

POLPAÇÃO ALCALINA

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

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

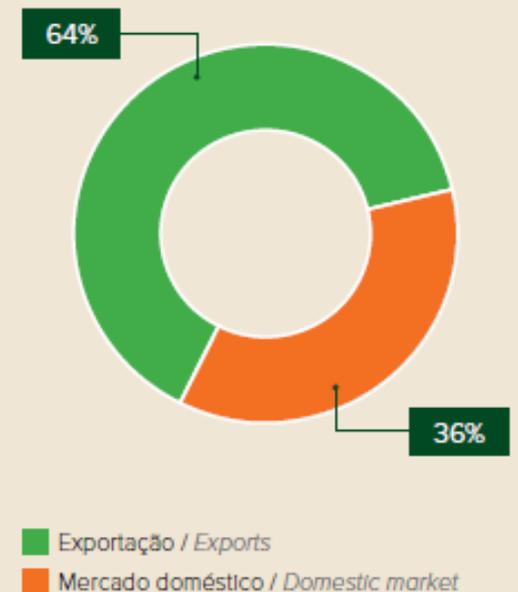
⇒ Nos dois processos, o agente principal é o hidróxido de sódio, porém no kraft é adicionado Na_2S como outro agente deslignificante

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

Destino da celulose brasileira
Destination of Brazilian pulp

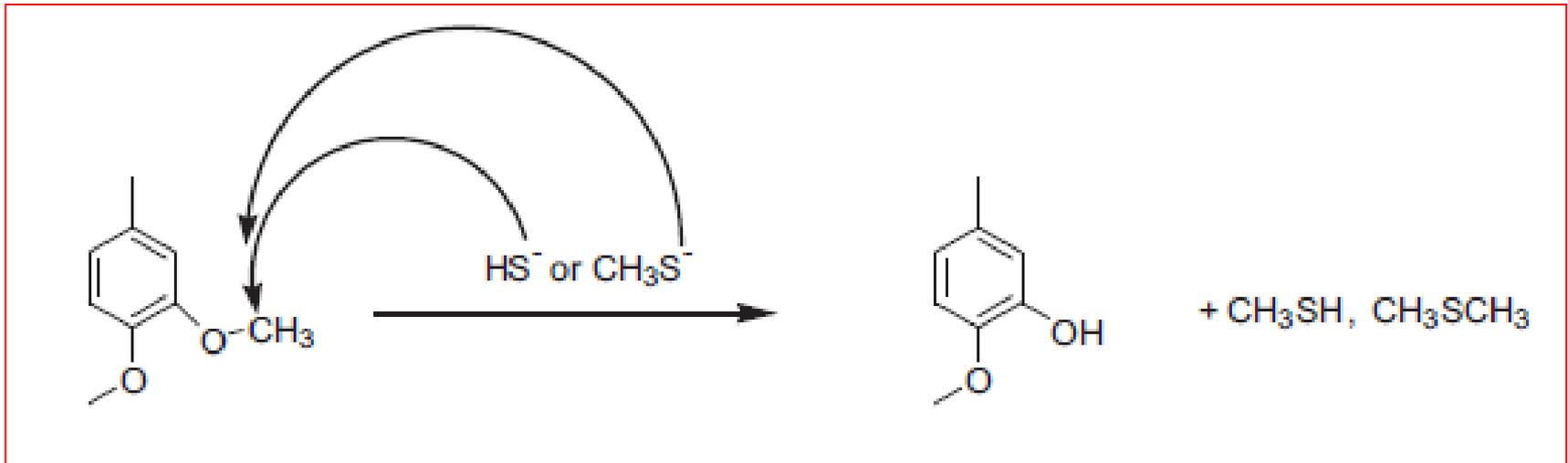


Principais vantagens do processo kraft

- 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

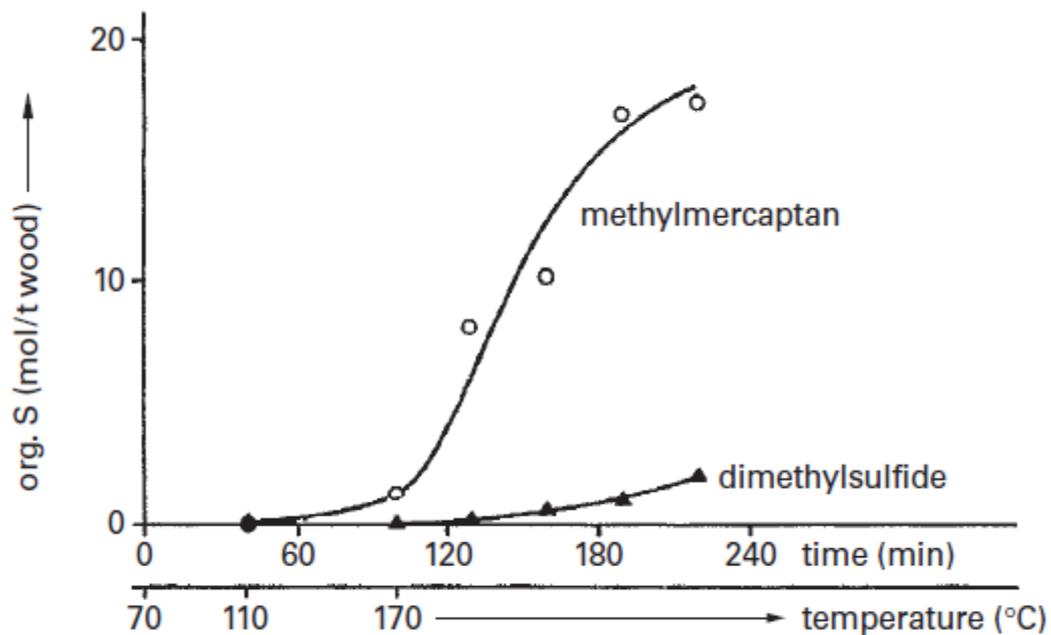
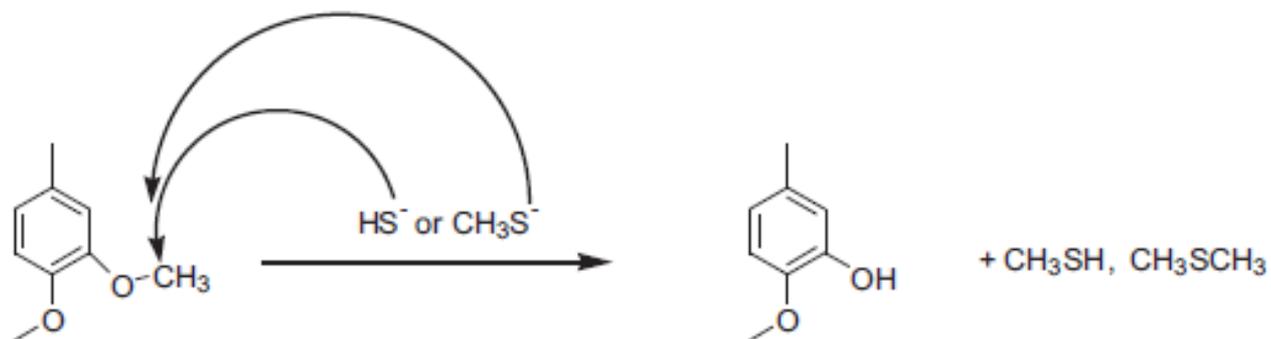
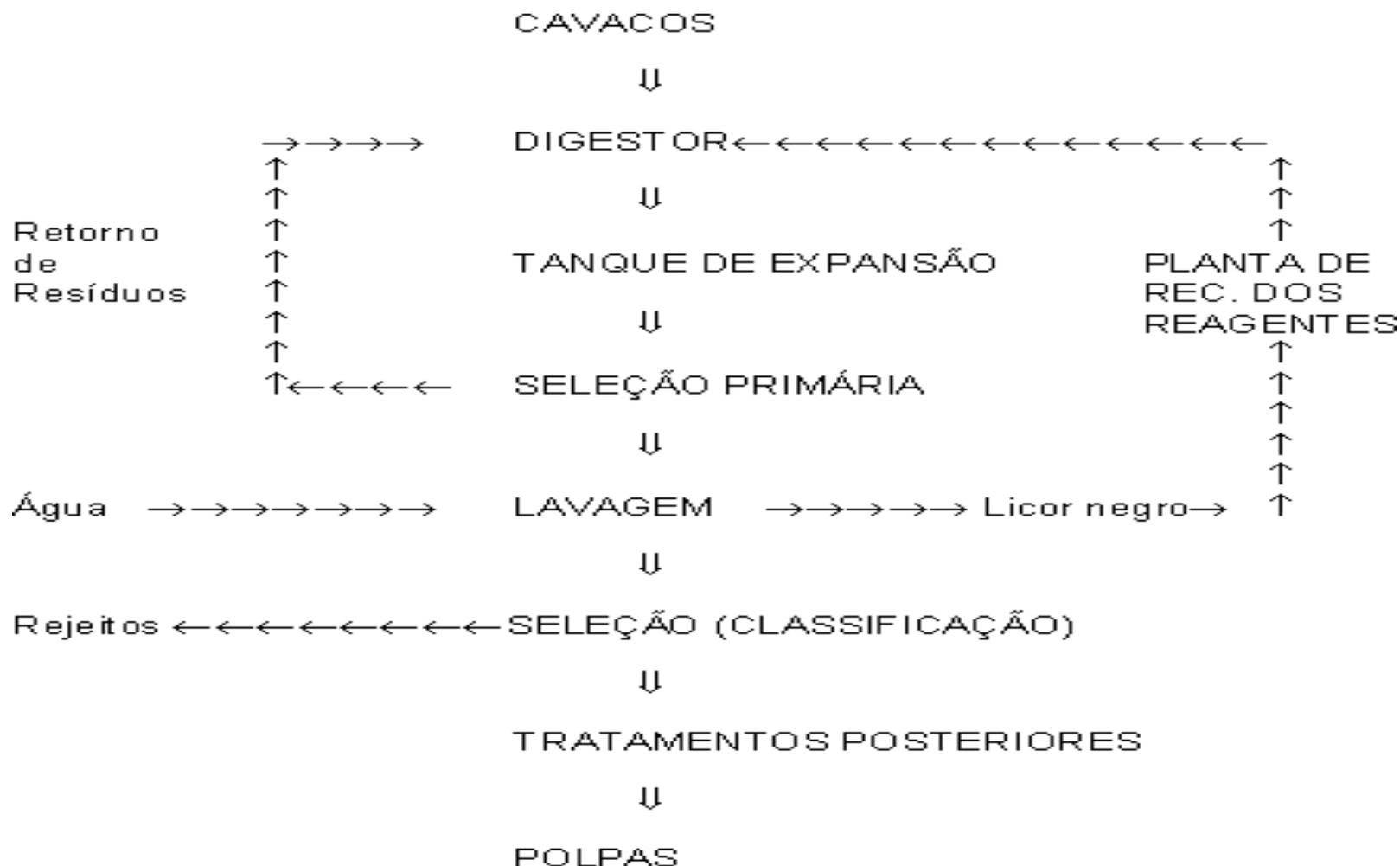


