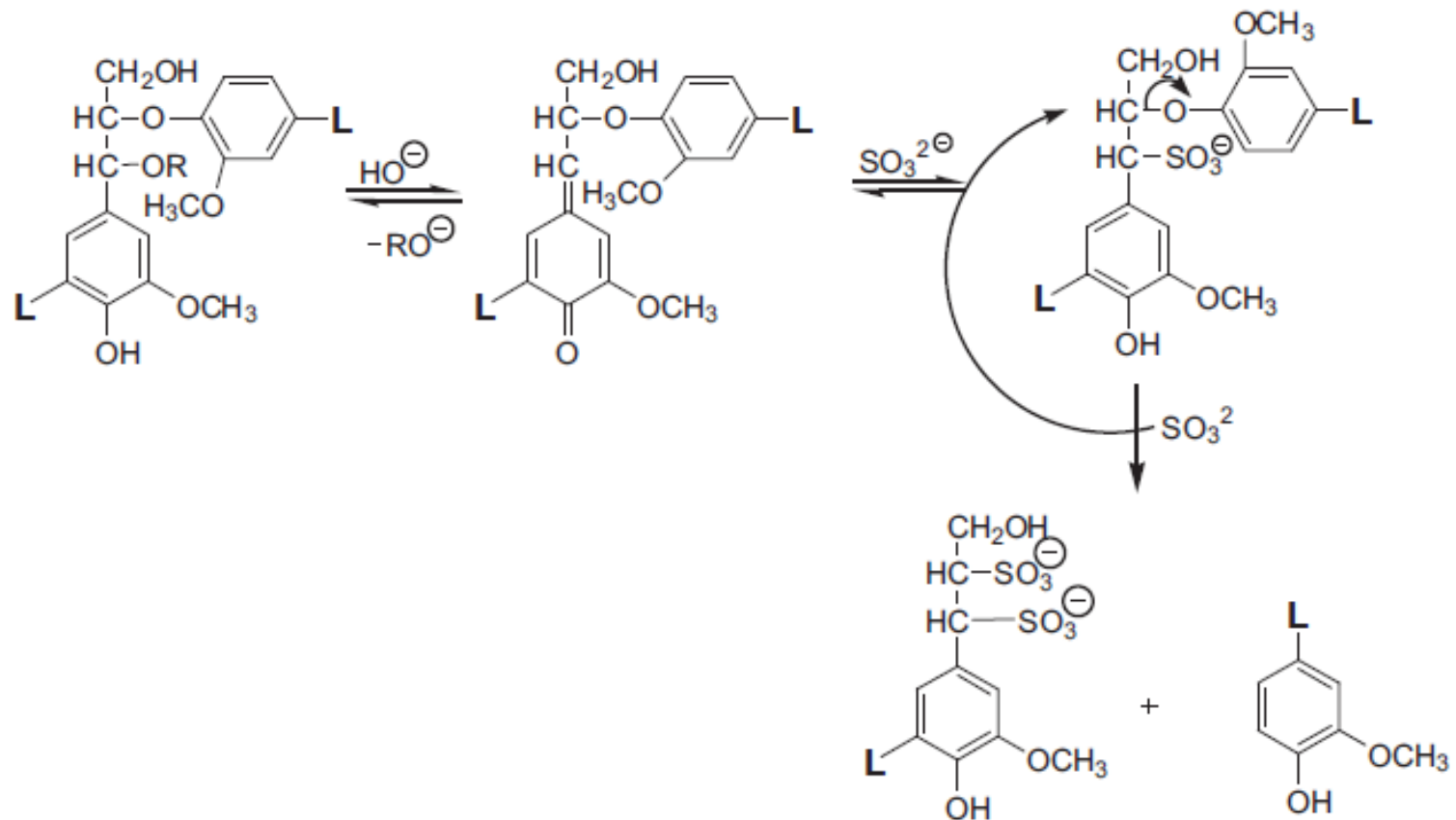


Figure 5.38. Mechanism for the sulphonation of lignin in neutral sulphite pulping.

