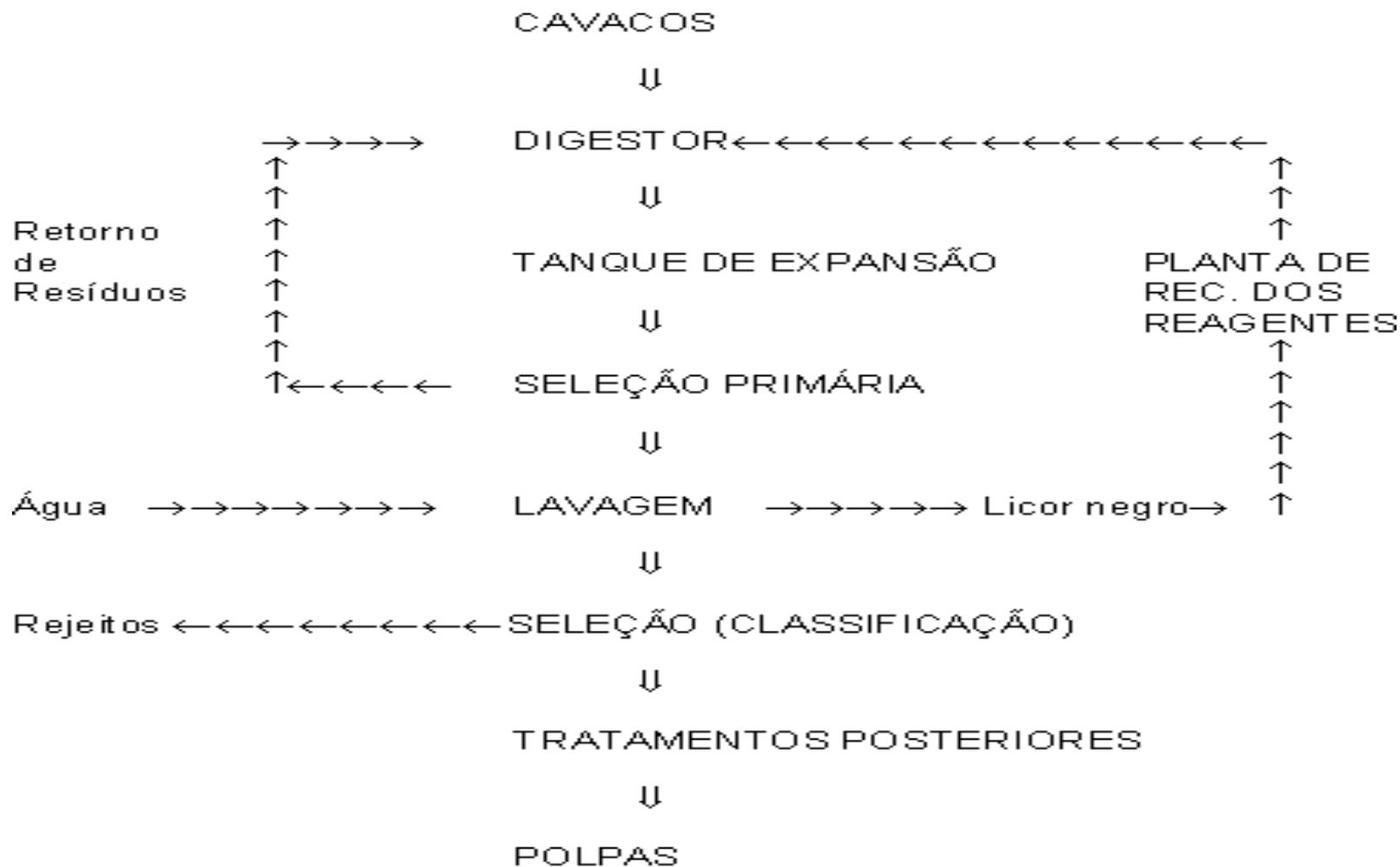


Processo kraft – continuação.....