Figure 5.19. Formation of malodorous compounds in kraft pulping. Data at 40 % sulfidity.

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



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

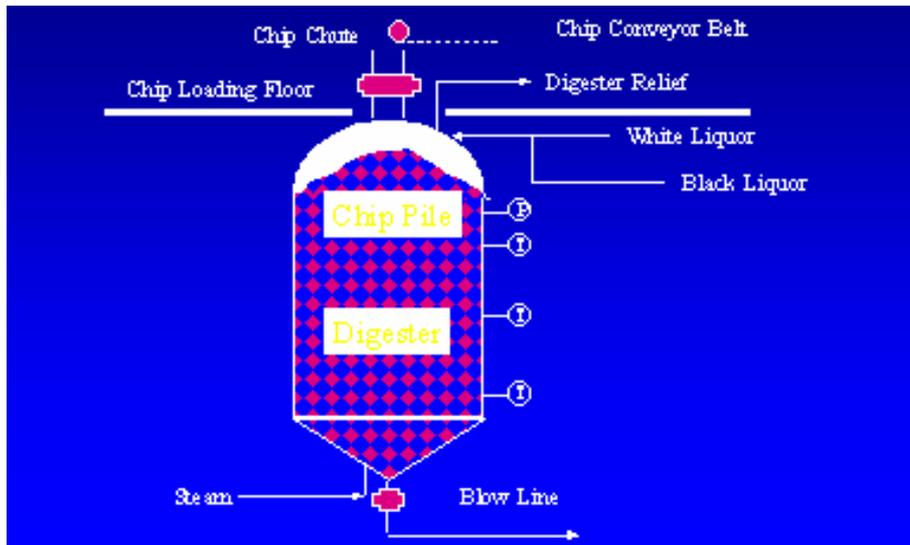
VÁRIOS TIPOS DE DIGESTORES SÃO USADOS

A) Fluxo descendente (down-flow)

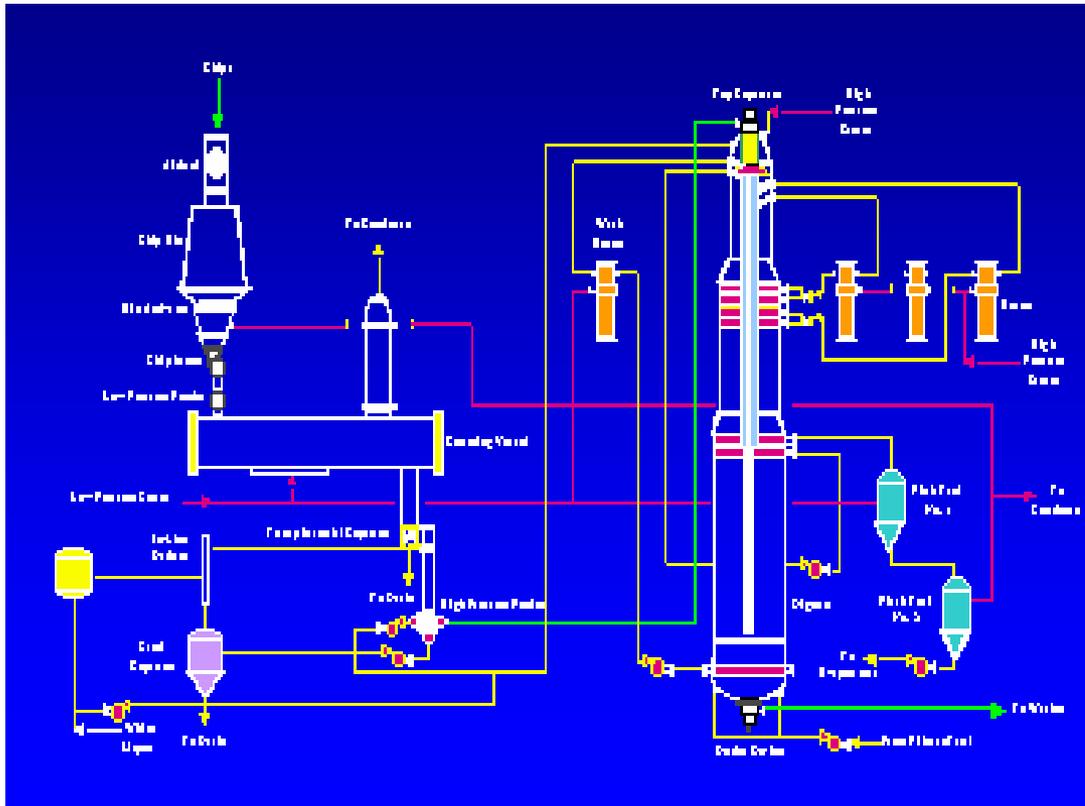
B) Digestor com lavagem interna da polpa