## Reações secundárias no processo NSSC

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

>> Quando não há adição de agente alcalinizante ( $\text{OH}^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ), o consumo de  $\text{OH}^-$  proveniente da hidrólise do sulfito pode levar a um **pH final levemente ácido**

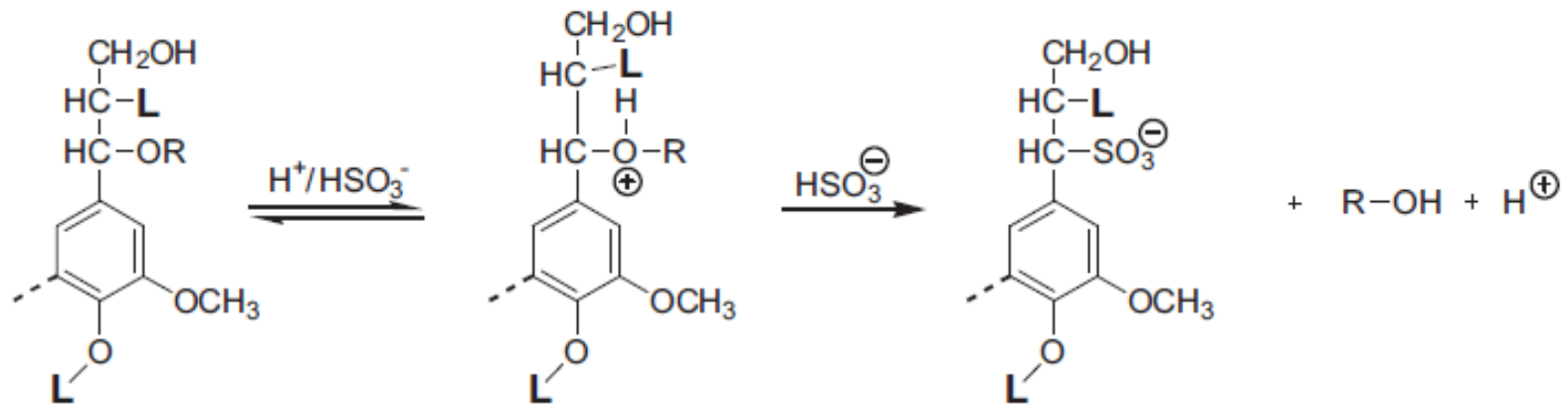


Figure 5.37. Mechanism for the sulphonation of lignin in acidic sulphite pulping.

