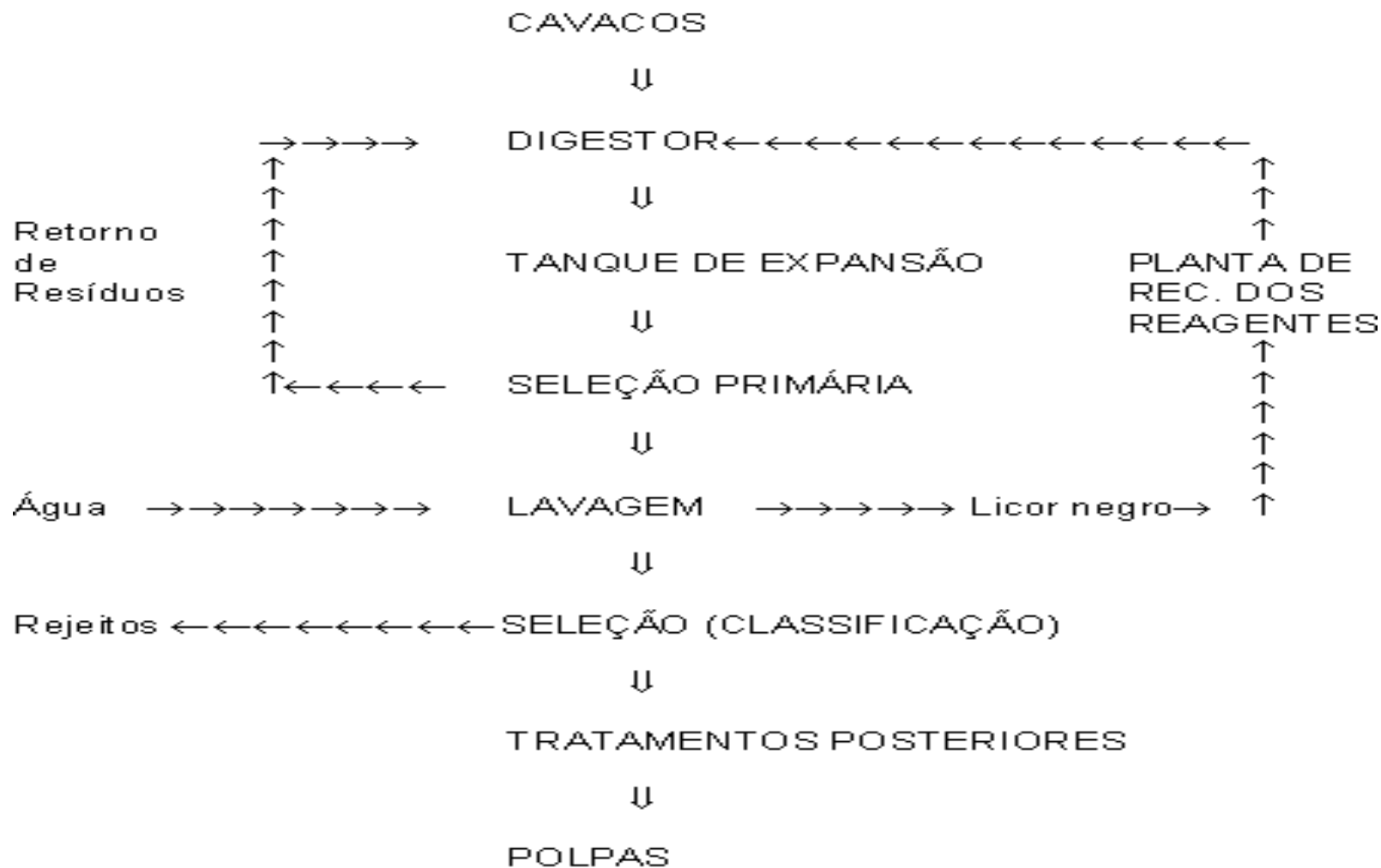


Processo kraft – continuação.....

# Diagrama simplificado do processo kraft



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

# Digestor

[https://www.youtube.com/watch?v=eA1n\\_dQMXRI](https://www.youtube.com/watch?v=eA1n_dQMXRI)

⇒ Volume dos digestores que operam em batelada: 60-180 m<sup>3</sup>

⇒ 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:  $P_{\text{vapor}}$ /função da temperatura

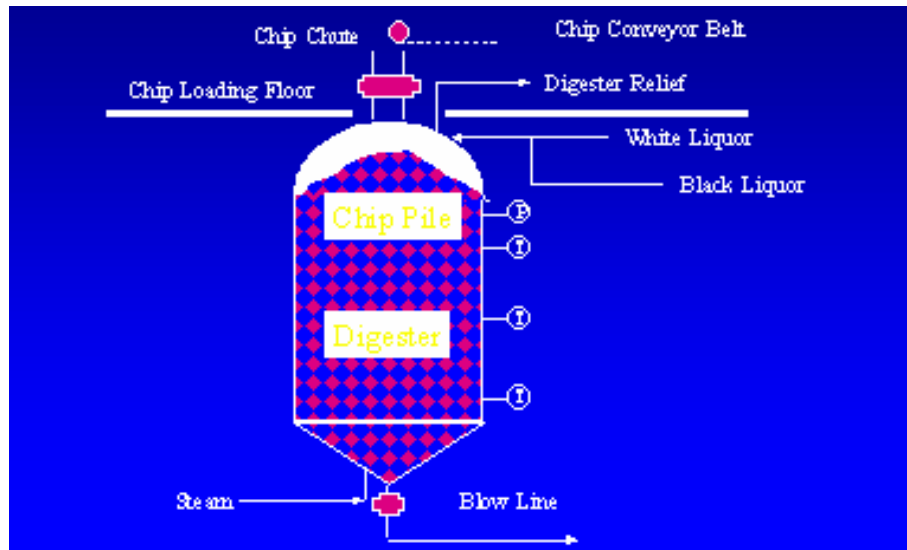
# VÁRIOS TIPOS DE DIGESTORES SÃO USADOS

A) Fluxo descendente (down-flow)