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



Divulgação



<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/>

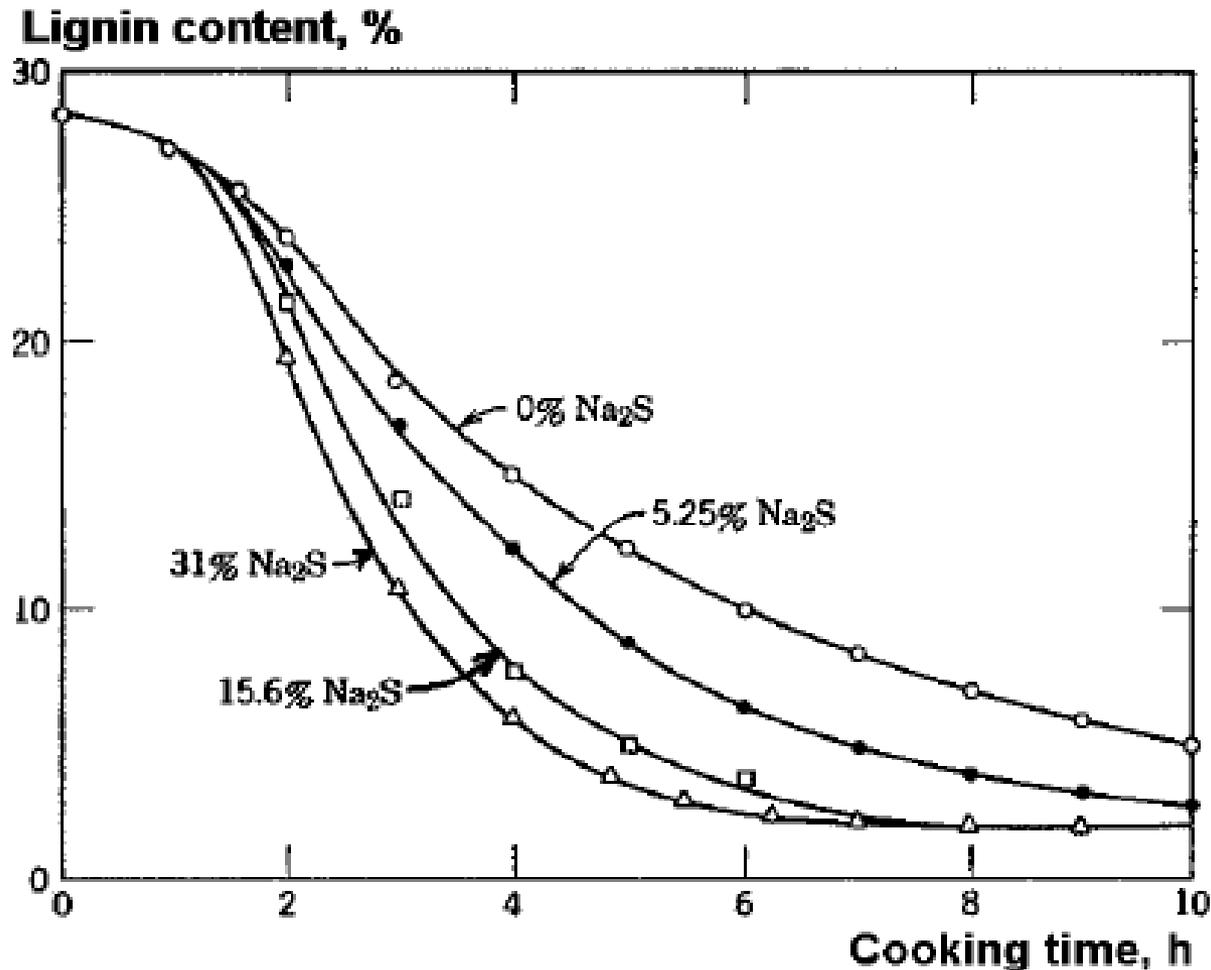
Composição típica do licor de polpação kraft

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**)