## **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**)**

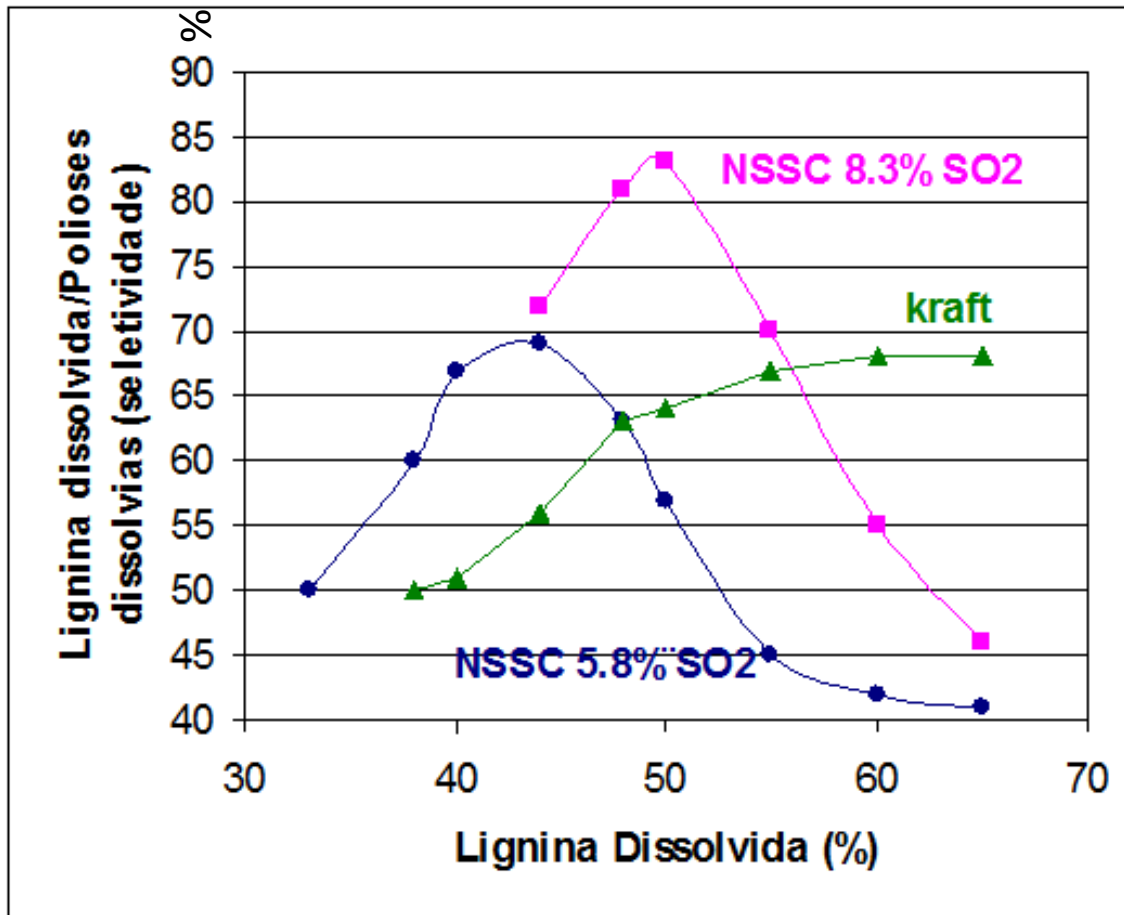
## TIPOS DE MADEIRA EMPREGADOS NO PROCESSO NSSC

>> 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 <sup>2</sup> /g)	Índice de resistência ao rasgo (mN.m <sup>2</sup> /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**)

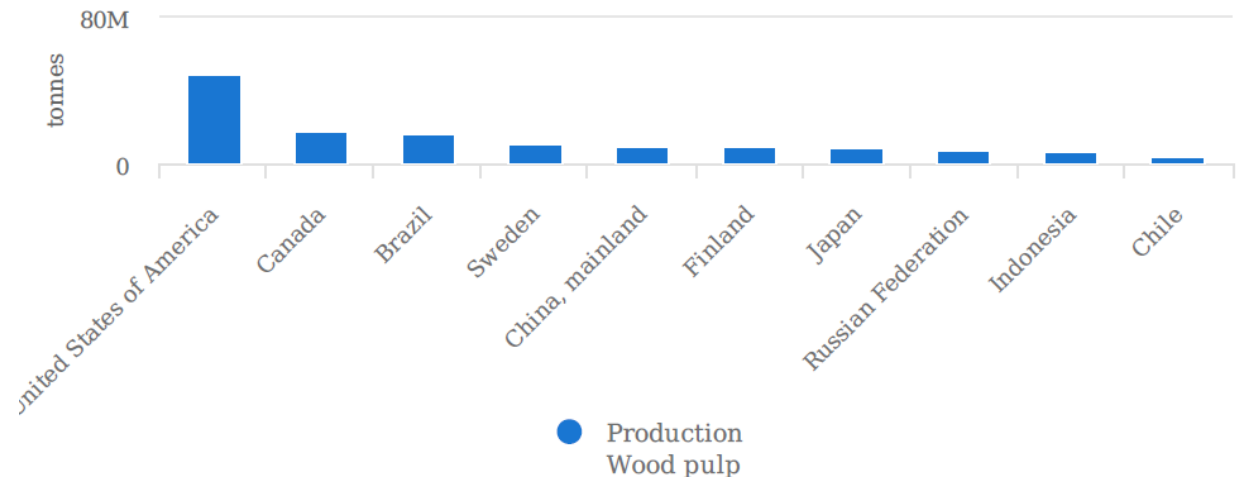
⇒ O processo **kraft** é o mais importante processo alcalino de polpação