# Diagrama simplificado do processo kraft



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



<http://www.valmet.com/pulp/cooking-and-fiberline/>

# 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

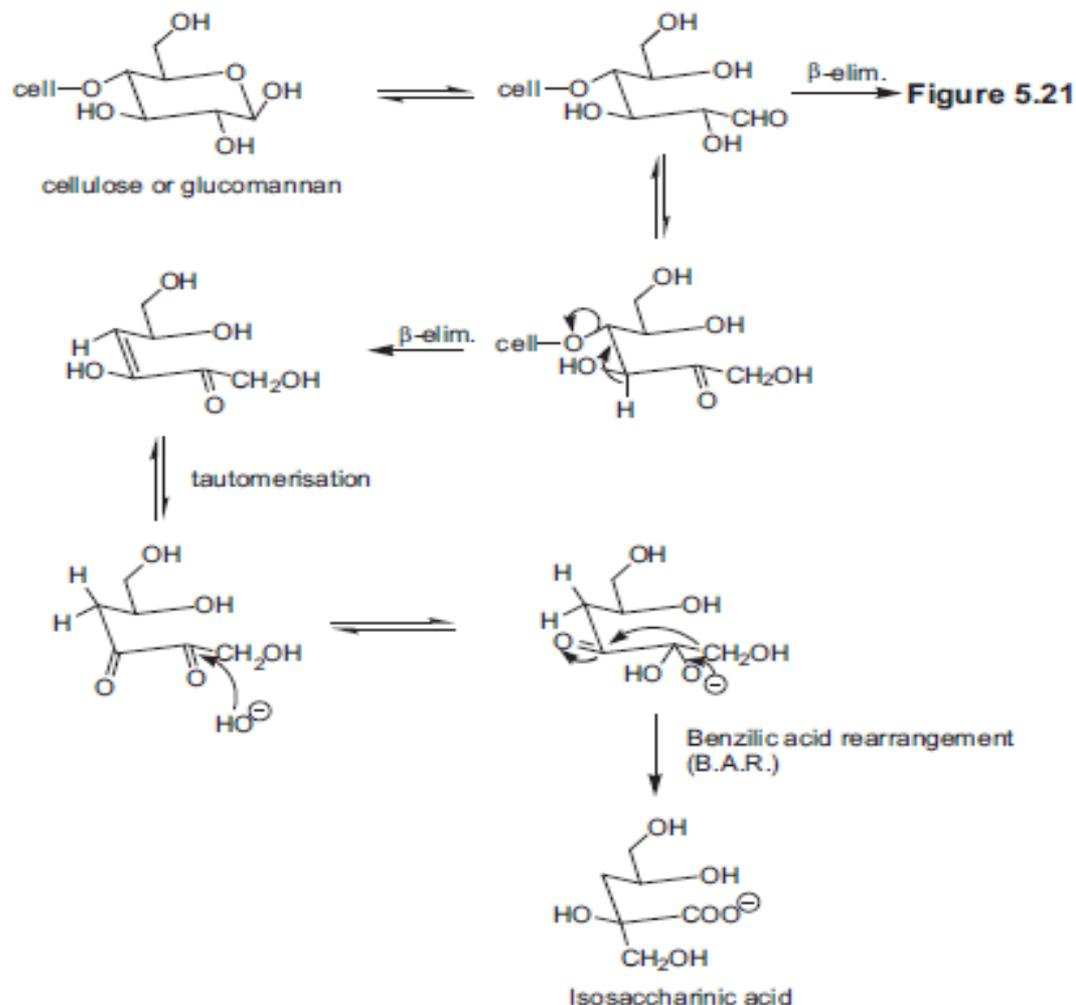


Figure 5.20. Mechanism for the peeling reaction in kraft (and soda) pulping.

>> 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

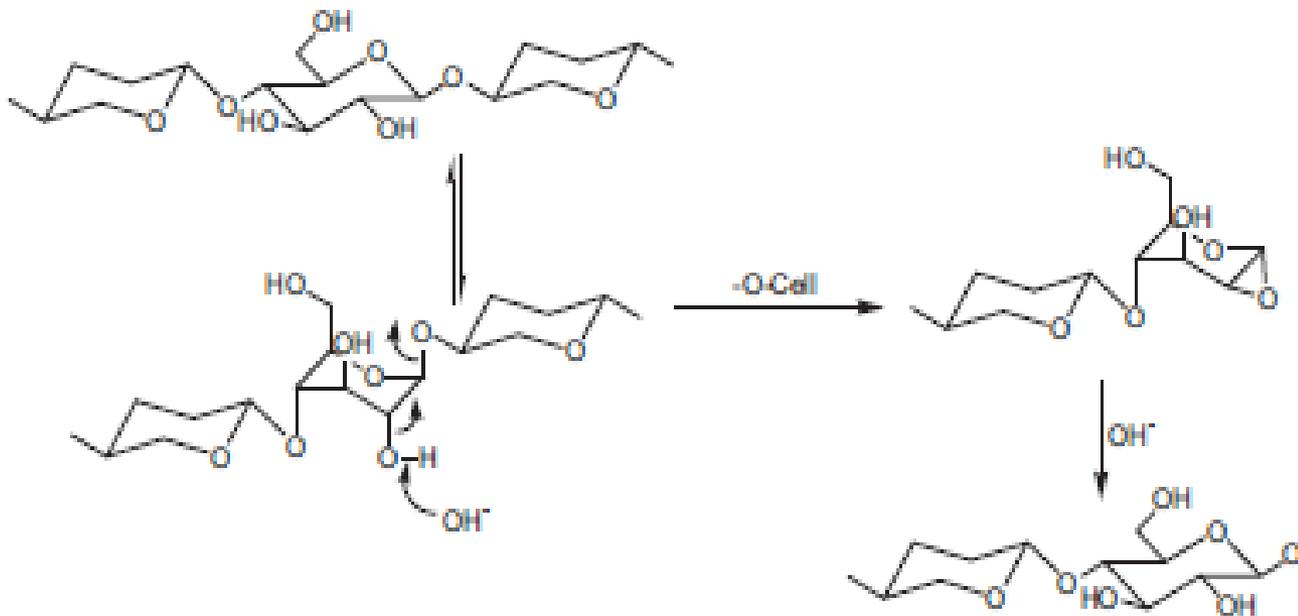
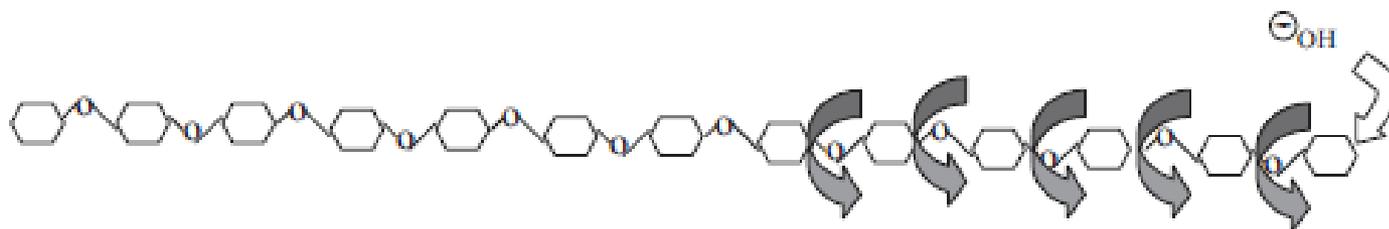
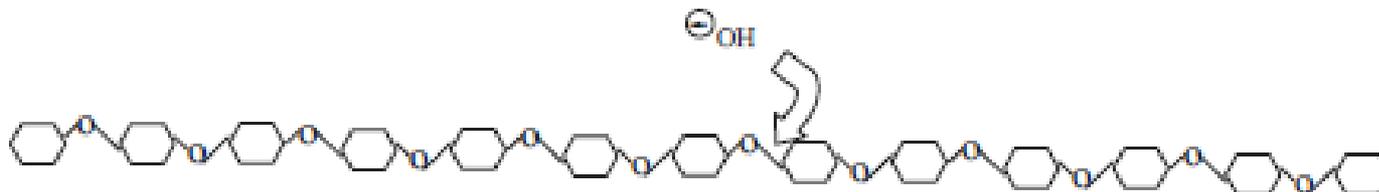