revendo

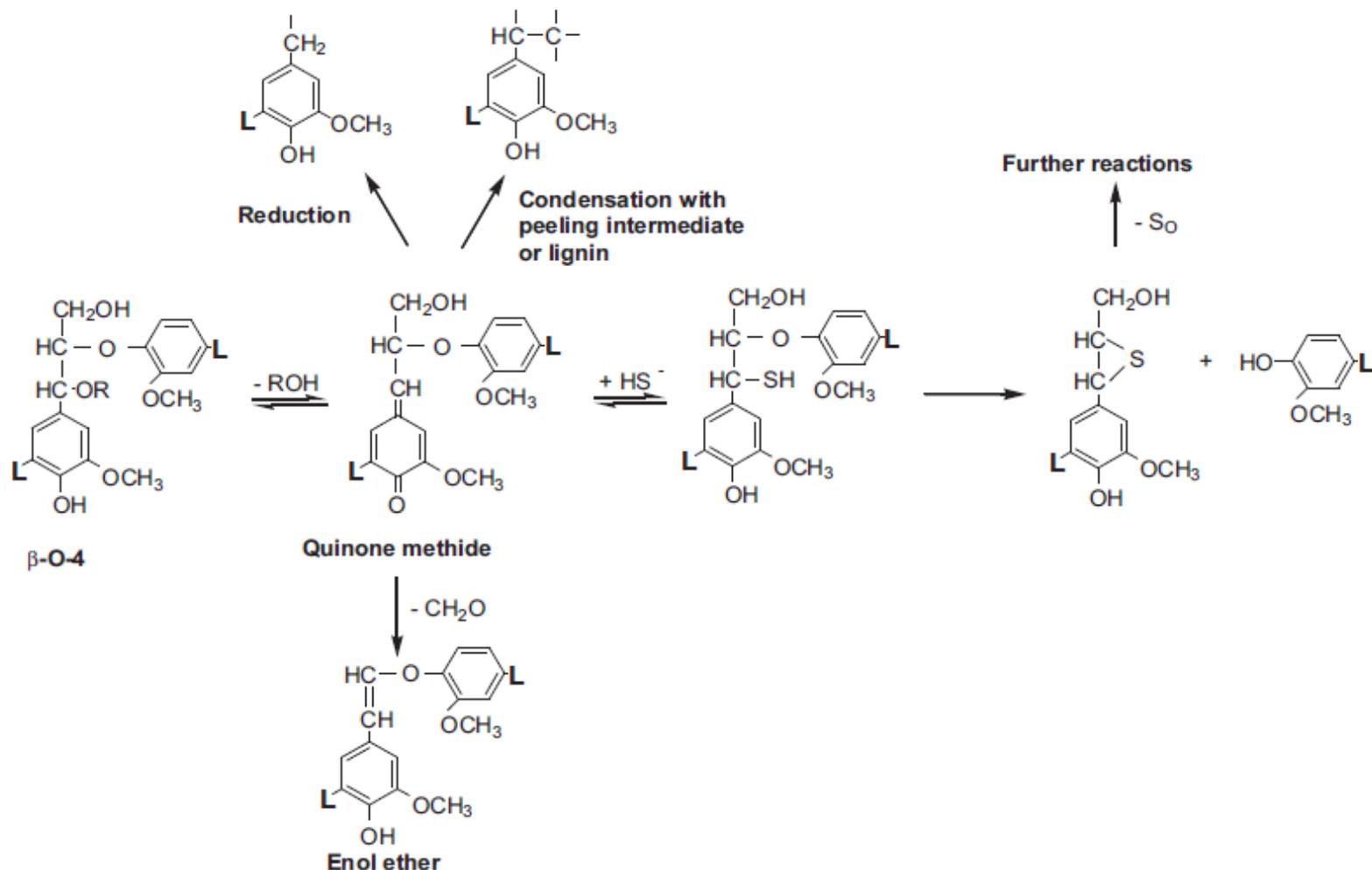


Figure 5.8. Reaction scheme for the cleavage of phenolic β -O-4 structures in lignin during kraft pulping conditions. Competing reactions are also indicated in the figure. L denotes a lignin residue.

⇒ 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**:



⇒ 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

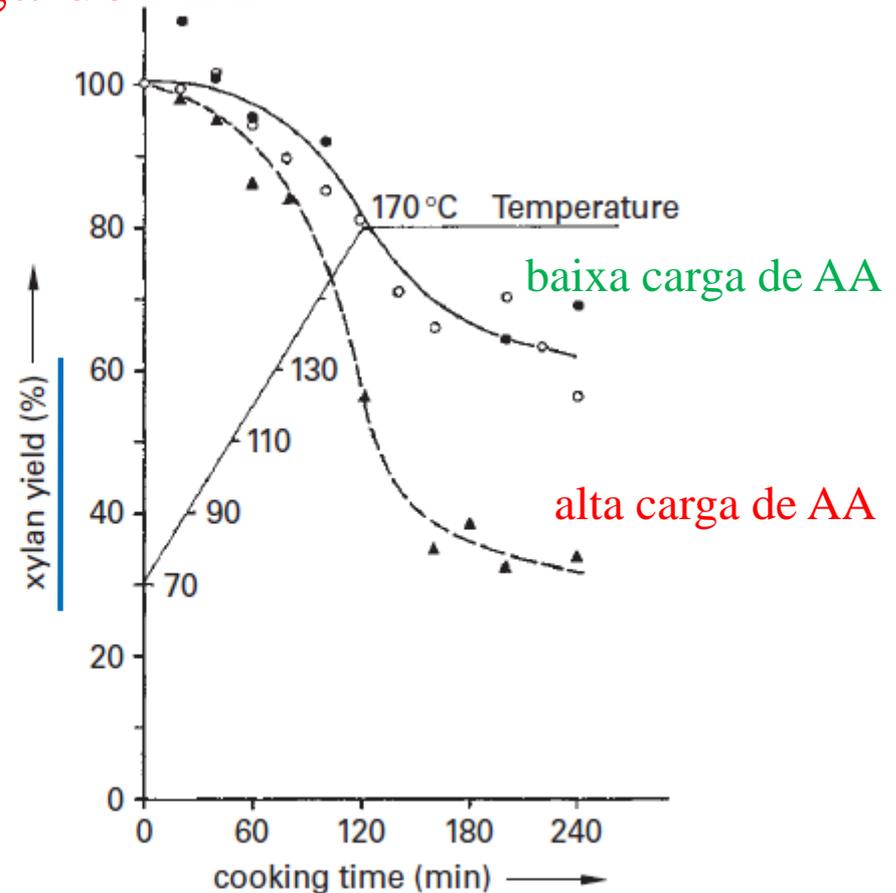
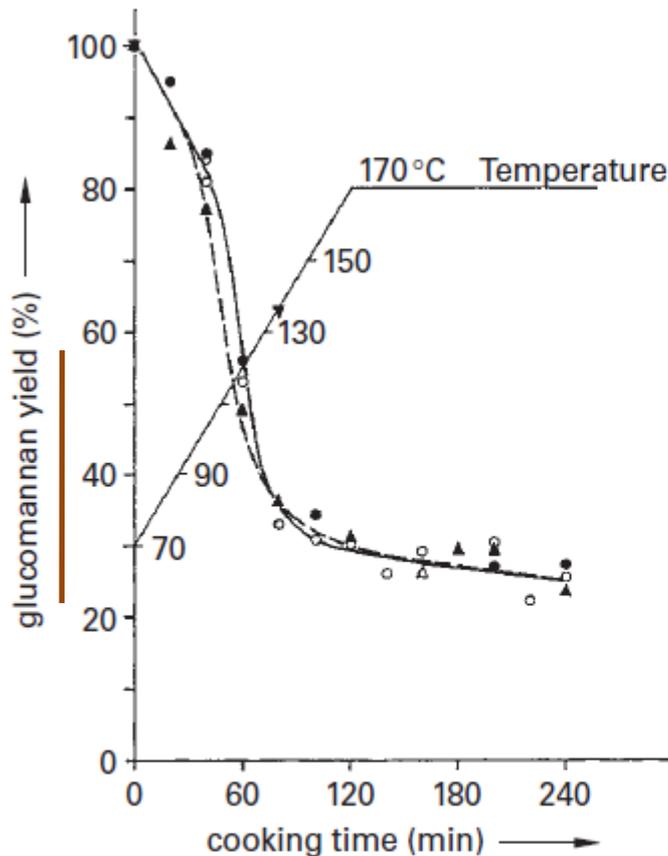
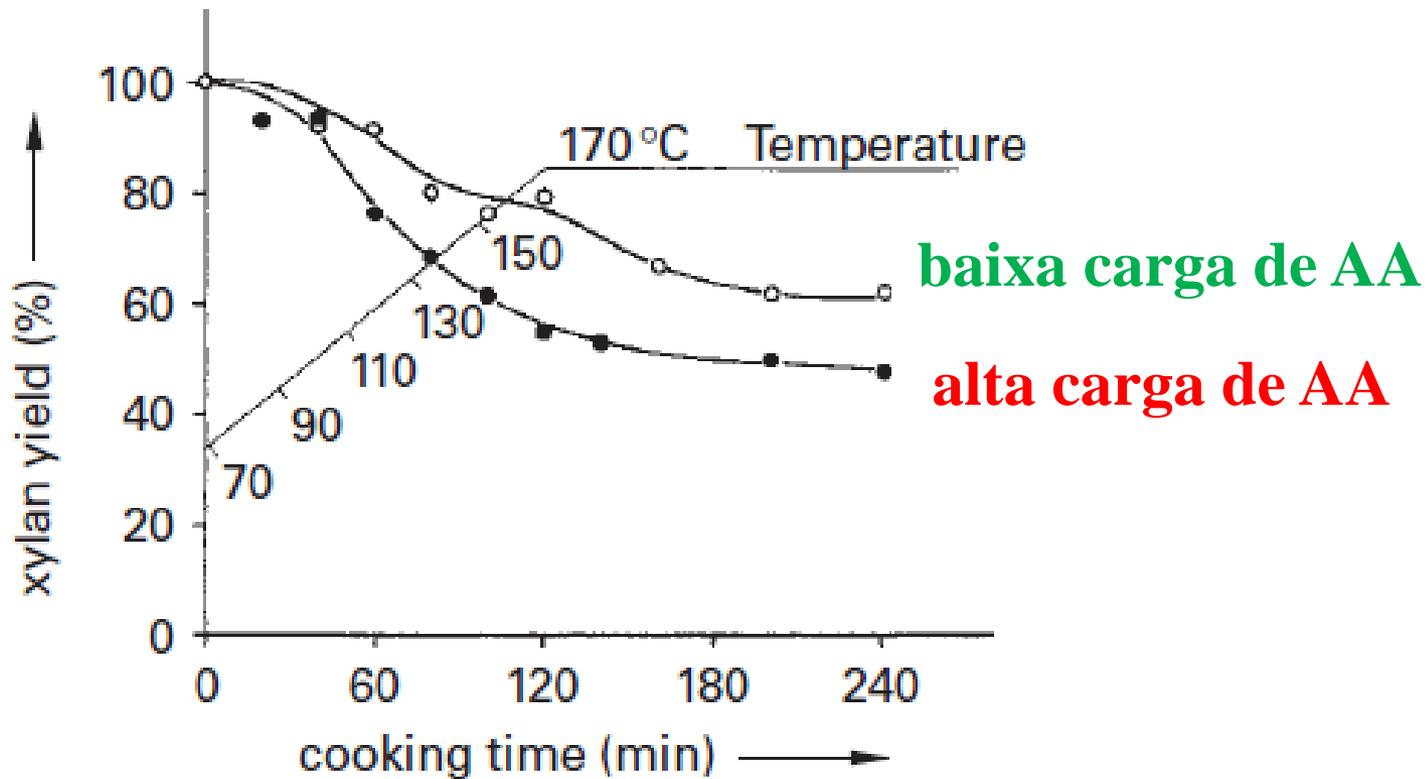