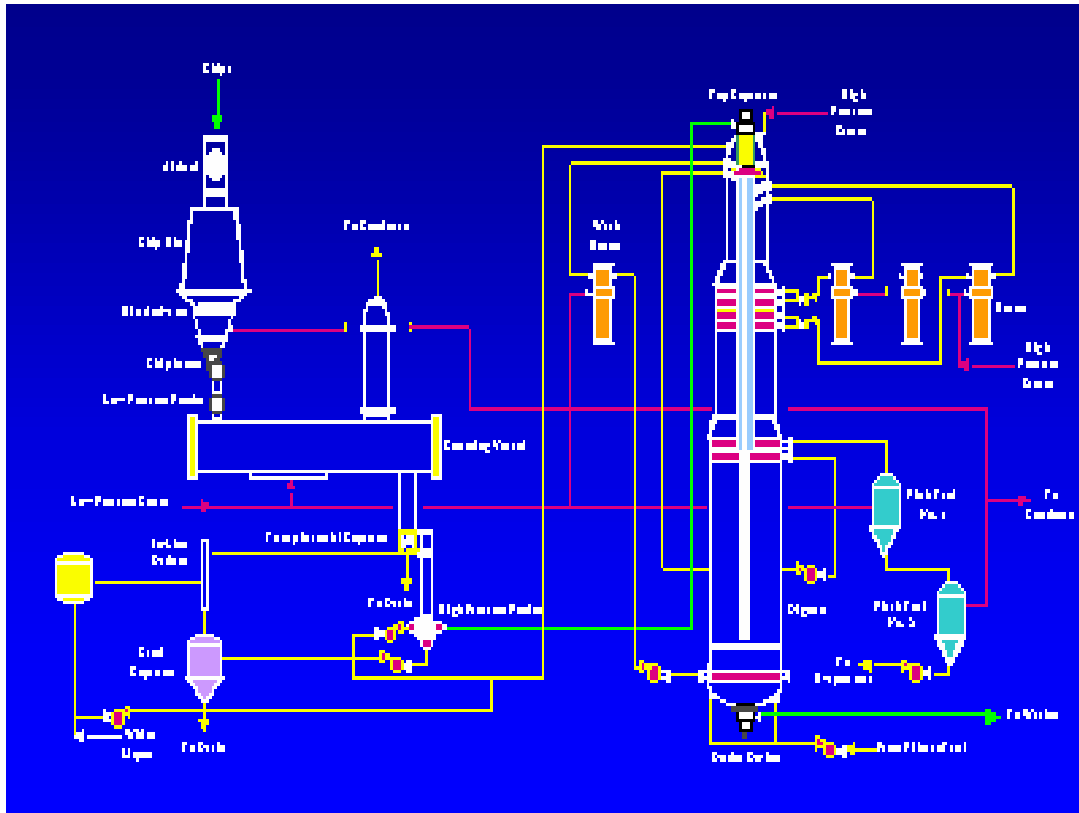
B) Digestor com lavagem interna da polpa

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



Divulgação



<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  $\text{OH}^-$  and  $\text{HS}^-$  are not the normal concentrations charged.

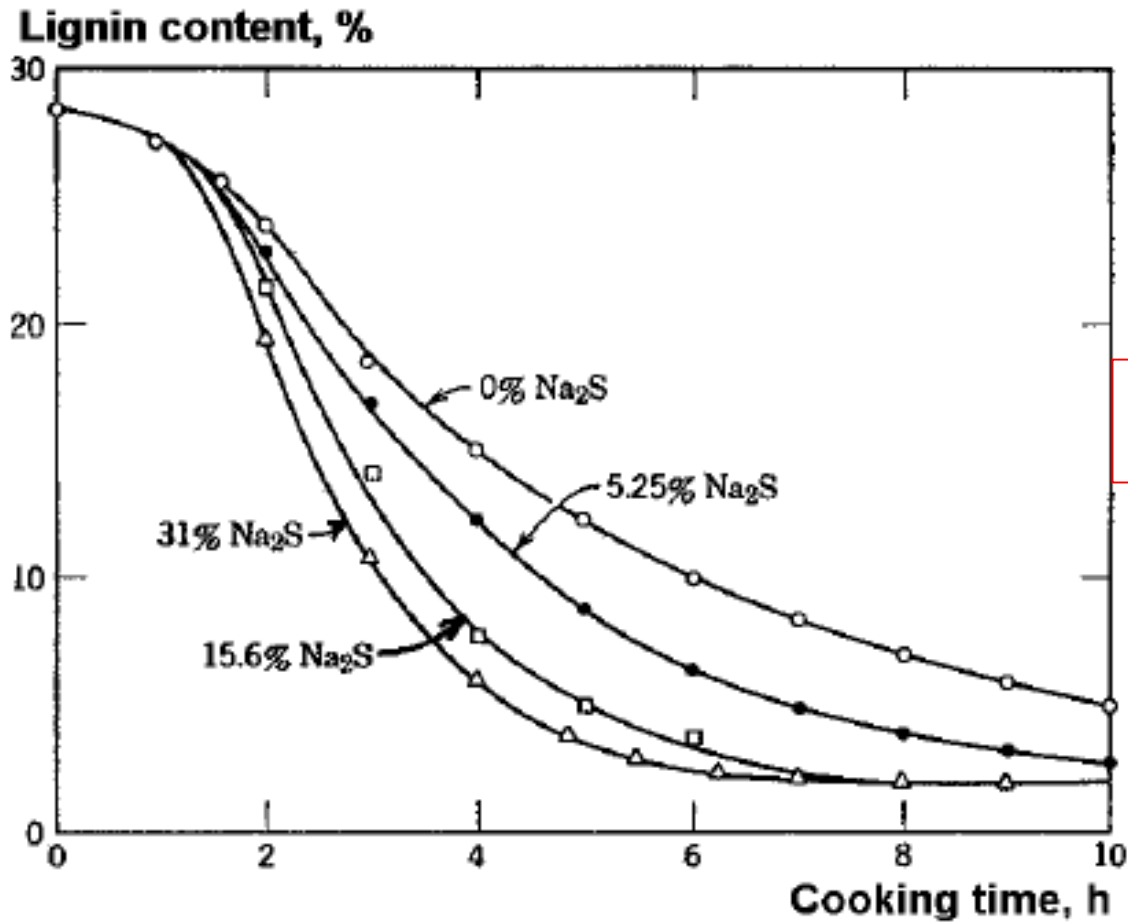
Compounds in white liquor	[mole/l]
Hydroxide ions $\text{OH}^-$	2.5
Hydrogen sulphide ions $\text{HS}^-$	0.5
Sulphate ions $\text{SO}_4^{2-}$	0.04
Carbonate ions $\text{CO}_3^{2-}$	0.3
Sulphite ions $\text{SO}_3^{2-}$	0.03
Tiosulphate ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.007