Figure 5.22. Alkaline hydrolysis of a glucosidic linkage via epimerisation and epoxide formation.

## Reação de “peeling”



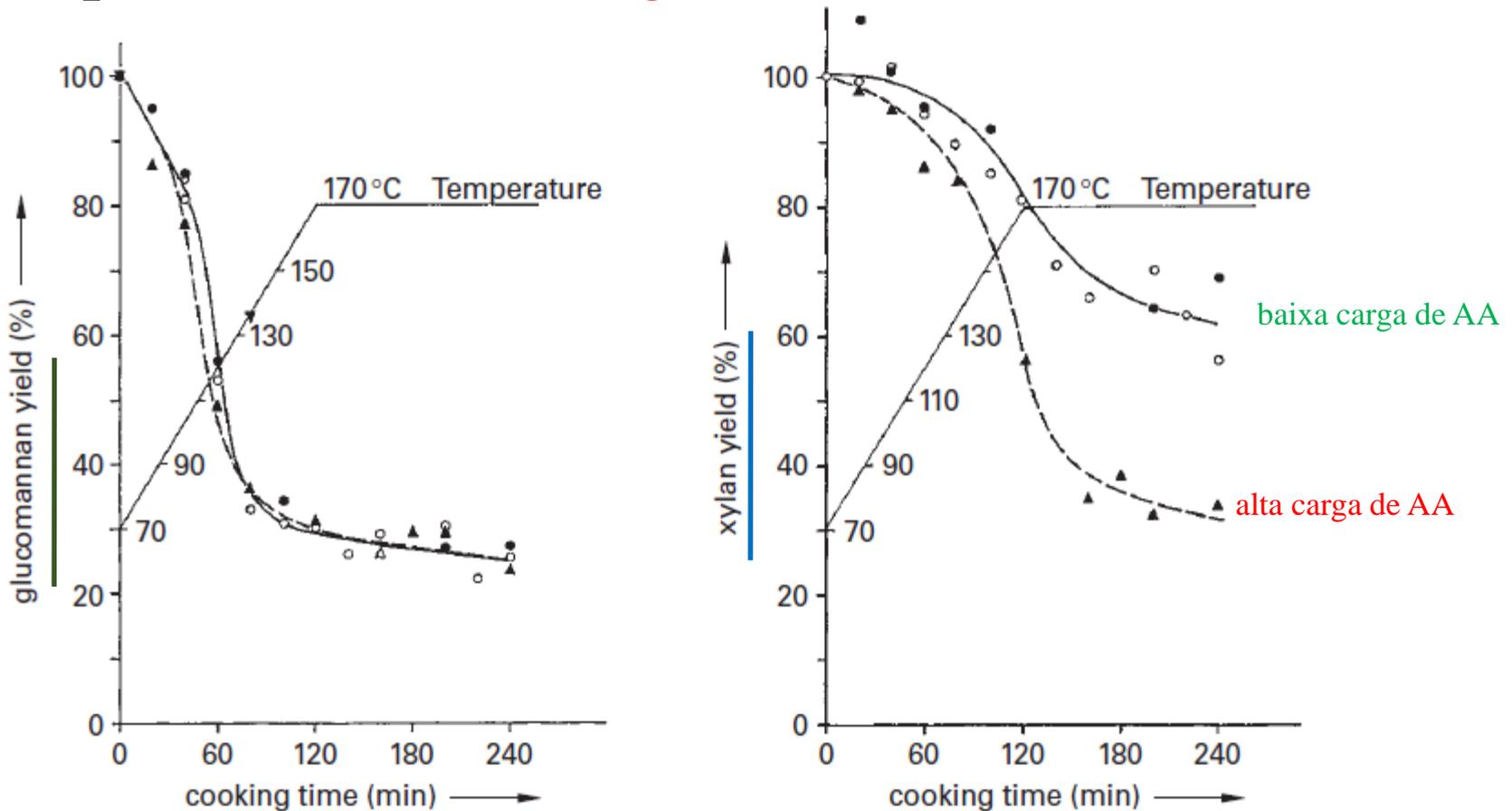
## Hidrólise alcalina



# Dissolução de polissacarídeos em coníferas

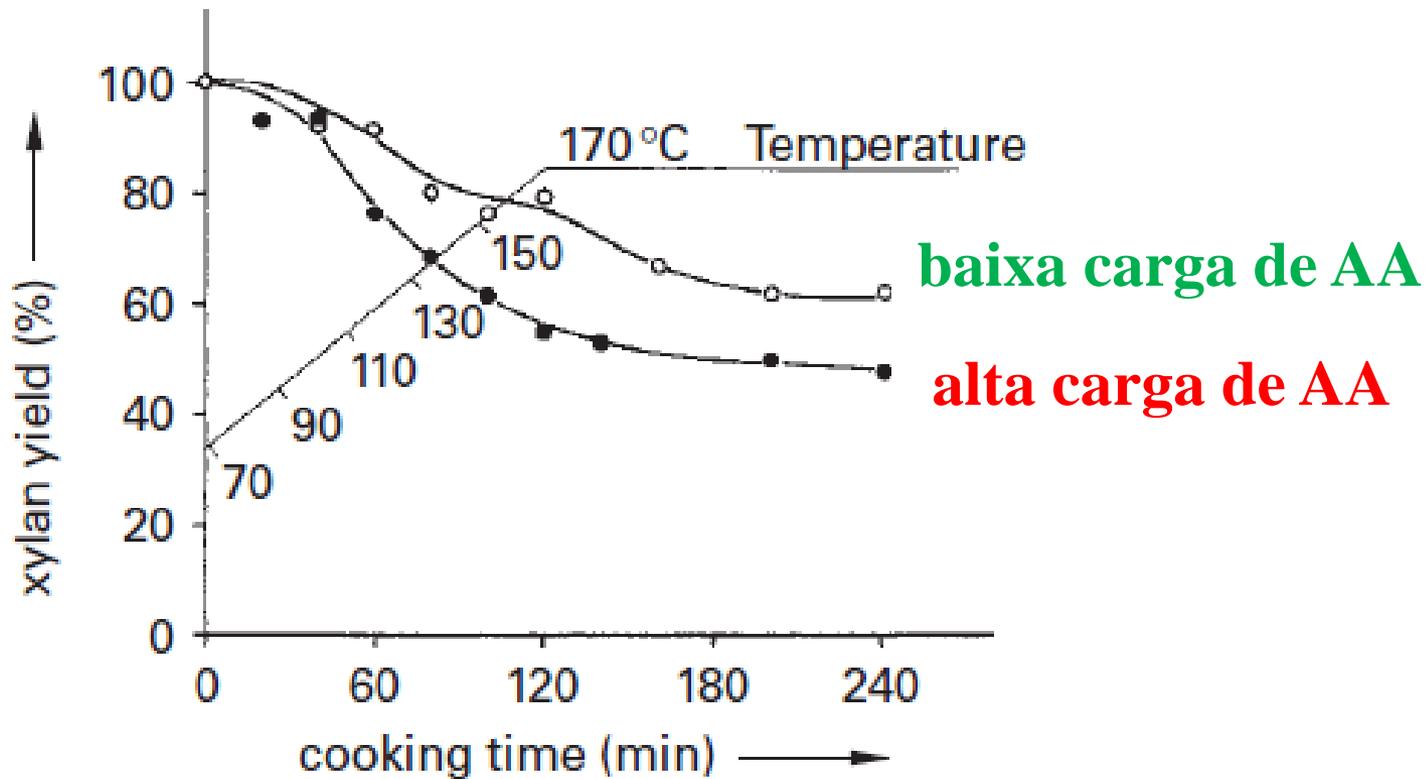
