

# POLPAÇÃO ALCALINA

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

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

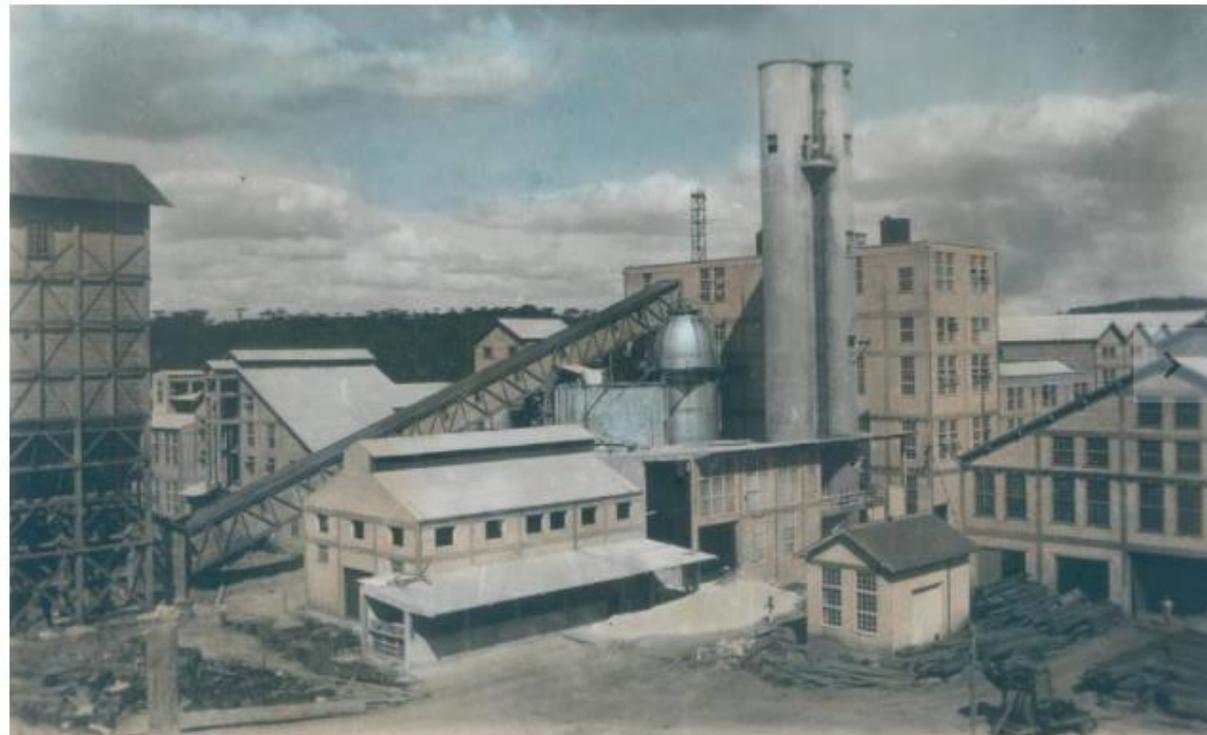
⇒ Nos dois processos, o agente principal é o hidróxido de sódio, porém no kraft é adicionado  $\text{Na}_2\text{S}$  como outro agente deslignificante

Resumindo  
sobre o  
mercado de  
polpas no  
Brasil >>>

Tabela 1 – Ranking of the world's largest pulp producers in 2020

Source: IBÁ (2021) and FAO (2021)

Country	Production (10 <sup>6</sup> t)	% of production
USA	50.9	27.4%
Brazil	21.0	11.3%
Canada	15.4	8.3%
China	14.9	8.0%
Sweden	12.0	6.5%
Finland	10.5	5.7%
Russia	8.8	4.7%
Indonesia	8.4	4.5%
Japan	7.2	3.9%
Chile	5.2	2.8%