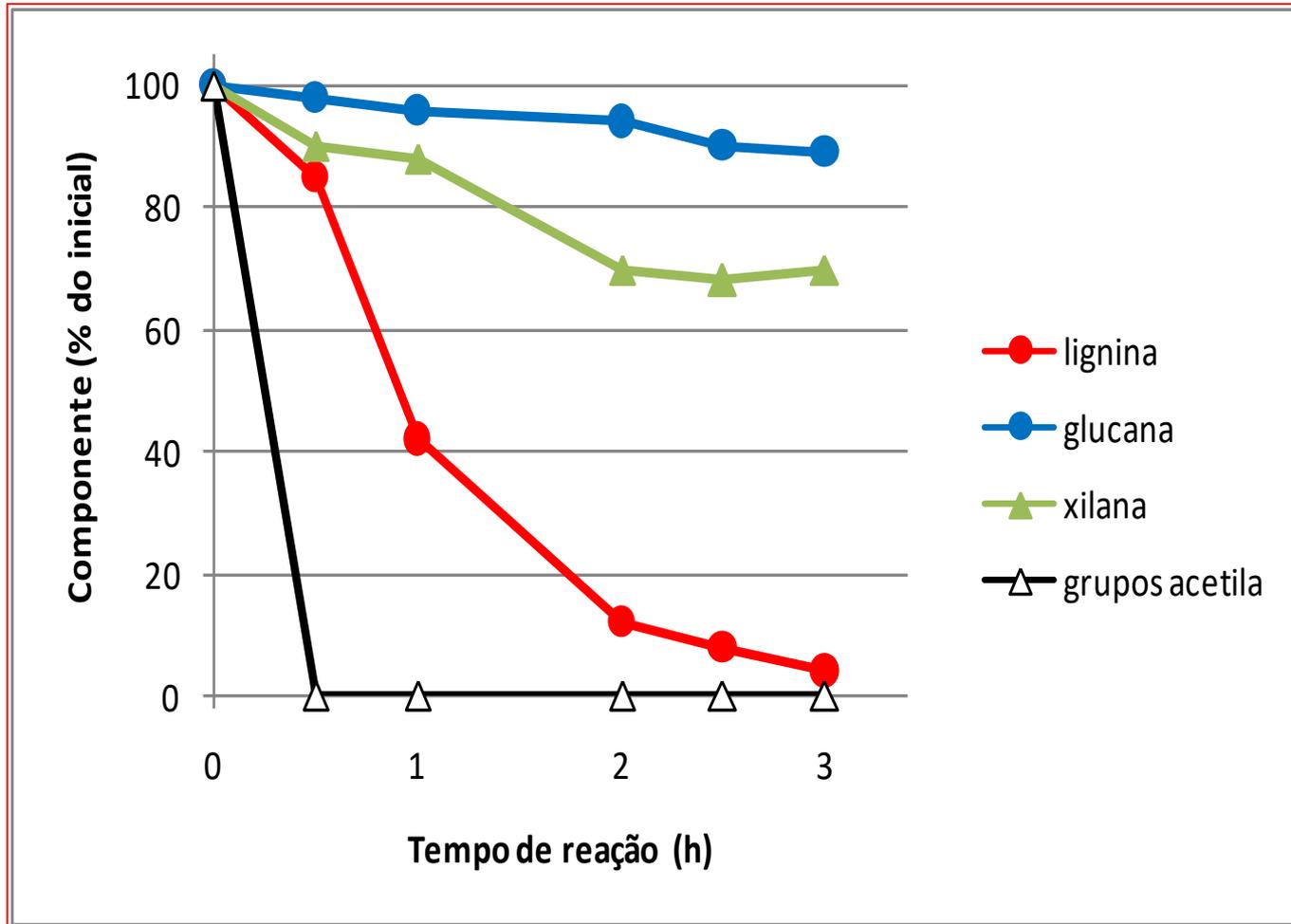
Figure 5.4a. Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