Linha cheia = baixa carga de AA

Linha pontilhada = alta carga de AA

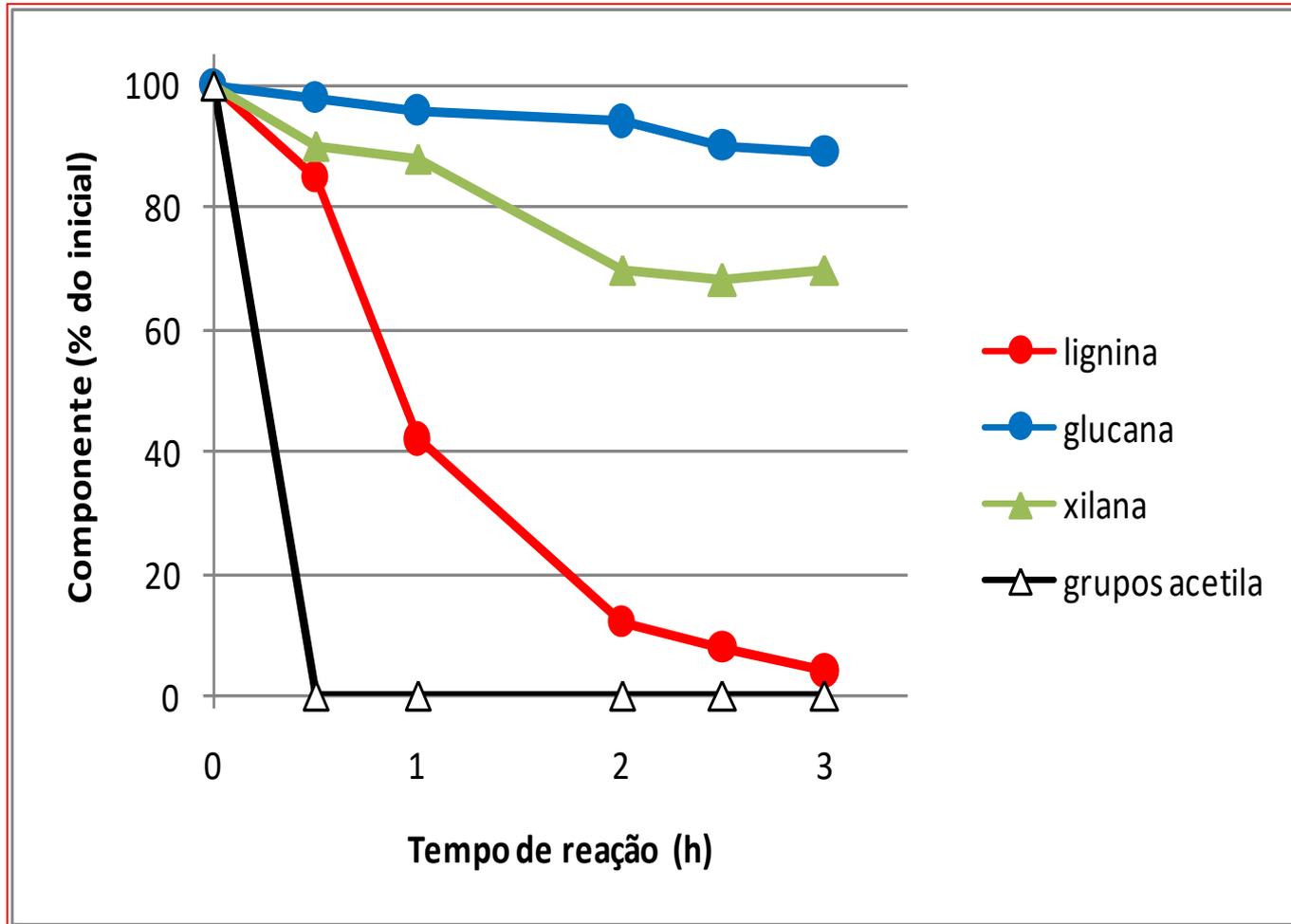


**Figure 5.4a.** Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

# Dissolução de polissacarídeos