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)



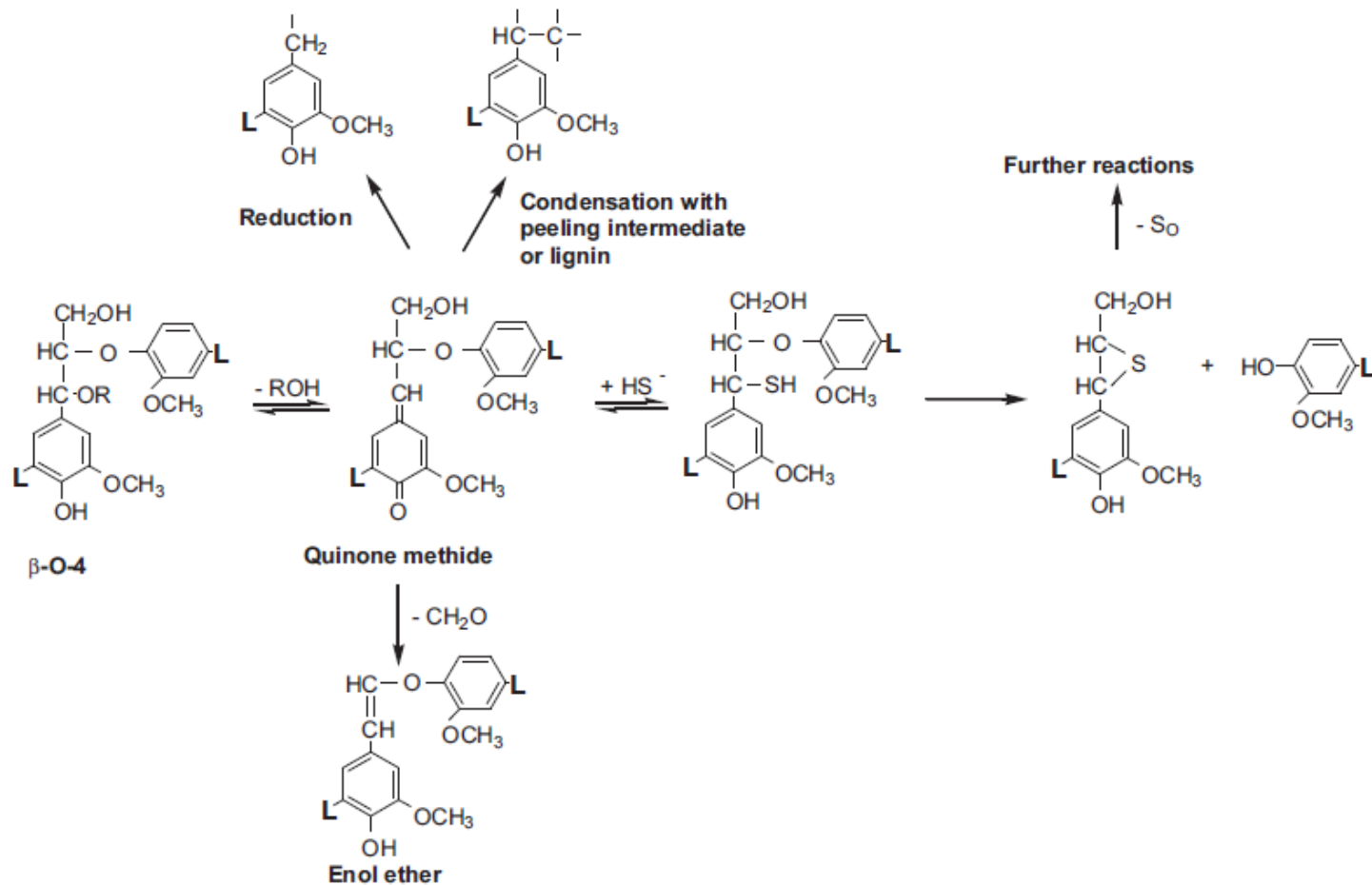
*Recaptulando: Equilíbrio de sulfeto em água*