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

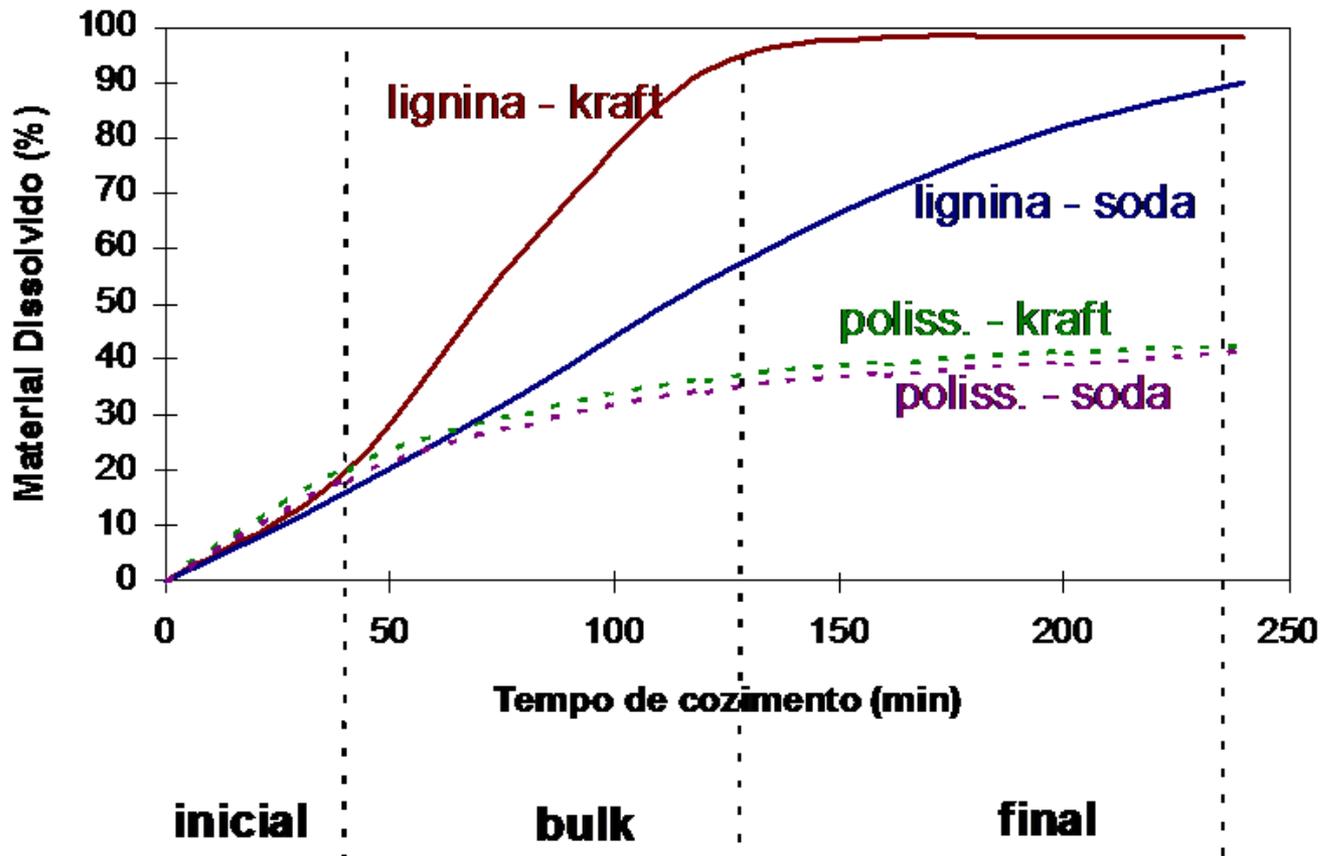
revido

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.

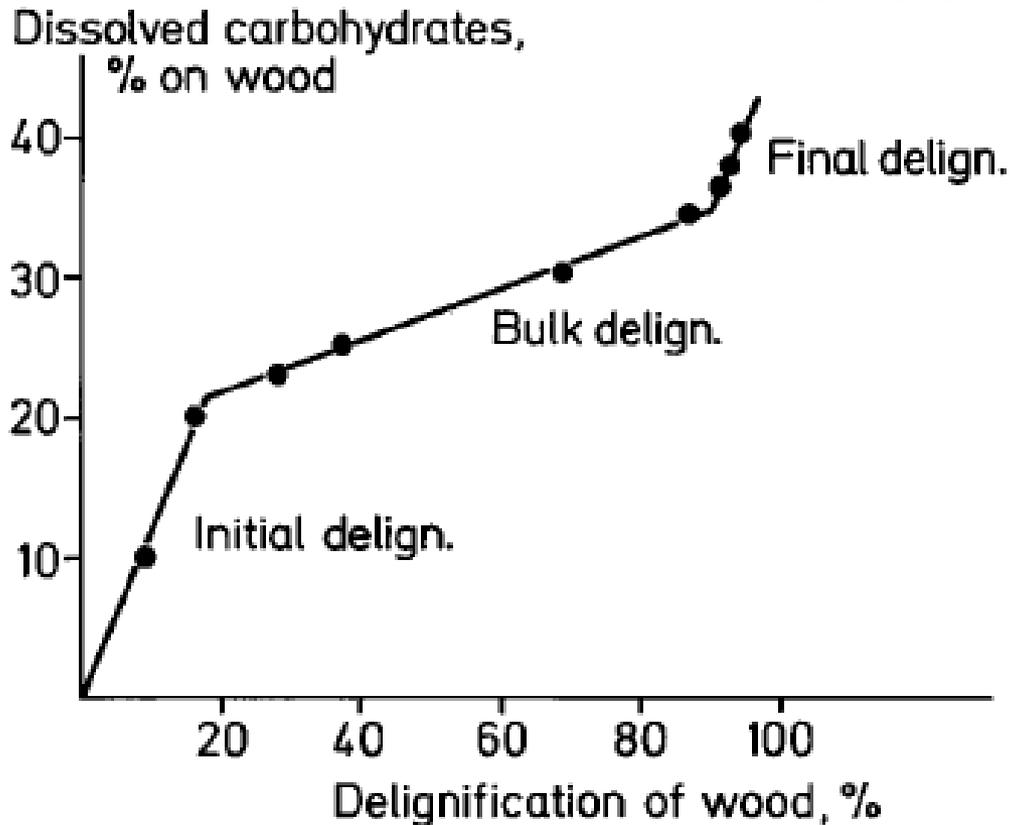
Wood component	Pine		Birch
Cellulose	35 (39)		34 (40)
Glucomannan	4 (17)	↙	1 (3)
Xylan	5 (8)	em	16 (30)
Other carbohydrates	~0 (5)	parêntesis:	~0 (4)
Lignin	3 (27)	original na	2 (20)
Extractives	<0.2 (4)	madeira	0.5 (3)

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)

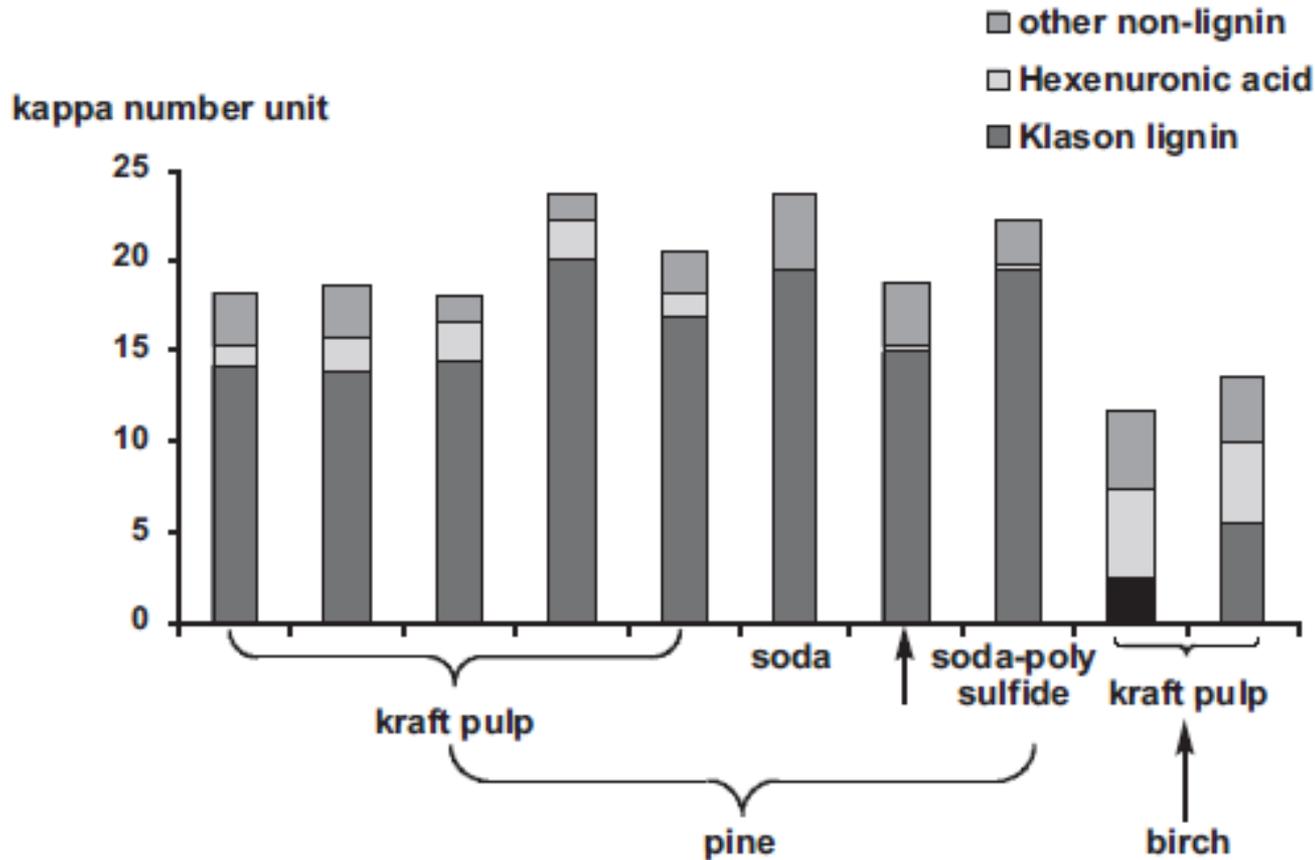
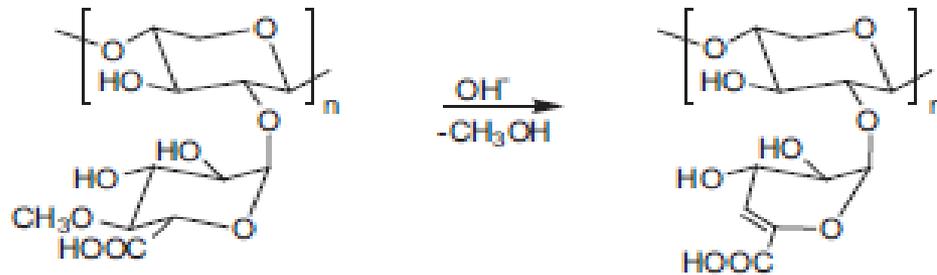