em folhosas



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



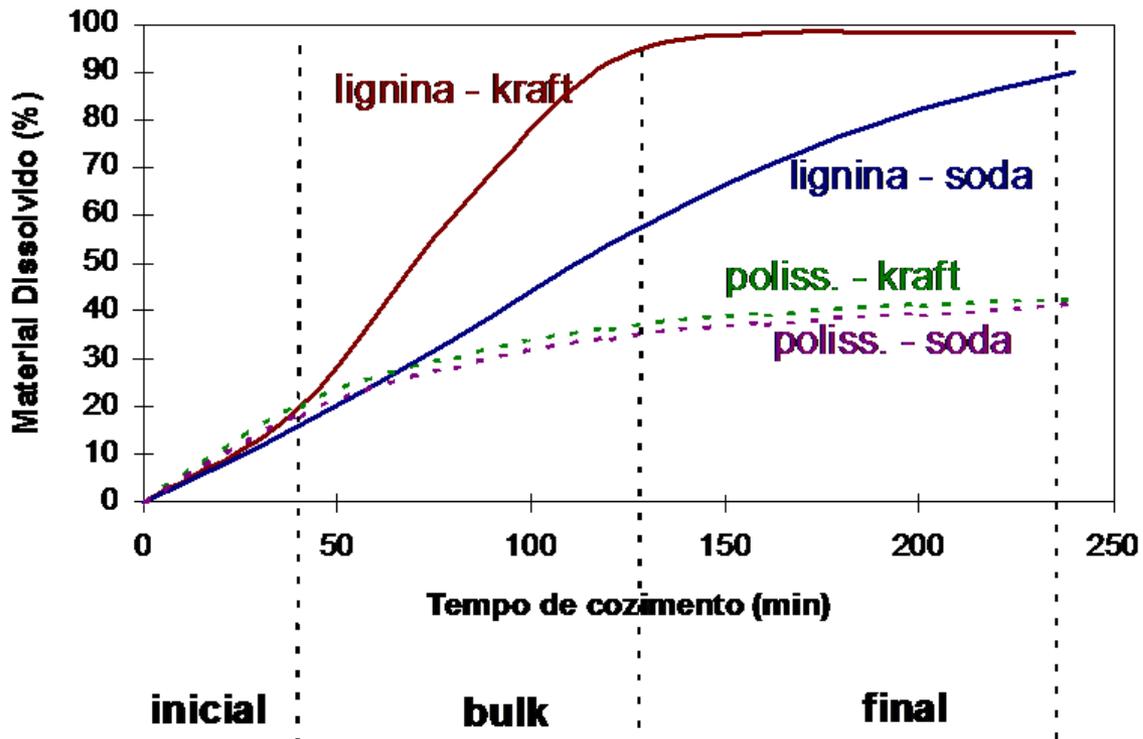
Dissolução dos principais componentes do Eucalipto durante um processo de polpação kraft (Gomide e Almeida, Proc. BSCLWC 2001)