Unidade de Monte Alegre na década de 1940 Divulgação/Klabin



## **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)

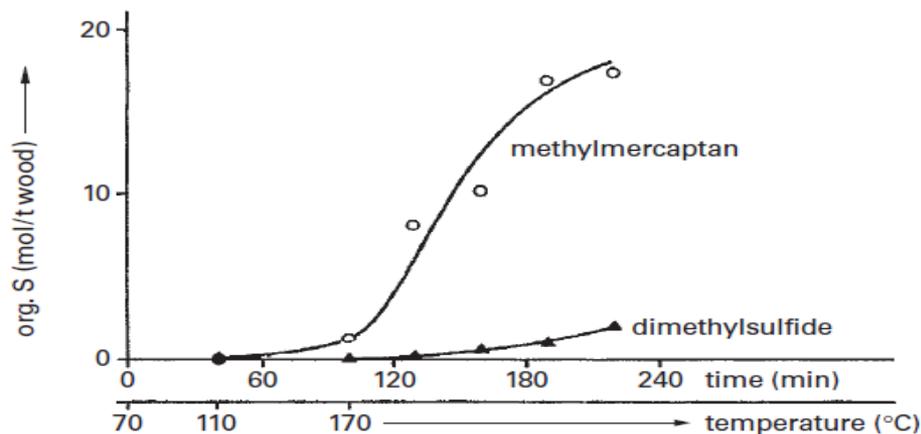
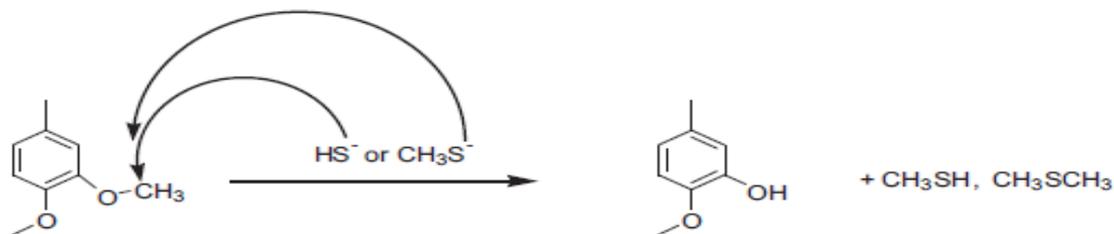
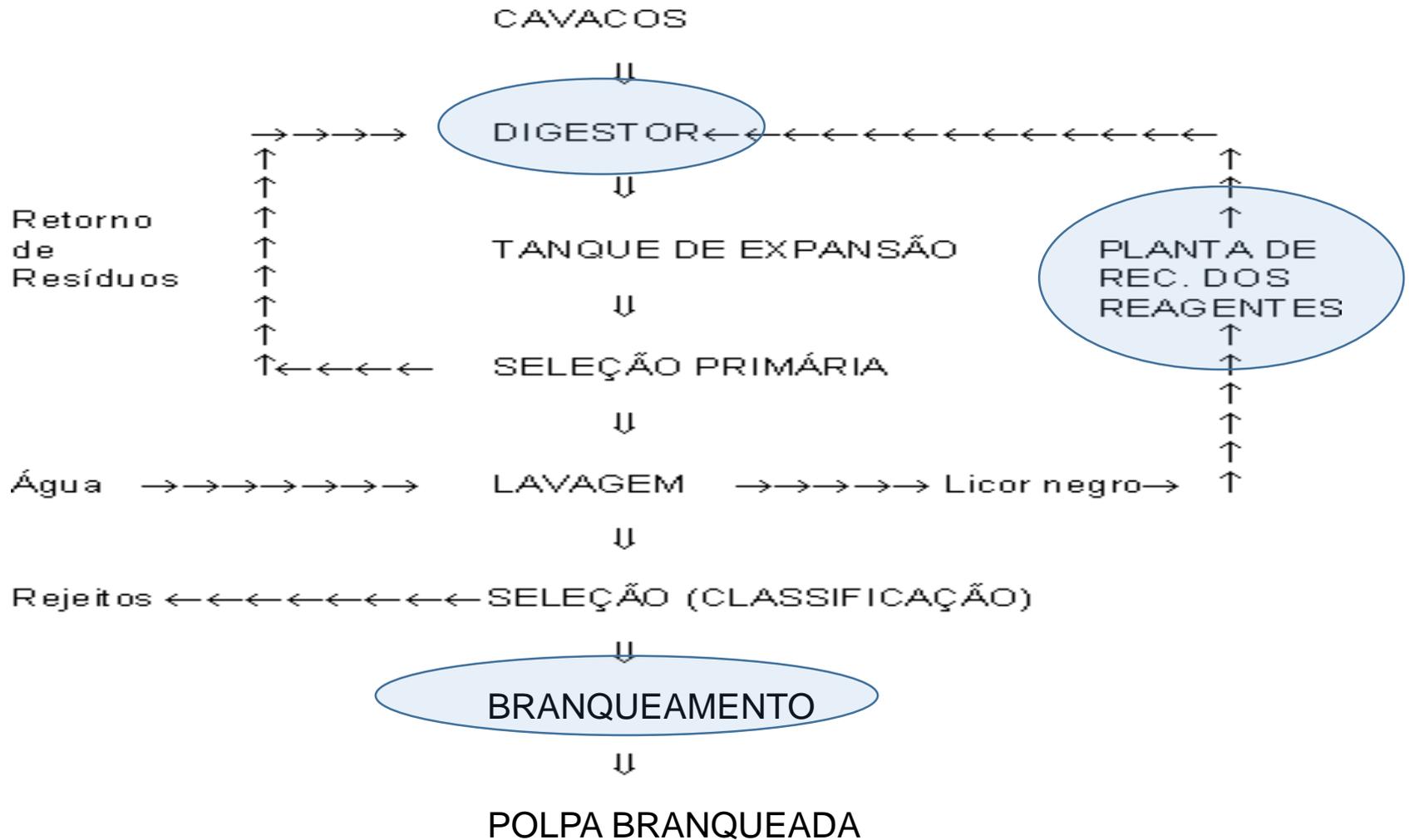


Figure 5.19. Formation of malodorous compounds in kraft pulping. Data at 40 % sulfidity.

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

# 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

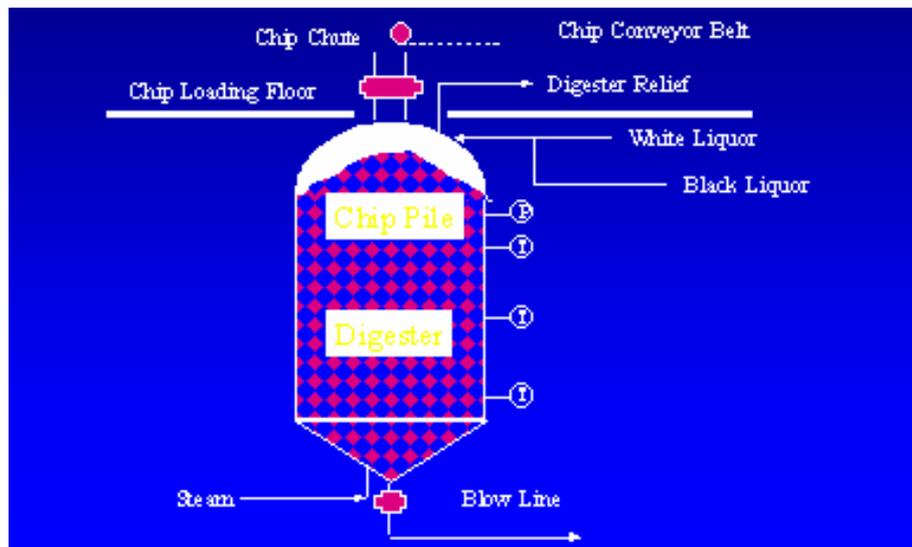
# VÁRIOS TIPOS DE DIGESTORES SÃO USADOS

A) Fluxo descendente (down-flow)