# Degradação e dissolução da lignina

Processo meramente alcalino (processo **SODA**)

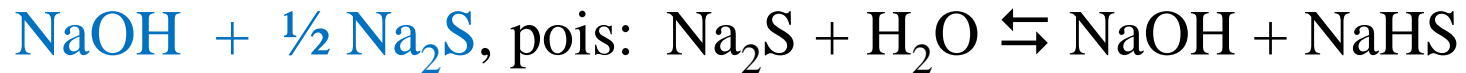
*versus* Processo contendo íons hidrosulfeto (**kraft**)



**Figure 5.8.** Reaction scheme for the cleavage of phenolic  $\beta$ -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**:

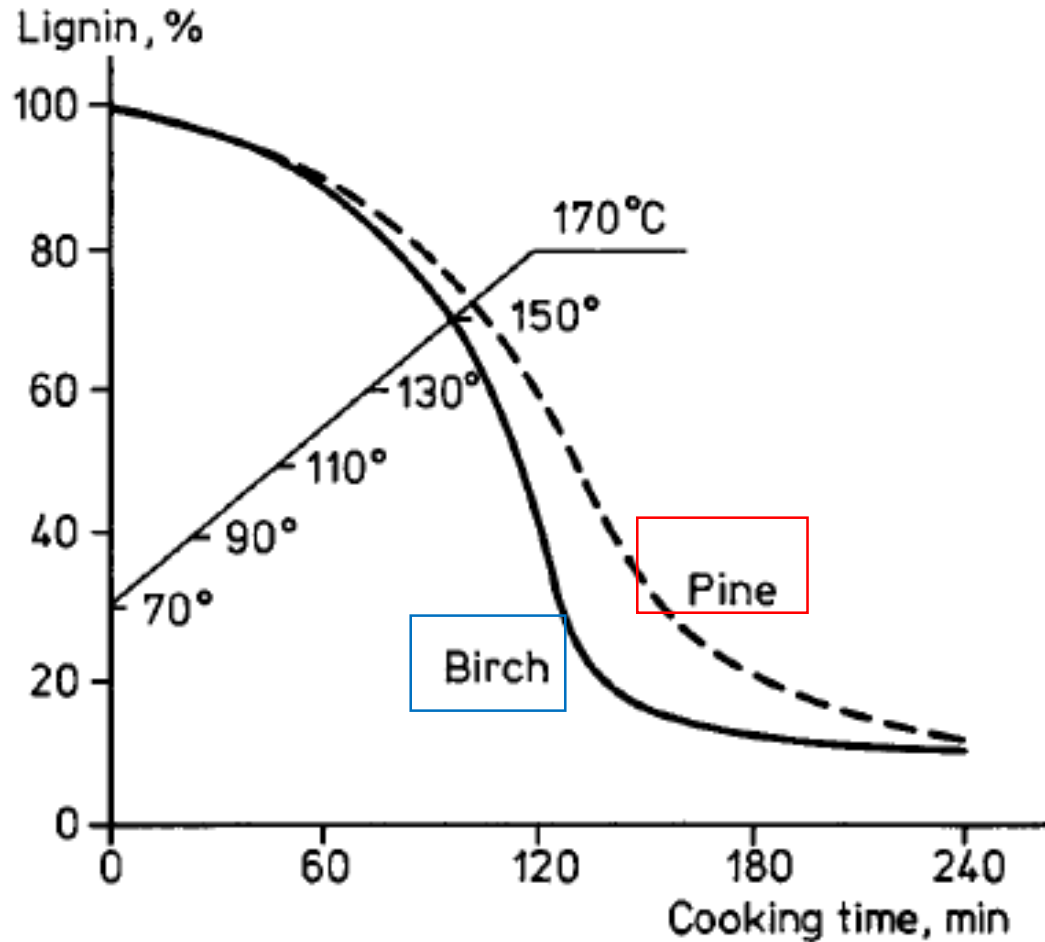


⇒ Outro parâmetro fundamental é a sulfidez:

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

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%**

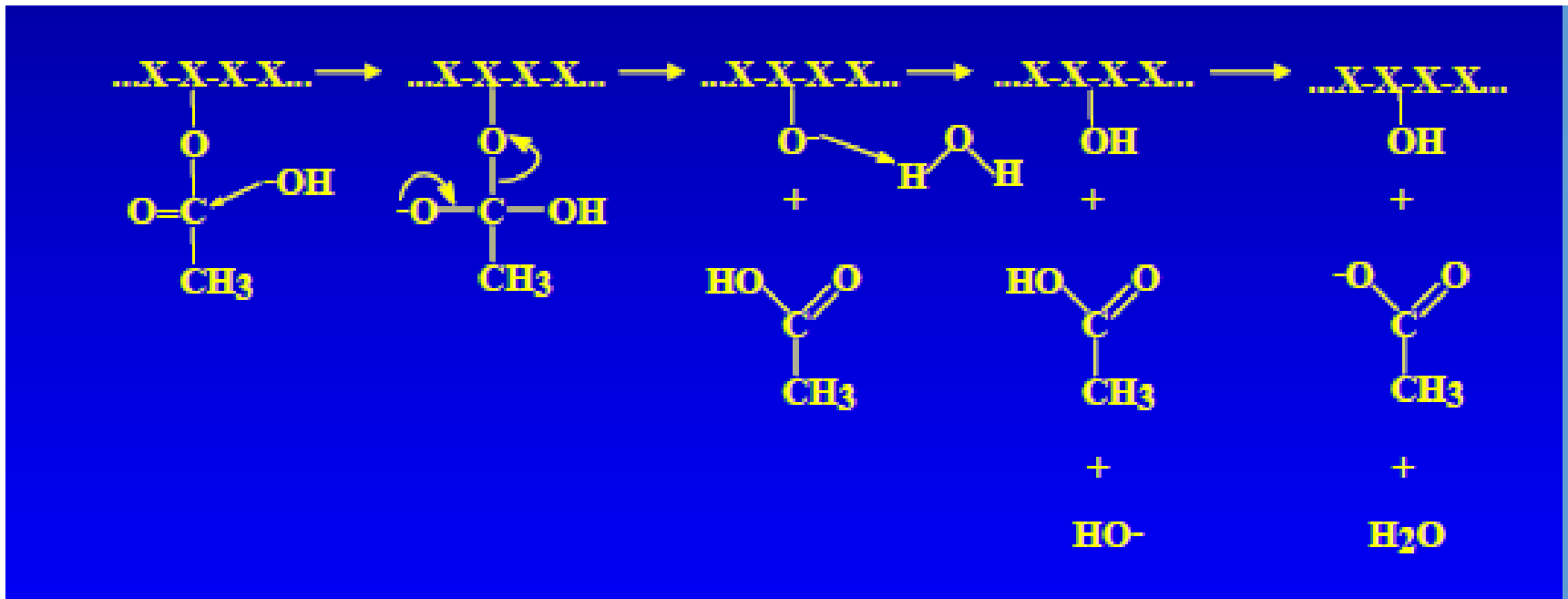
**Porquê? Como explicar?**

**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

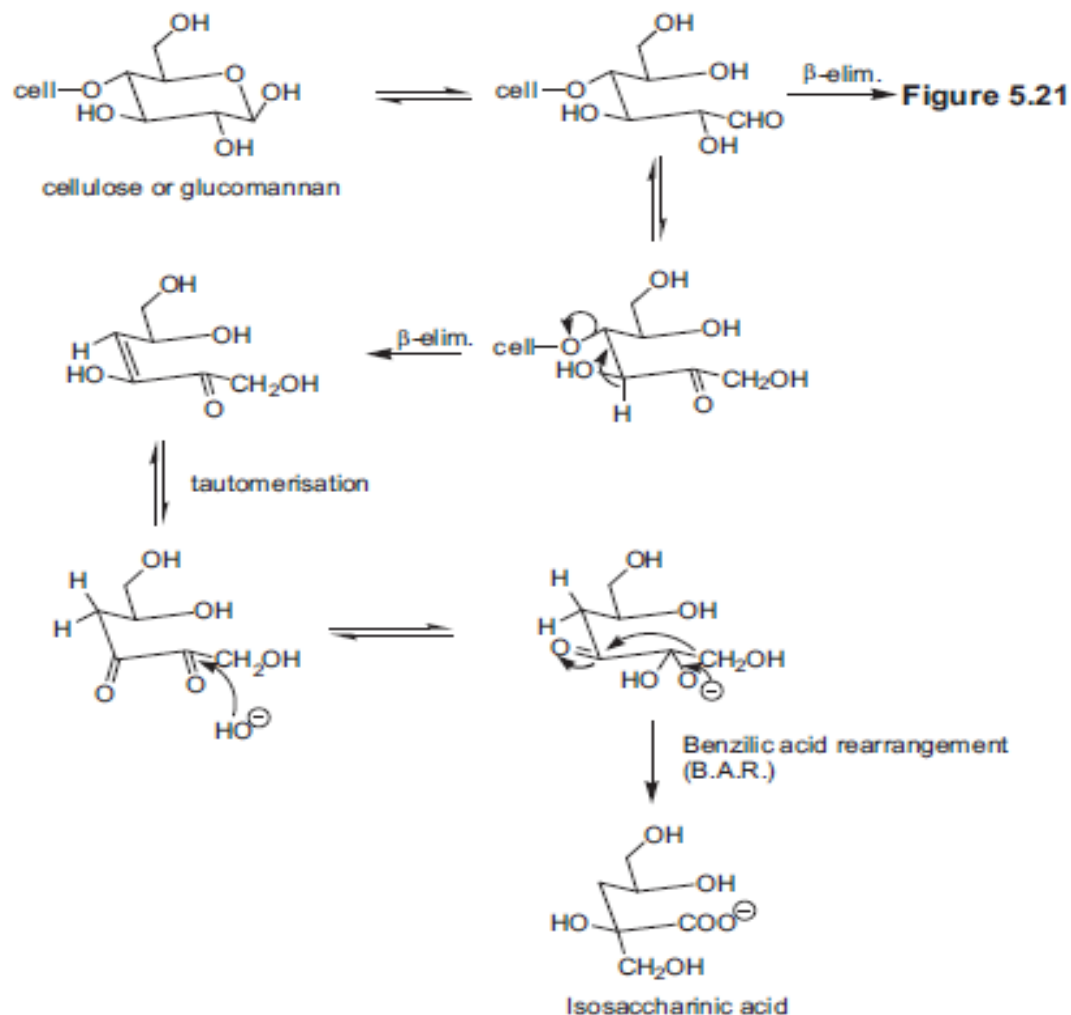


Figure 5.20. Mechanism for the peeling reaction in kraft (and soda) pulping.