## Rendimento de cada componente após o cozimento kraft

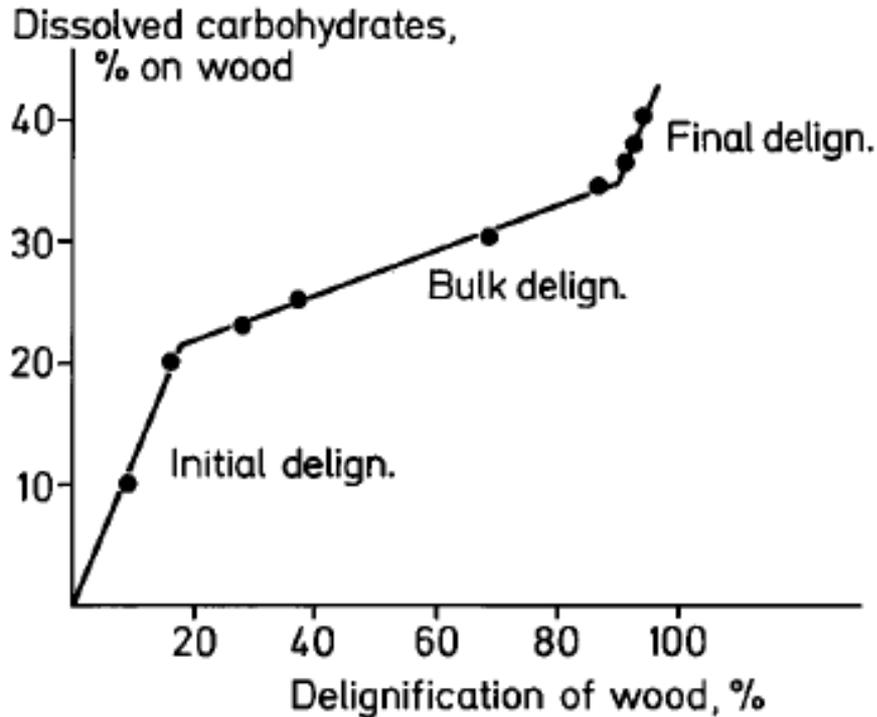
**Table 5.1.** Typical yield values (% on wood) for the individual wood components after kraft cooks of pine and birch respectively. Values for wood within brackets.

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)

# 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  $\text{KMnO}_4$  em meio ácido, sob condições pré-definidas (25 °C/10 min)

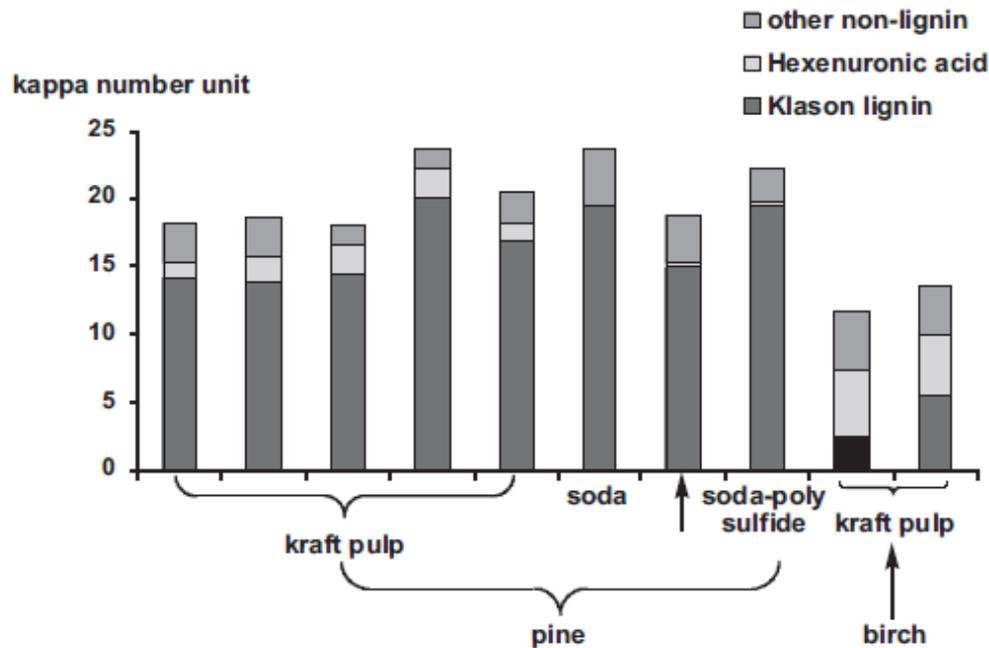


Figure 5.32. Contribution to the kappa number in various unbleached pulps from lignin (Klason lignin), hexenuronic acid and „non-lignin“ structures.

# Formação de ácido hexenurônico

(problemas para o branqueamento em madeiras de folhosas)

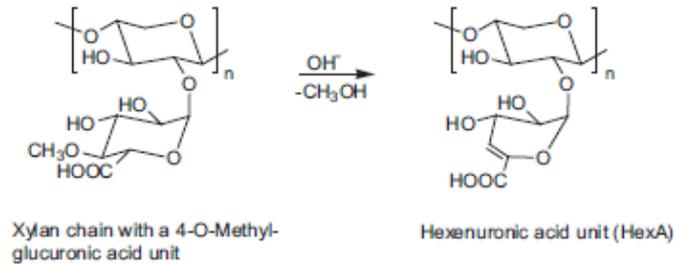


Figure 5.23. The elimination of methanol from 4-O-methylglucuronic acid groups in xylan during kraft (and soda) pulping.