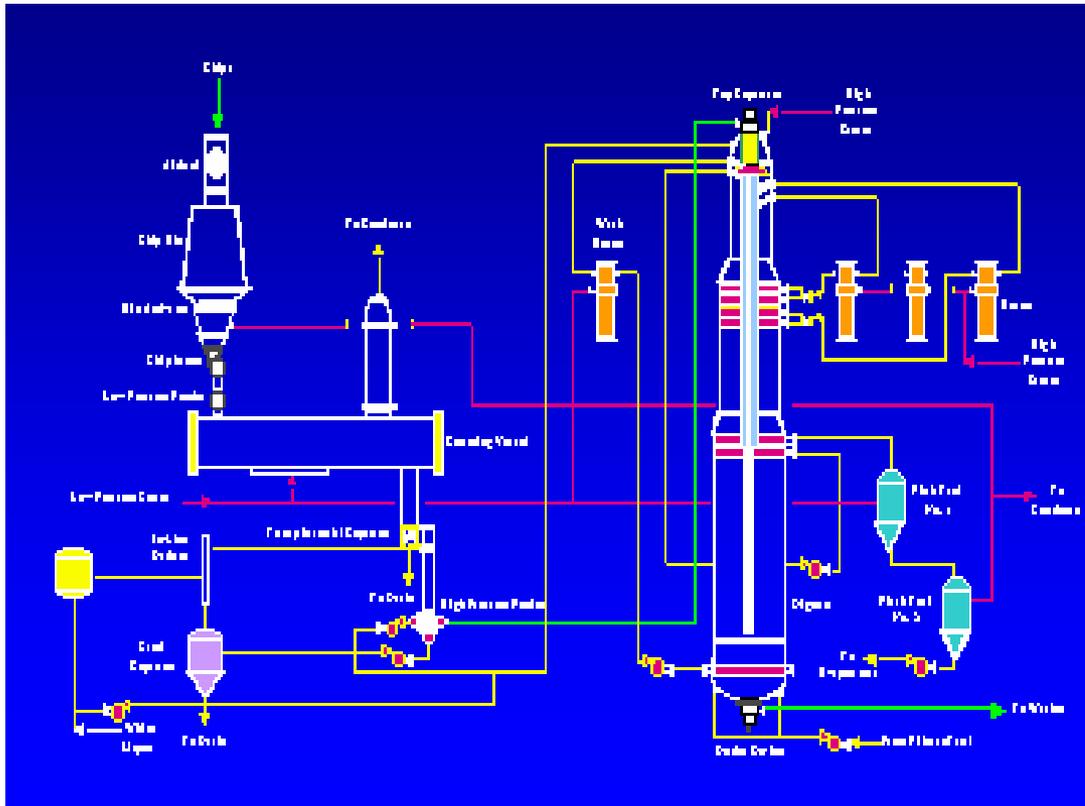
B) Digestor com lavagem interna da polpa

C) Digestor onde a temperatura é diminuída antes da descarga

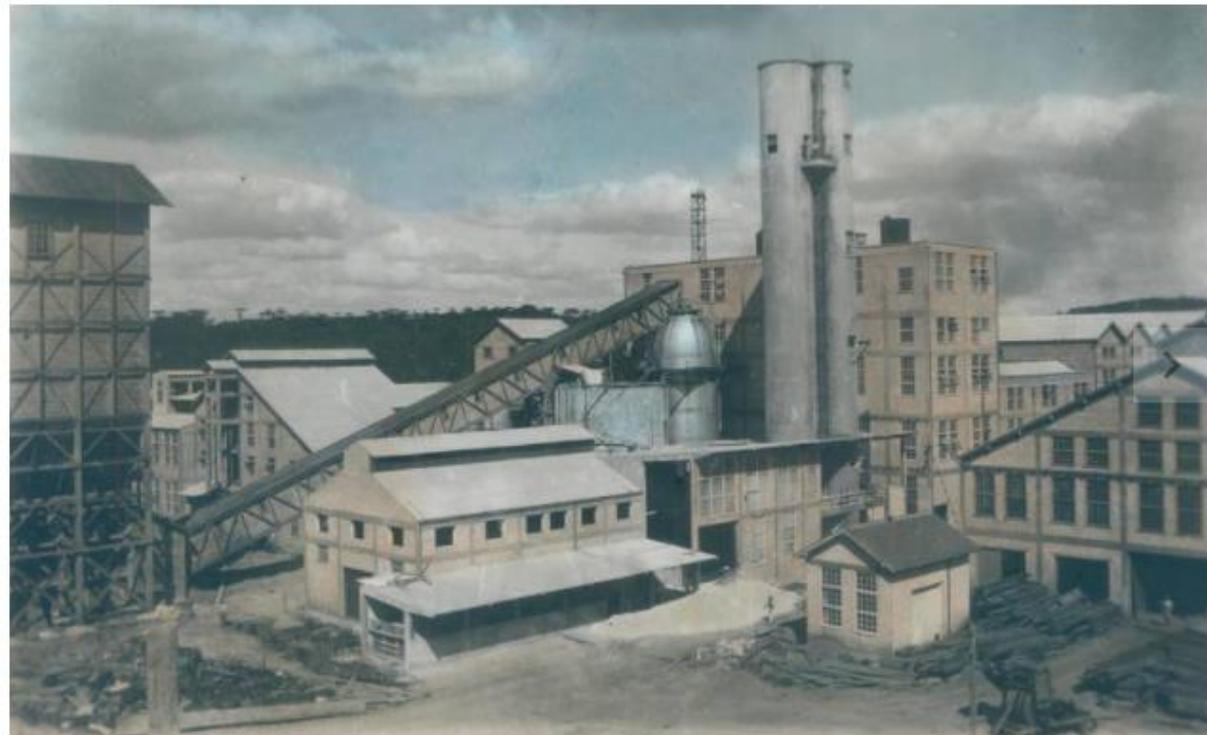
D) Digestor com cozimento em contra corrente



Reator em batelada (sistemas antigos)