Figure 5.32. Contribution to the kappa number in various unbleached pulps from lignin (Kason lignin), hexenuronic acid and „non-lignin“ structures.

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



revendo

Xylan chain with a 4-O-Methylglucuronic acid unit

Hexenuronic acid unit (HexA)

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

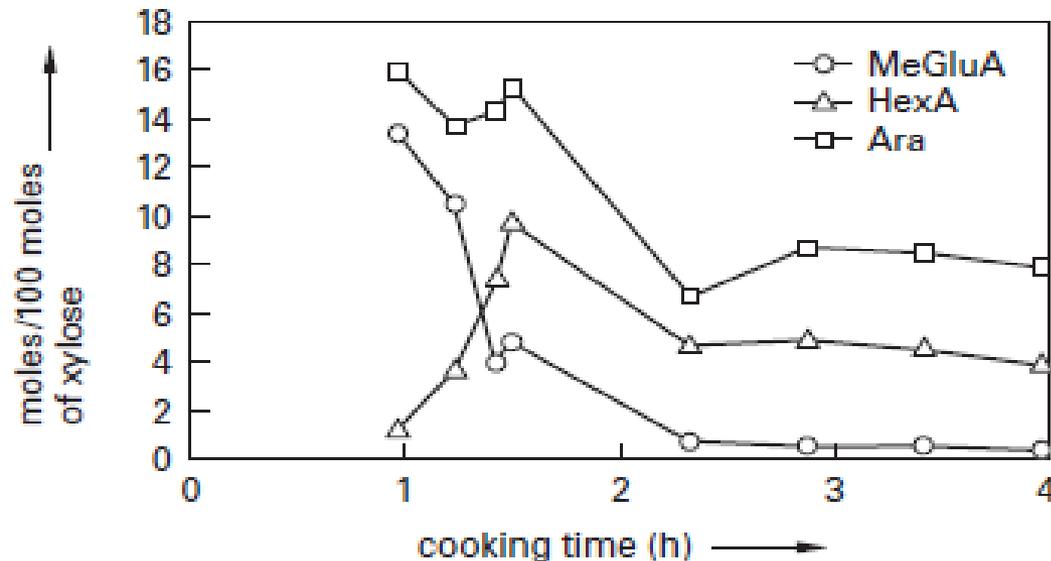
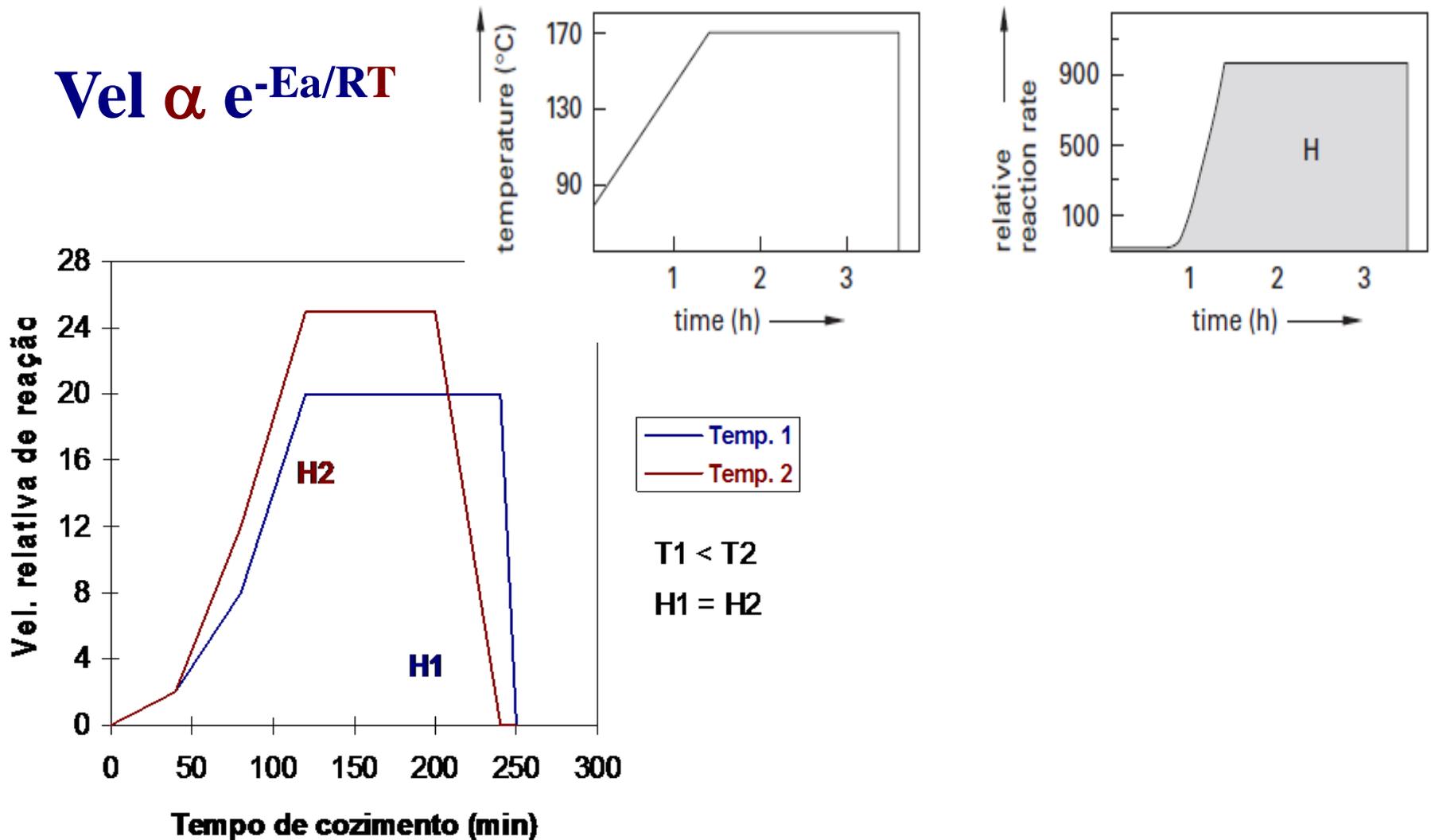


Figure 5.24. Presence of 4-O-methylglucuronic acid (MeGluA), hexenuronic acid (HexA) and arabinose (Ara) during the course of a kraft cook of pine. (Buchert et al 1995).