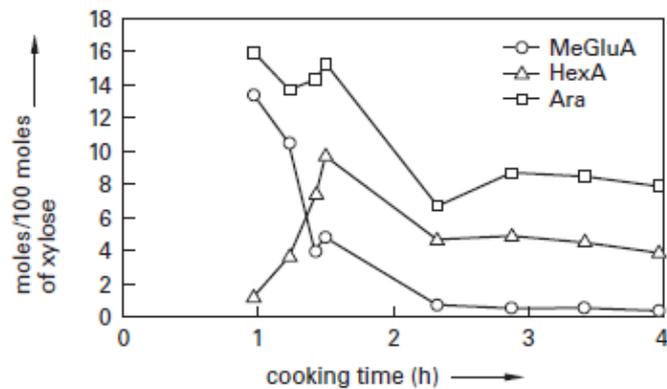
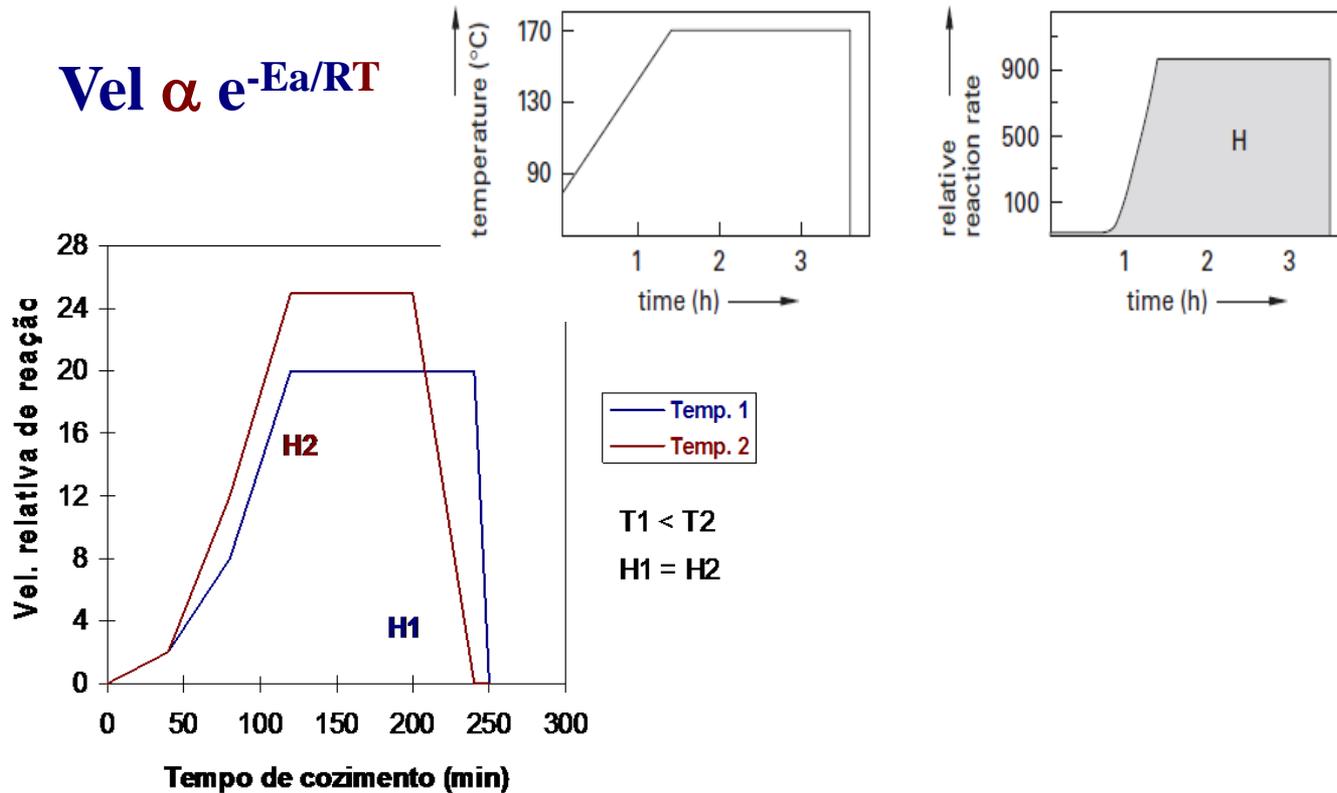


Figure 5.24. Presence of 4-O-methylglucuronic acid (MeGluA), hexenuronic acid (HexA) and arabinose (Ara) during the course of a kraft cook of pine. (Buchert et al 1995).