Reator Kamir, sistema contínuo



Unidade de Monte Alegre na década de 1940 Divulgação/Klabin



# Reações químicas no interior do digestor

## Composição típica do licor de polpação kraft

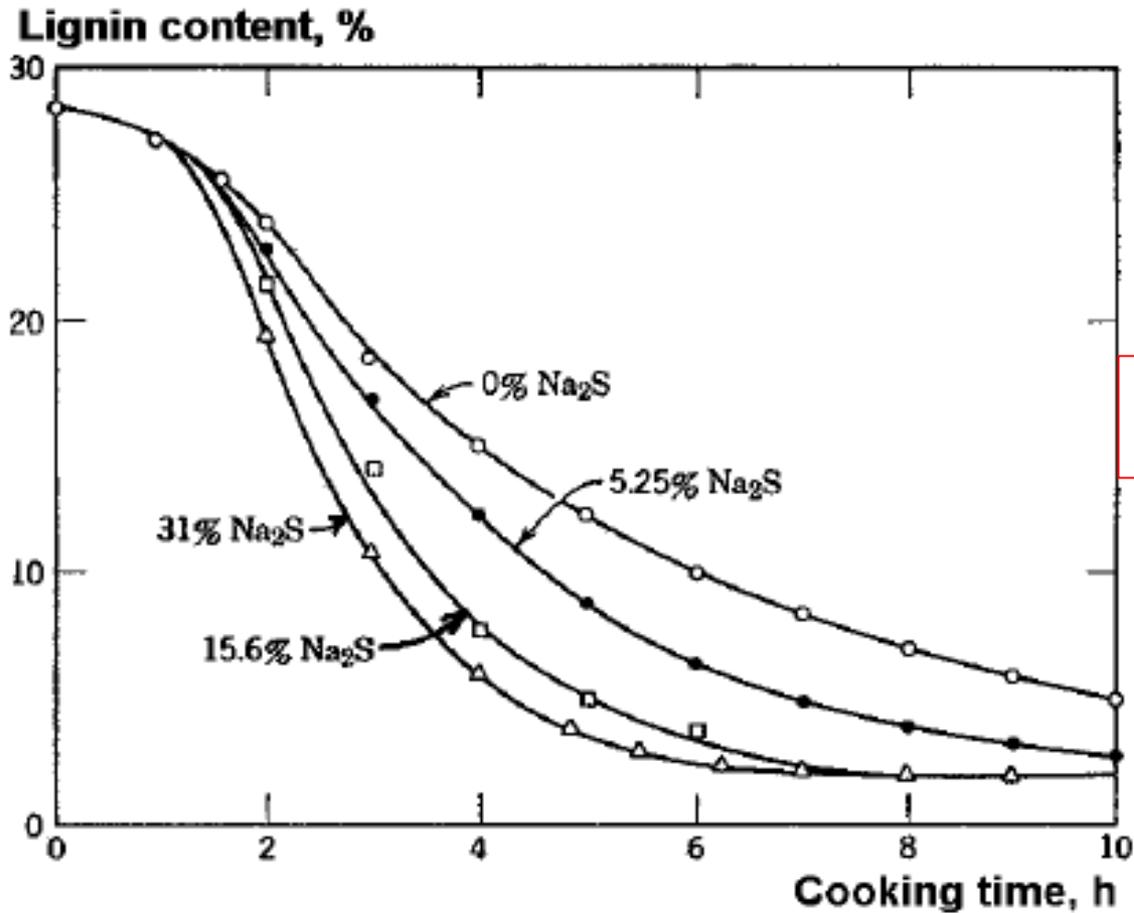
**Table 6.1.** Composition of white liquor from recovery plant, measured at room temperature. It is diluted when charged to digester. The values given below for  $\text{OH}^-$  and  $\text{HS}^-$  are not the normal concentrations charged.

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)



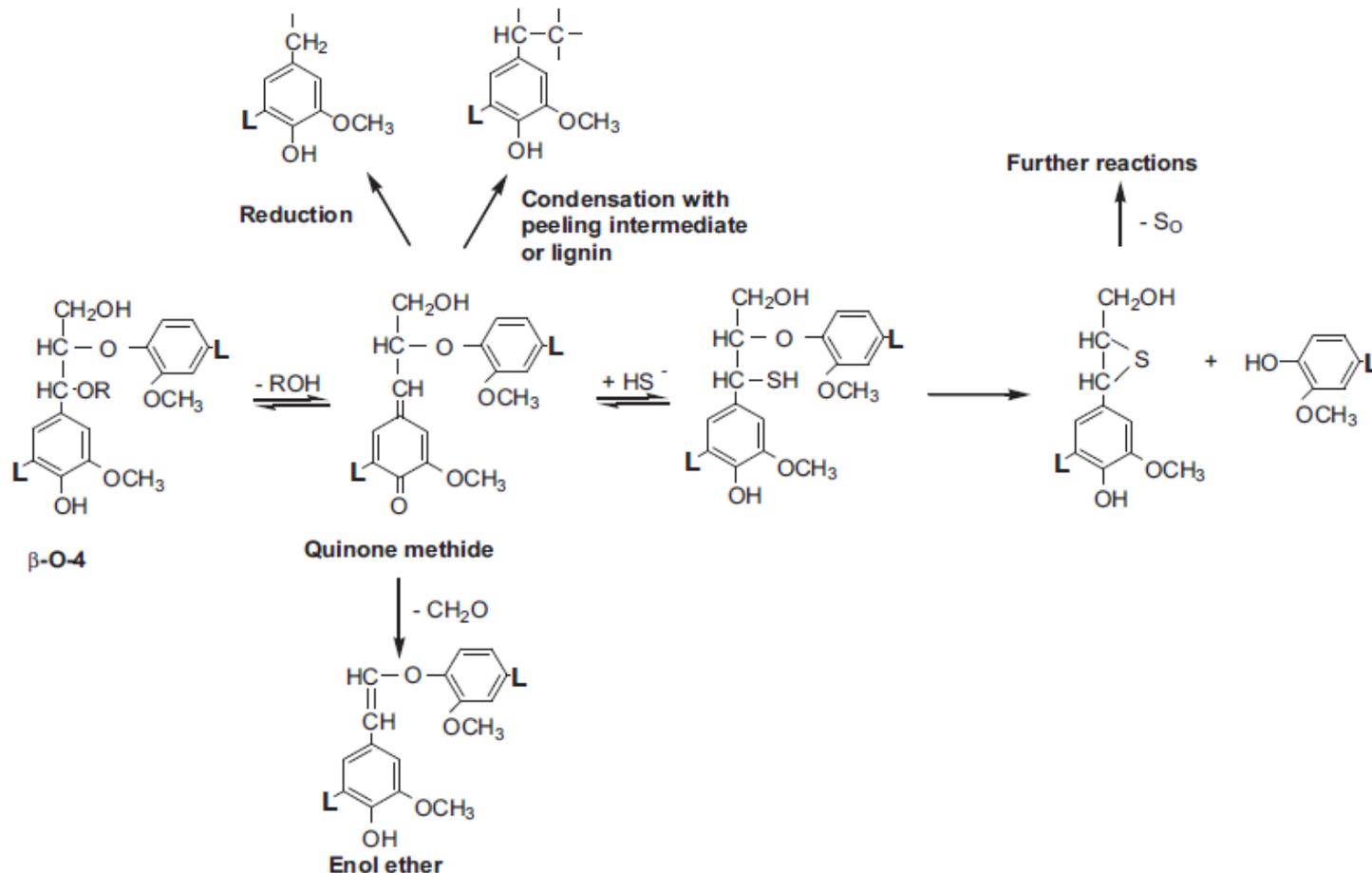
*Recaptulando: Equilíbrio de sulfeto em água*



# Degradação e dissolução da lignina

Processo meramente alcalino (processo **SODA**)

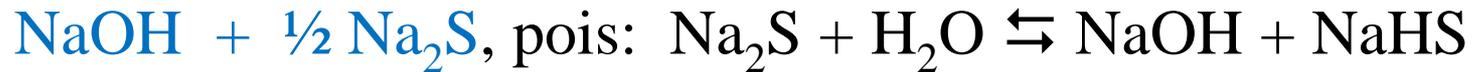
*versus* Processo contendo íons hidrosulfeto (**kraft**)