2. Controle de processo – fator H

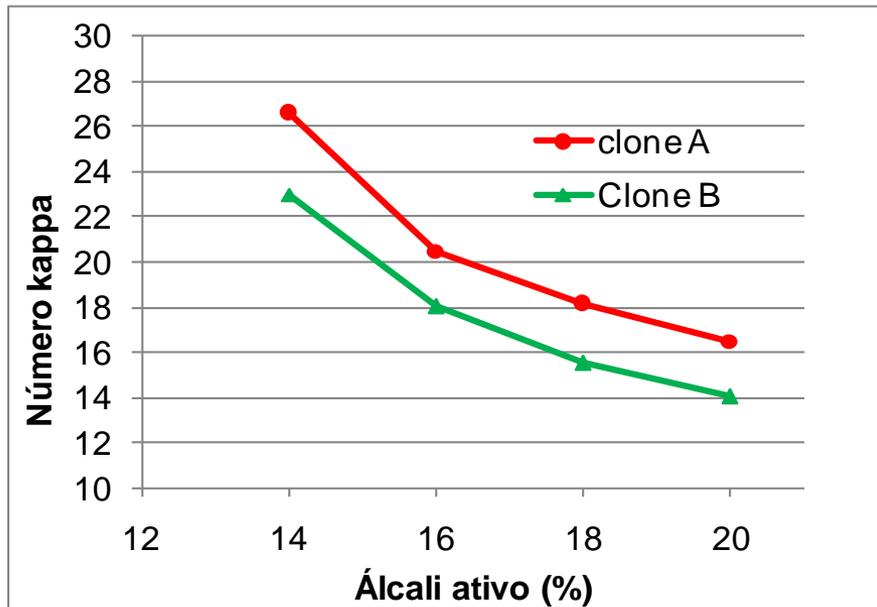
>> o fator H integra, em uma única variável, os efeitos da temperatura e do tempo de cozimento

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



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

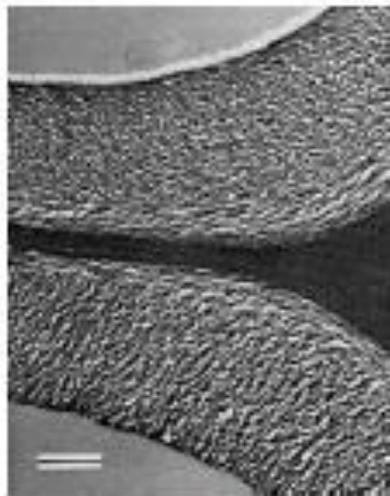
AA (entre 14-23%)

e sulfidez (20-30%) típicos

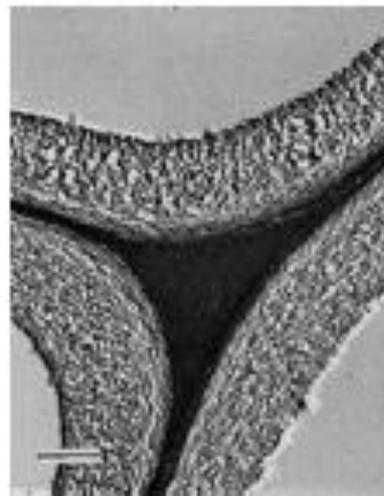
(expressos como g de NaOH/100 g de madeira em base seca)

⇒ 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.

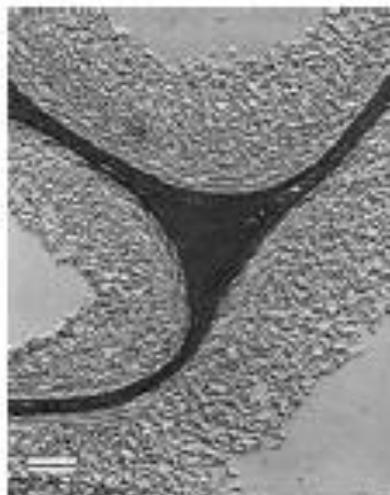
Topoquímica da deslignificação kraft



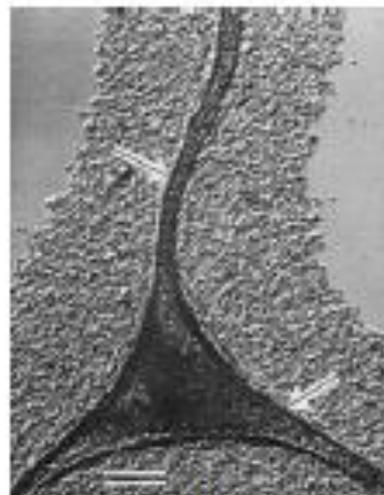
a



b



c



d

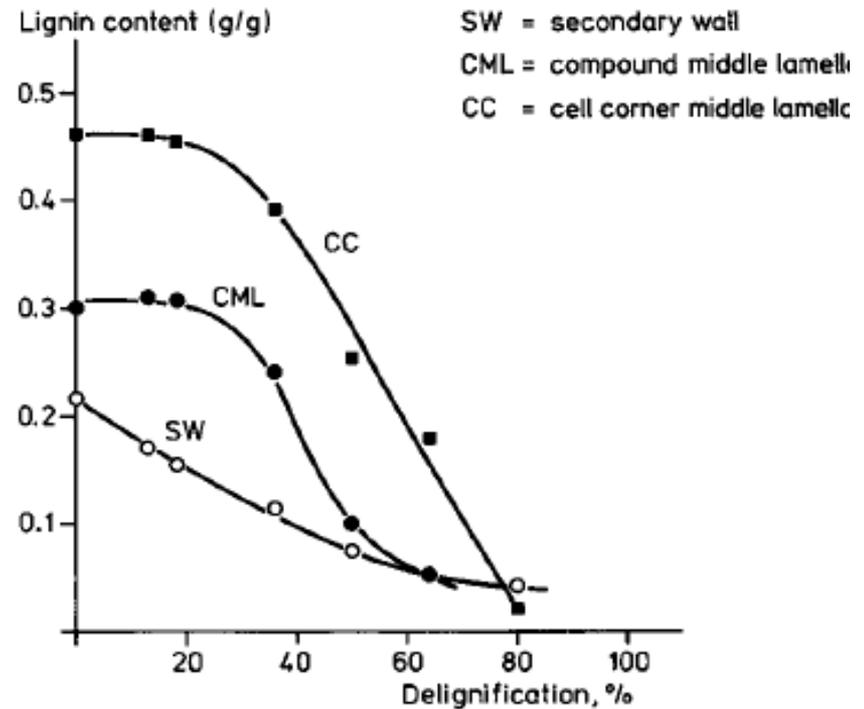


Figure 5.7. SEM pictures showing changes in the lignin skeleton during the successive kraft delignification of spruce wood. Degree of delignification: a = 0 %, b = 33 %, c = 54 %, d = 71 %. (Parham 1974).

Diagrama simplificado do processo kraft