>> 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

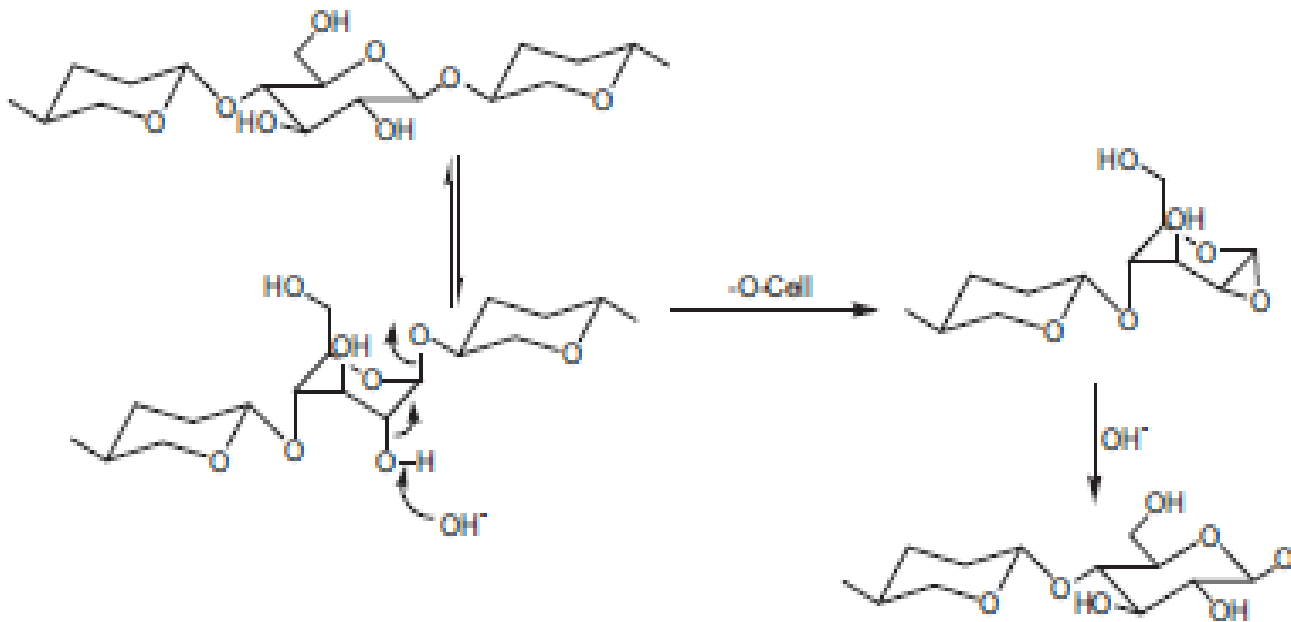
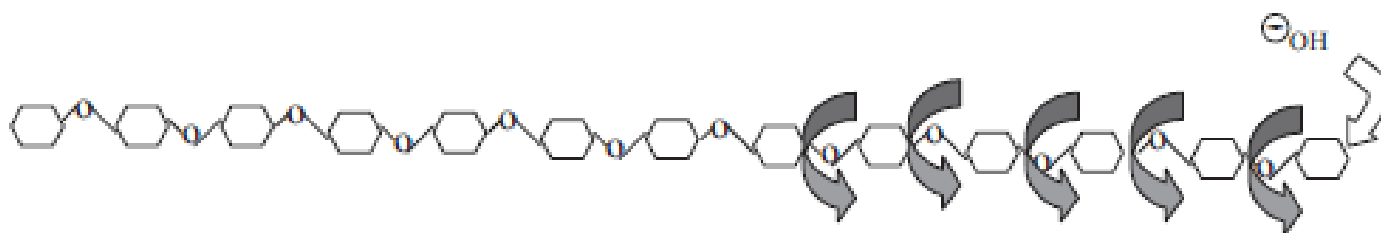


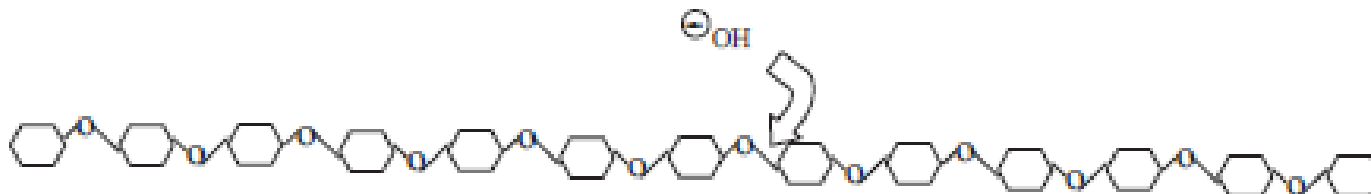
Figure 5.22. Alkaline hydrolysis of a glucosidic linkage via epimerisation and epoxide formation.