**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**:

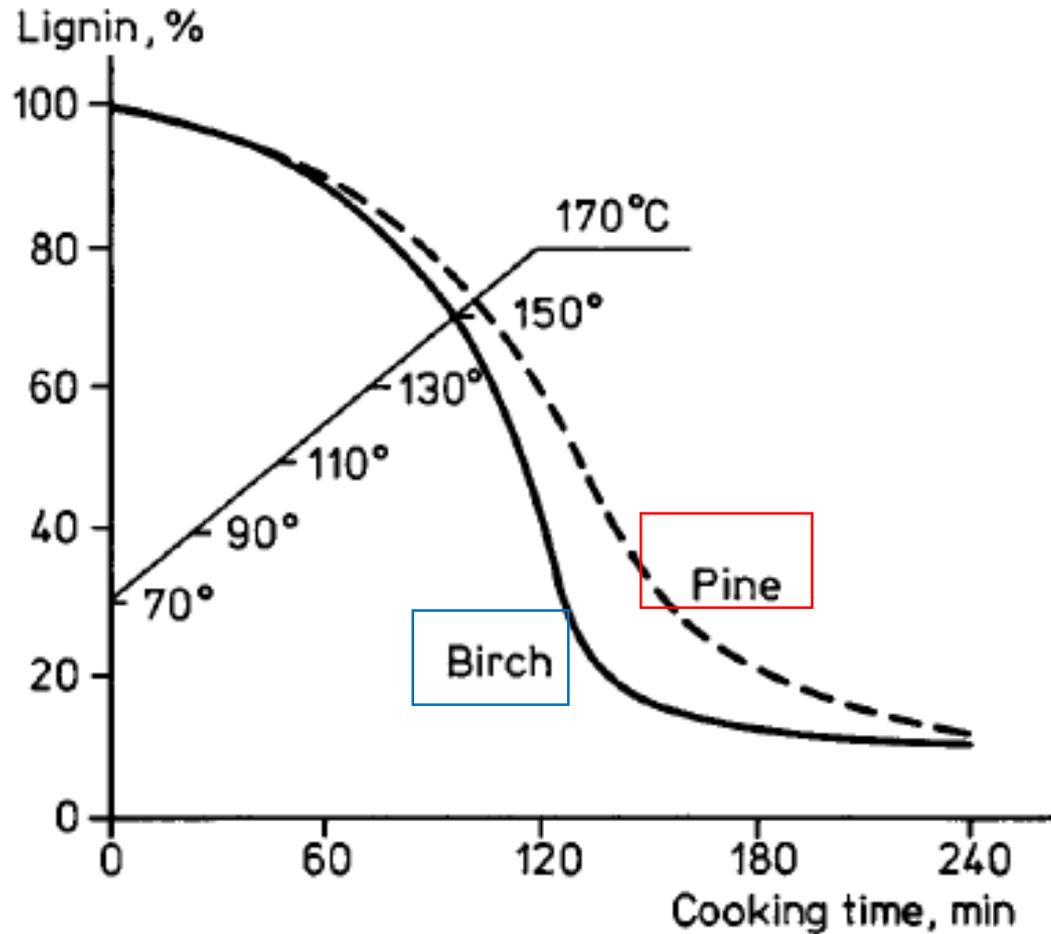


⇒ Outro parâmetro fundamental é a sulfidez:

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

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%**

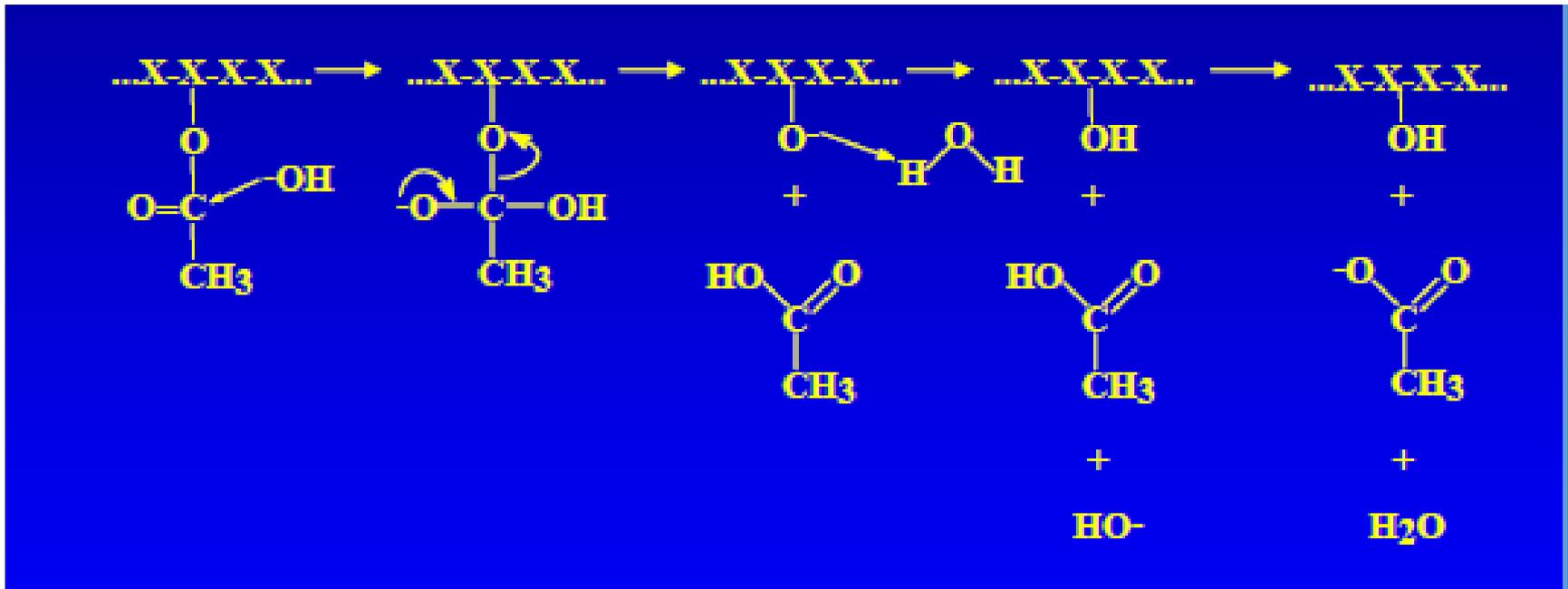
**Porquê? Como explicar?**

**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

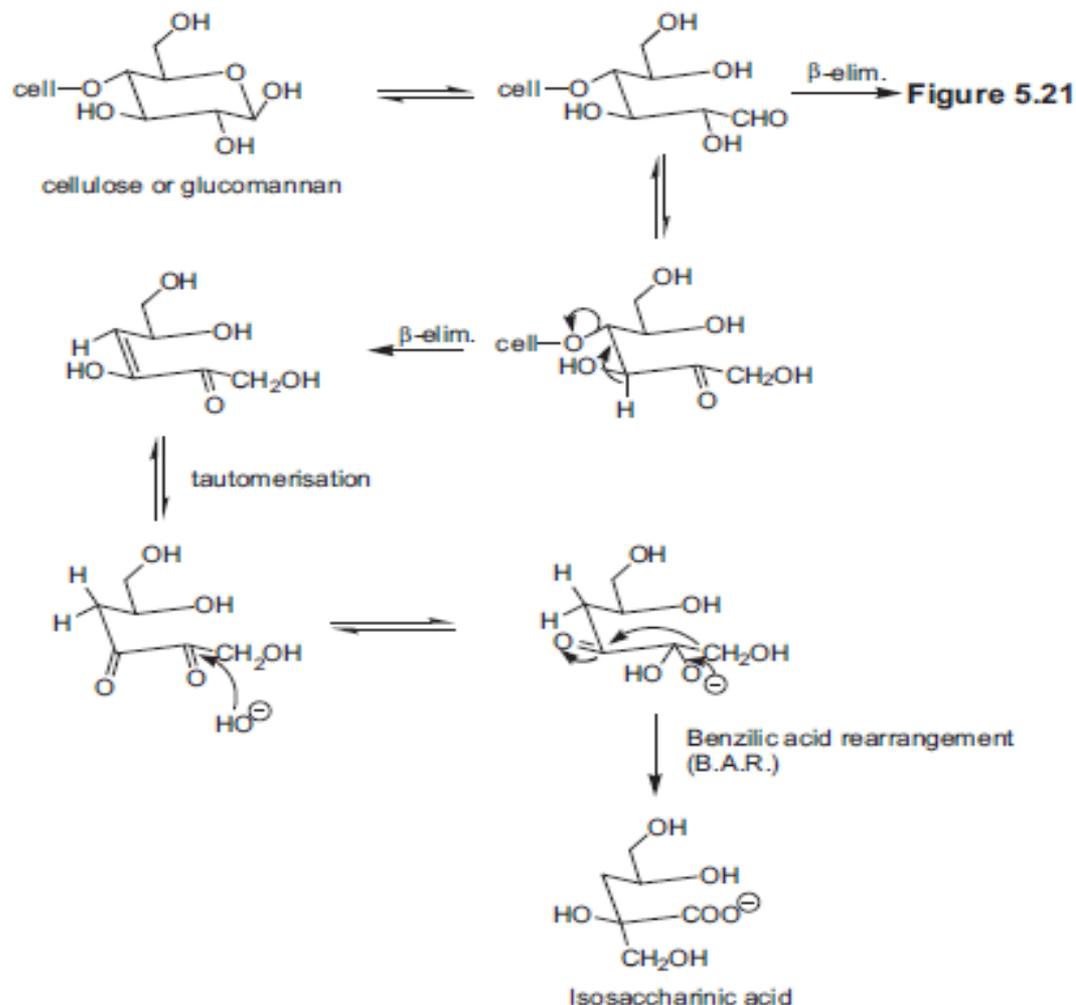


Figure 5.20. Mechanism for the peeling reaction in kraft (and soda) pulping.

>> 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

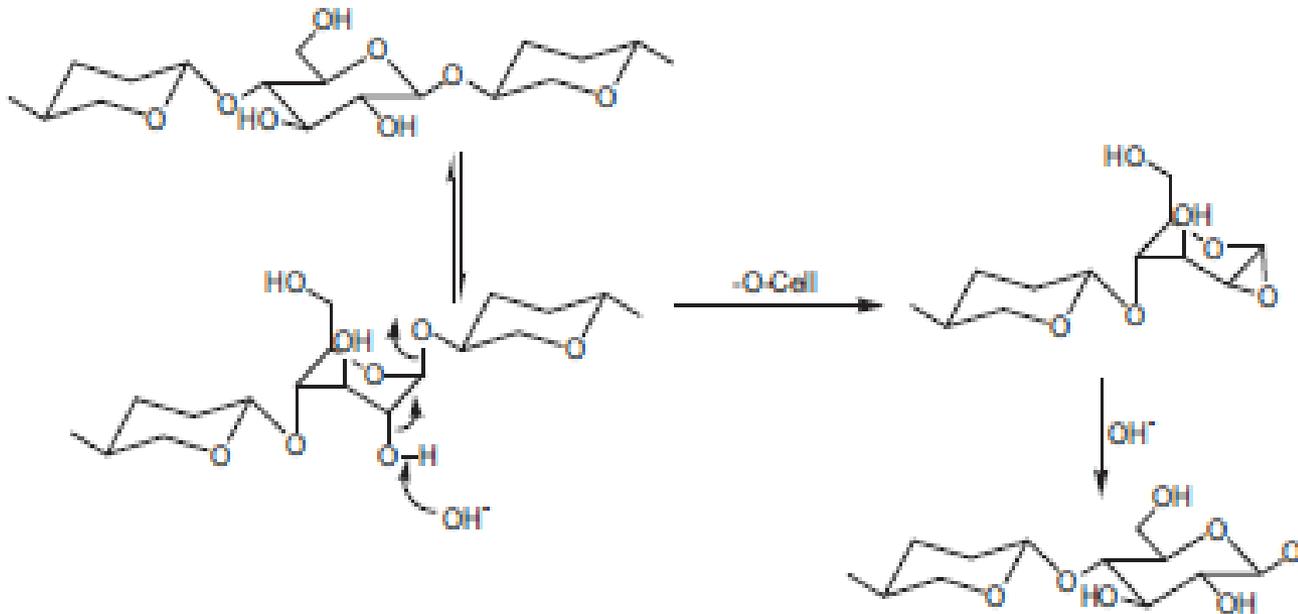
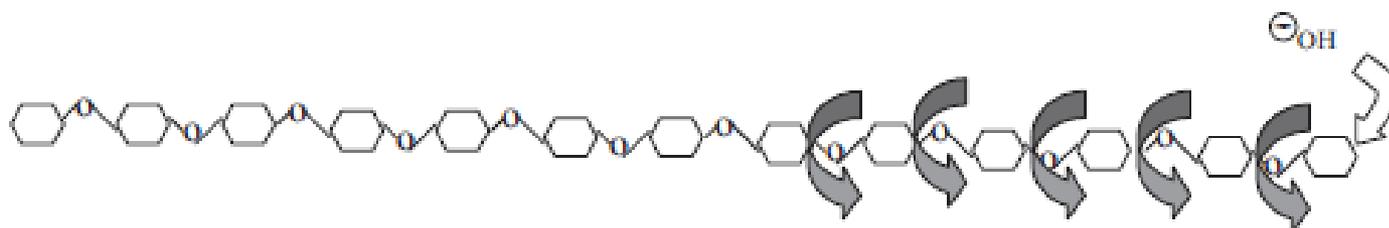
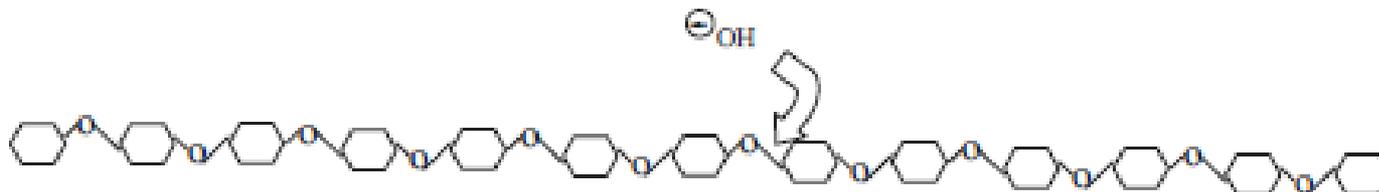