⇒ Nos dois processos, o agente principal é o hidróxido de sódio, porém no kraft é adicionado  $\text{Na}_2\text{S}$  como outro agente deslignificante

**Resumindo**  
sobre o  
mercado de  
polpas no  
Brasil >>>

Top 10 countries - Wood pulp + (Total) Production Quantity

Average 2010 - 2017

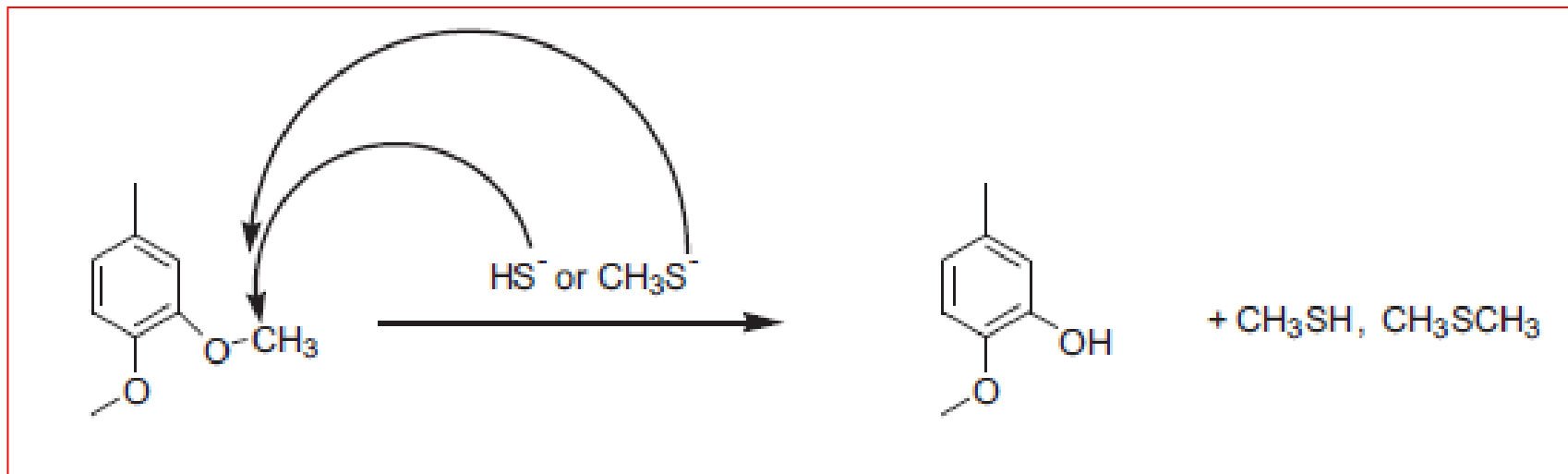


## **Principais vantagens do processo kraft**

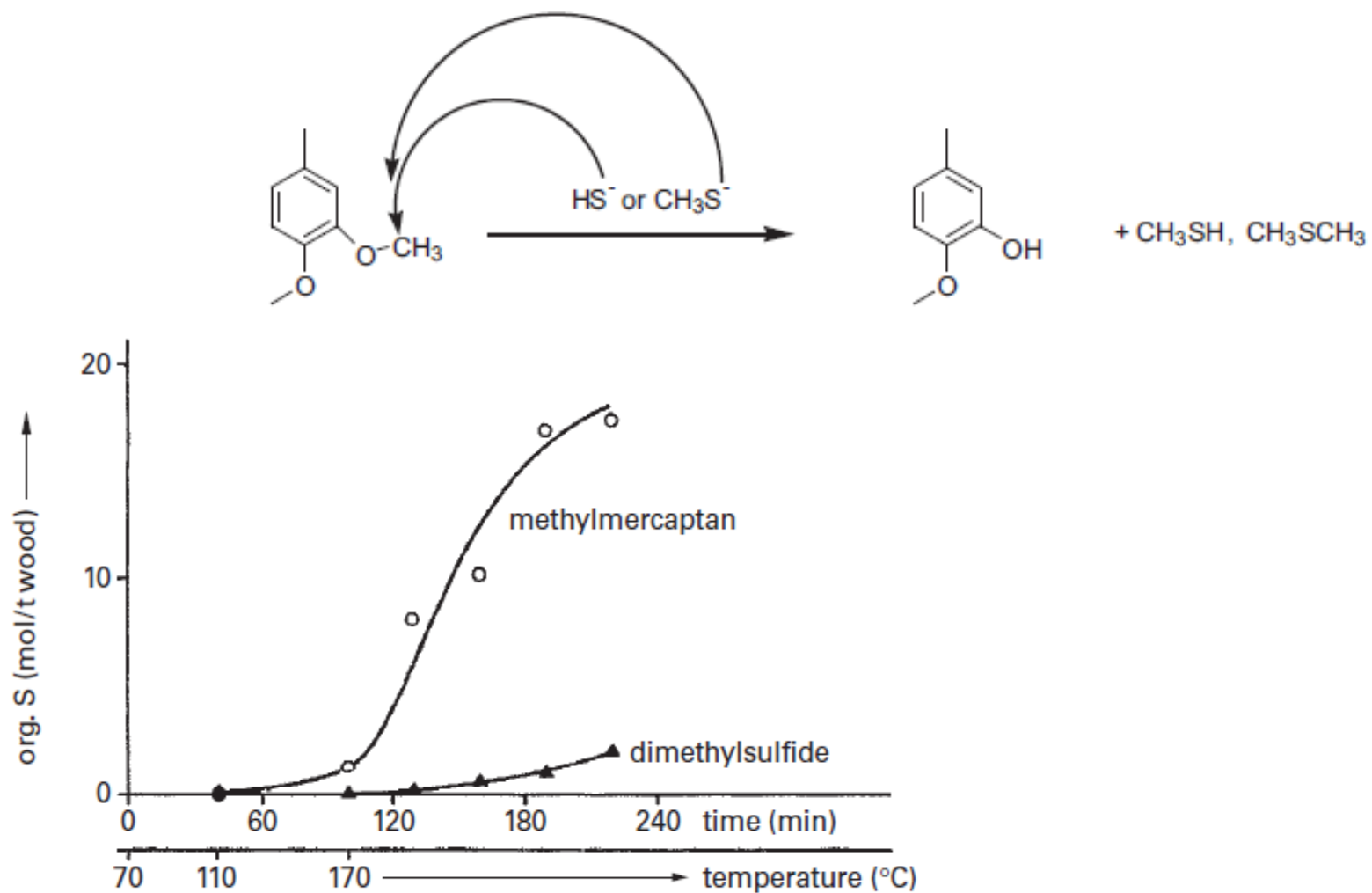
- Não exigência por espécies específicas de madeira. Útil para madeiras moles e duras (incluindo madeiras com alto teor de extrativos) e tolera a presença de impurezas como, por exemplo, cascas
- Tempos curtos de cozimento
- Processos estabelecidos de geração de calor a partir do licor e recuperação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

## Desvantagens

- problemas com a produção de mercaptanas (**odor**)