## Reação de “peeling”



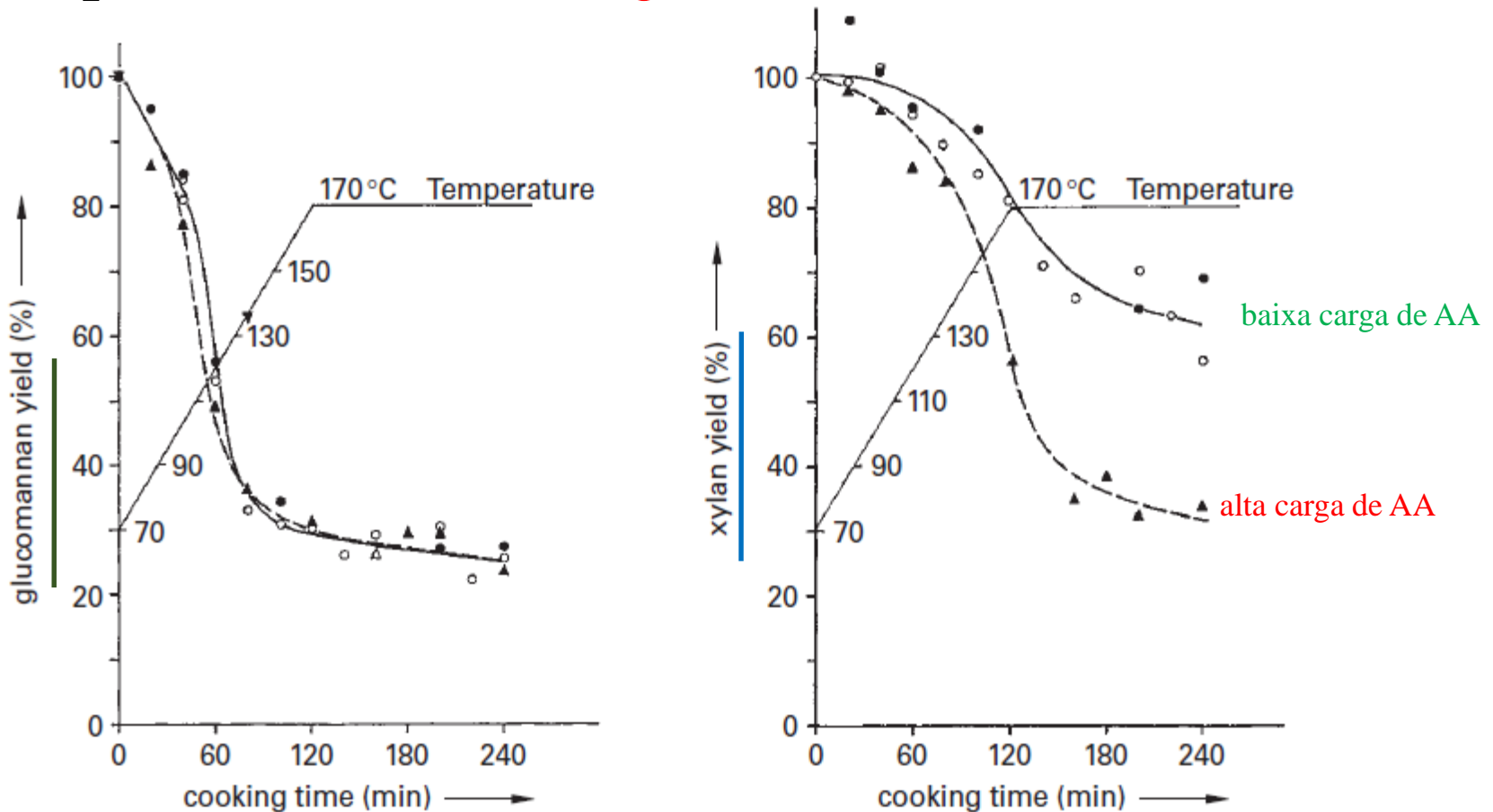
## Hidrólise alcalina



# Dissolução de polissacarídeos em coníferas

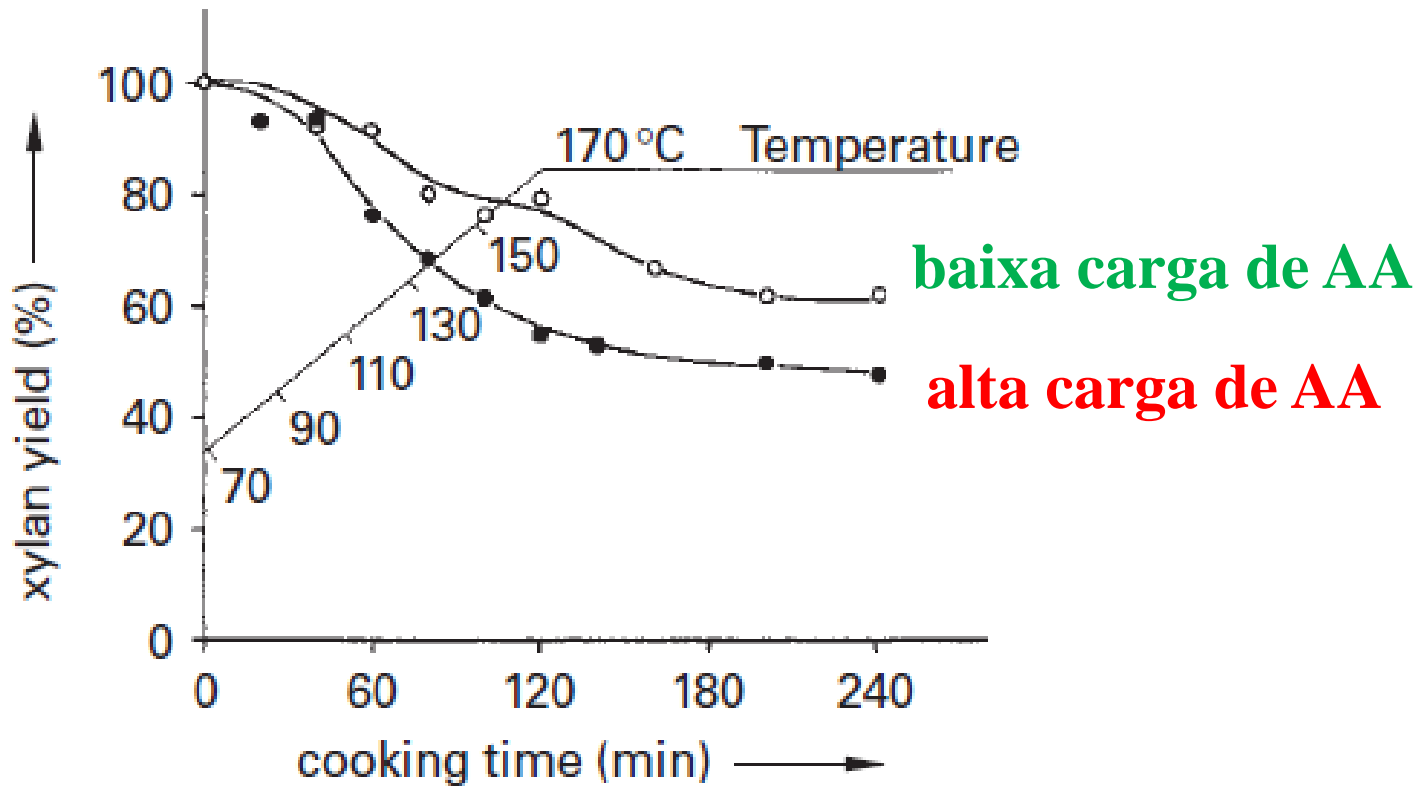
Linha cheia = baixa carga de AA

Linha pontilhada = alta carga de AA