Figure 5.22. Alkaline hydrolysis of a glucosidic linkage via epimerisation and epoxide formation.

## Reação de “peeling”



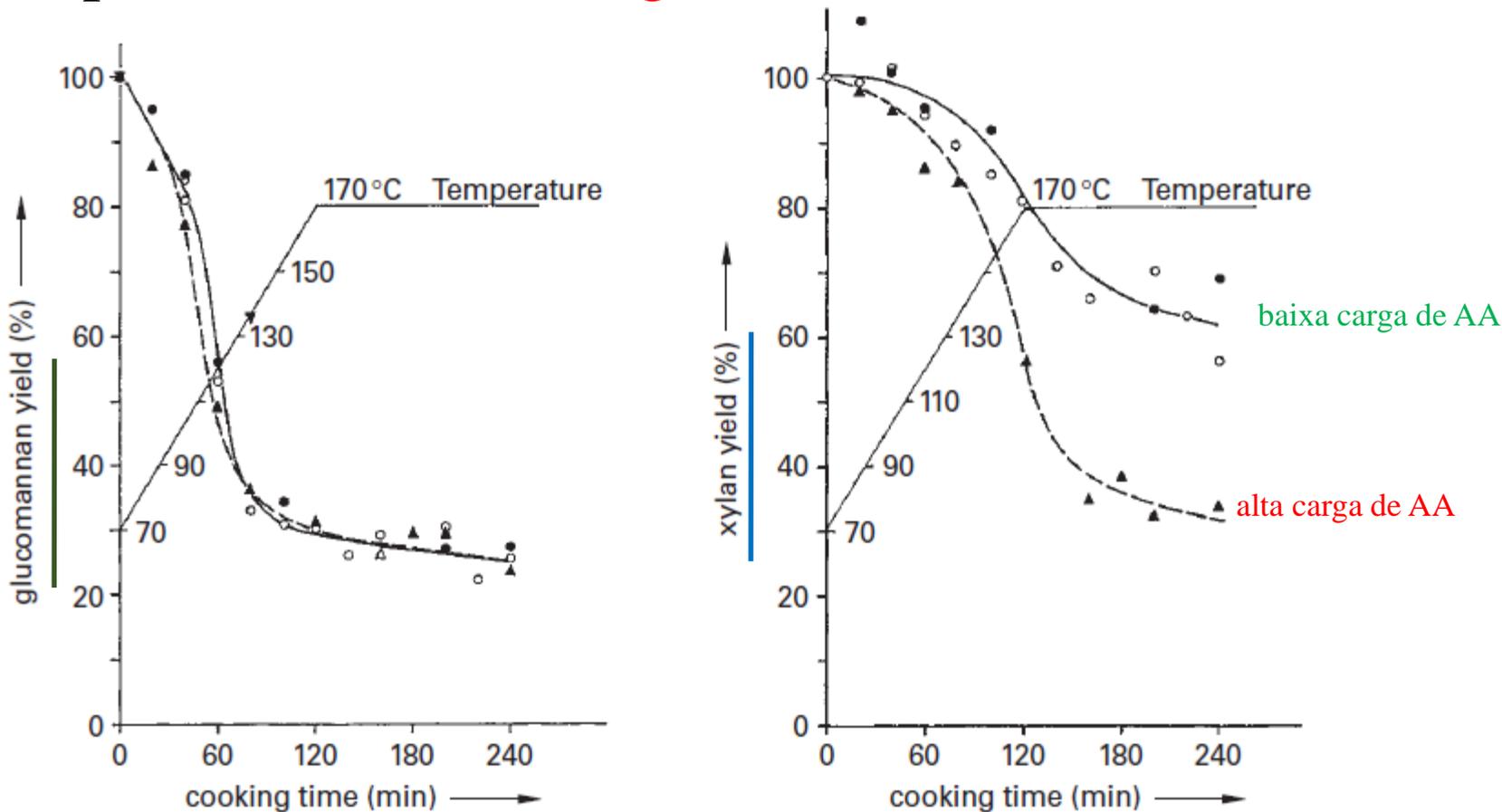
## Hidrólise alcalina



# Dissolução de polissacarídeos em coníferas

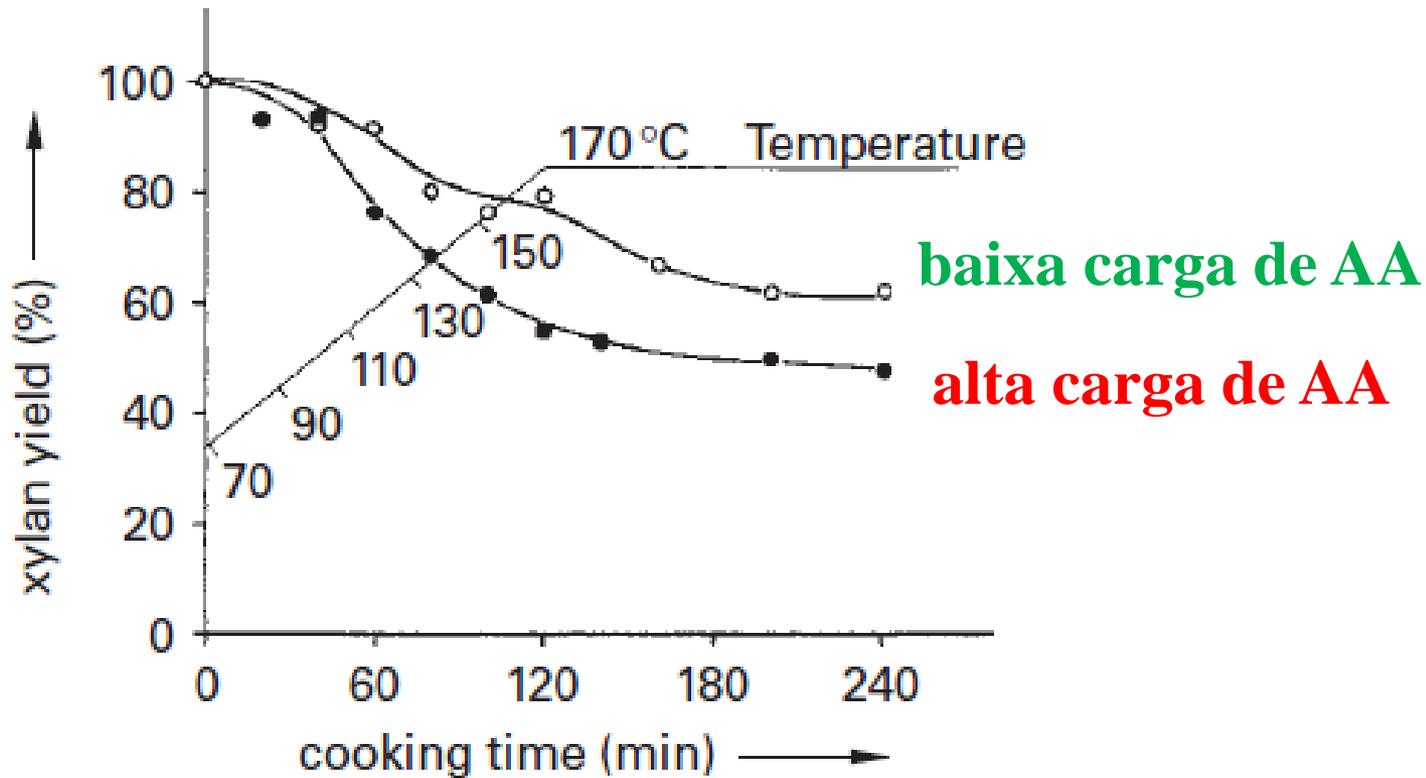
Linha cheia = baixa carga de AA

Linha pontilhada = alta carga de AA

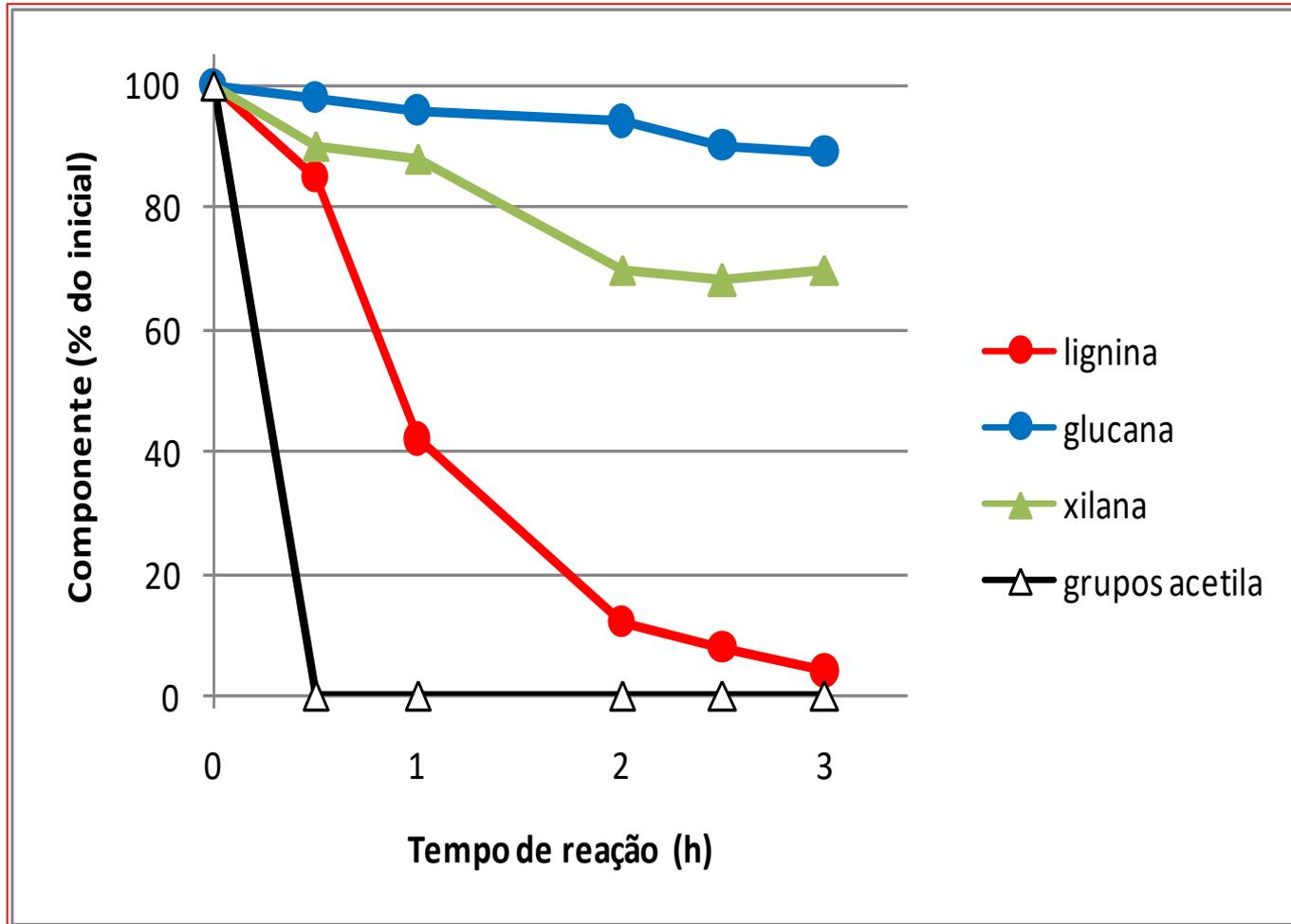


**Figure 5.4a.** Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

# Dissolução de polissacarídeos em folhosas



# Dissolução dos componentes da madeira durante a polpação kraft de folhosas



Dissolução dos principais componentes do Eucalipto 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)

*próxima aula >> Polpação kraft - Controle de processo*