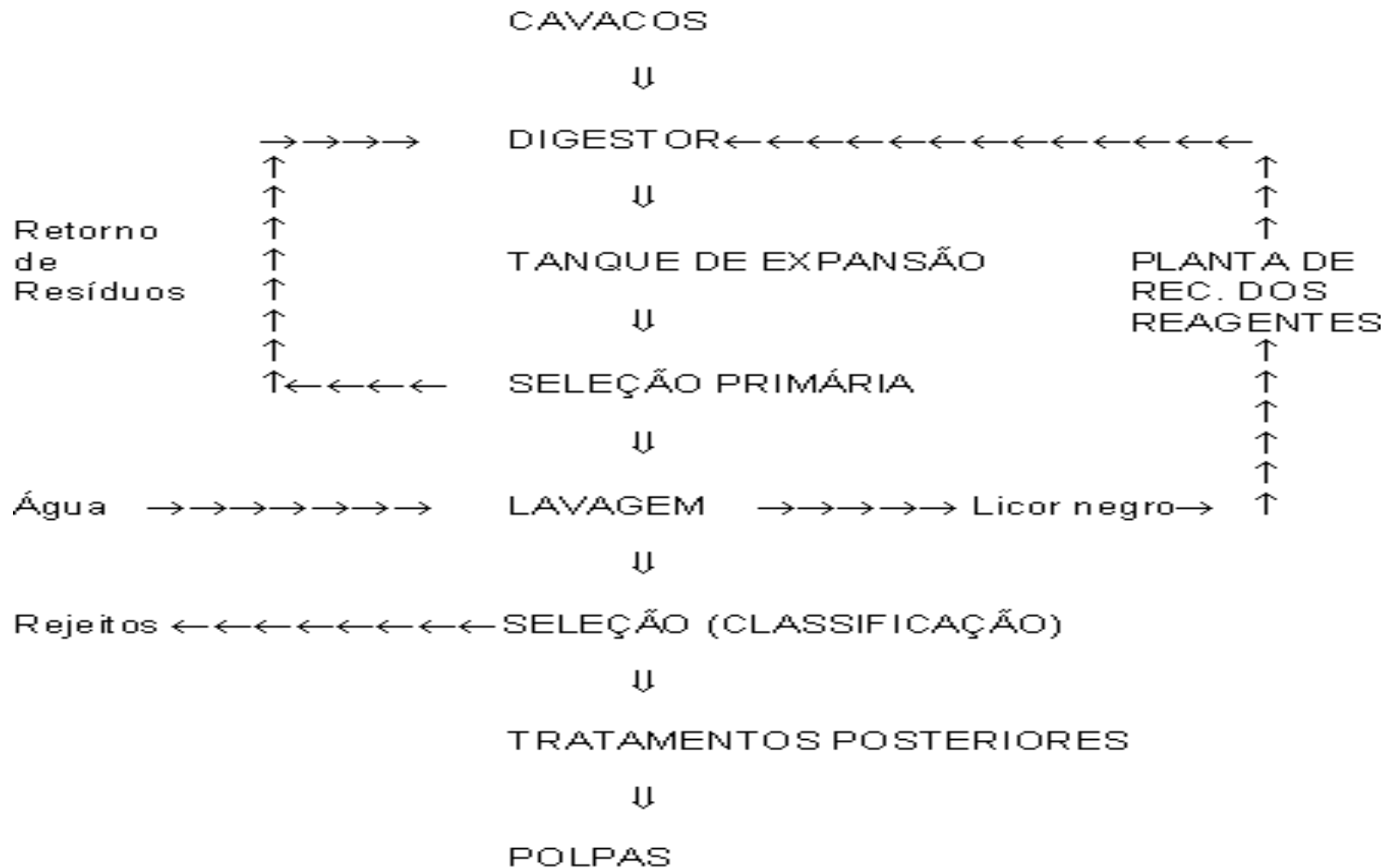


- baixo rendimento (40-50%)
- baixa alvura da polpa não branqueada, custos elevados para instalação de uma nova planta



**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>