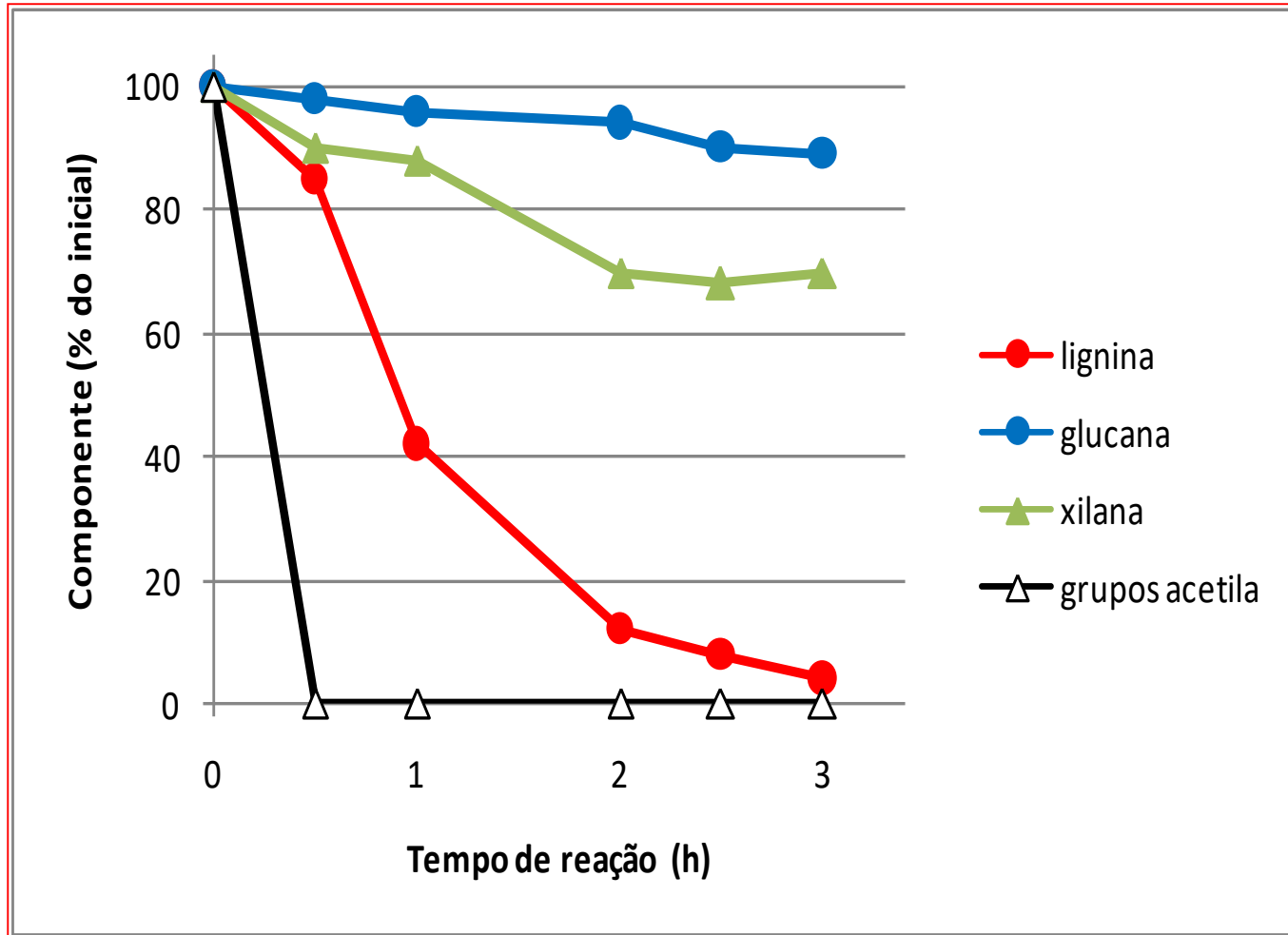


**Figure 5.4a.** Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

# Dissolução de polissacarídeos em folhosas



# 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)

## 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)