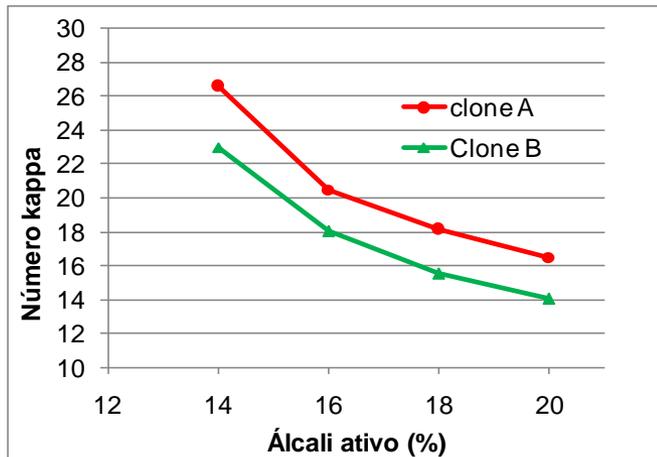
## 2. Controle de processo – fator H

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



### 3. Controle de processo – Carga de AA e sulfidez

⇒ A mistura NaOH e Na<sub>2</sub>S 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



$$AA = NaOH + Na_2S$$

$$Sulfidez = 100 \times Na_2S / (NaOH + Na_2S)$$

AA (entre 14-23%)

e sulfidez (20-30%) típicos

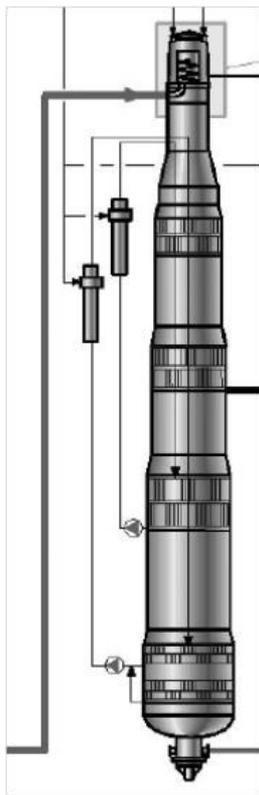
(expressos como g de NaOH/100 g de madeira em base seca)

⇒ 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.

## Aplicando conhecimentos - exercício 2

A figura a seguir ilustra um reator contínuo de polpação kraft e condições de temperatura e carga de reagentes inorgânicos encontradas ao longo do cozimento. A Figura mostra ainda as concentrações de lignina dissolvida na água (licor) contida no interior do reator. Note que há alterações tanto das variáveis de processo como nas características do licor contido no reator. Com base nestas informações responda:

- Porque o padrão de variáveis de processo é alterado ao longo do cozimento? Quais vantagens decorrem destes ajustes de variáveis?
- Comente porque a concentração de álcali ativo decresce ao longo do processo.
- Comente porque, mesmo havendo remoção progressiva de lignina ao longo do processo, a concentração de lignina no licor diminuiu no terço final do reator?
- Monte um gráfico que ilustre o rendimento de polpa versus a remoção de lignina previstos nas três etapas indicadas.

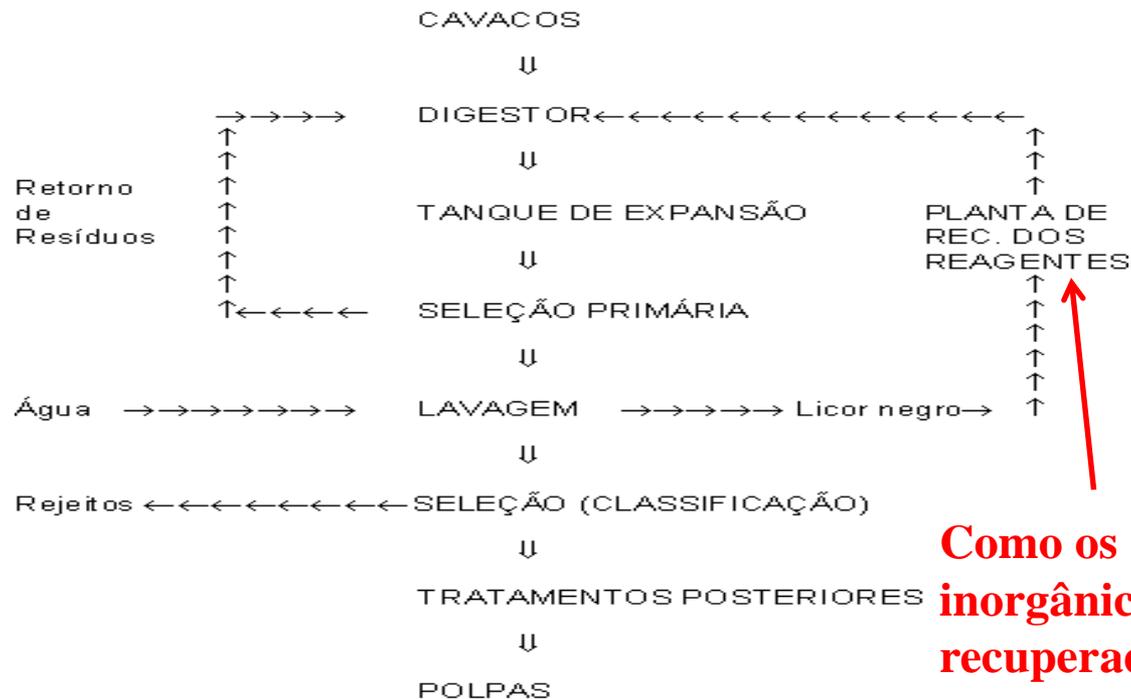


Temperatura (°C)	Conc. de álcali ativo (%)	Sulfidez (%)	Conc. de lignina no licor (g/L)
130-140	19	17	15
155-165	16	25	62
130	14	23	41

# Regeneração no processo kraft *próxima aula*

## - recuperação de inorgânicos e produção de energia

Ref. básica para estudo: **Capítulos 12 e 13: Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G. *Pulping Chemistry and Technology* (Volume 2). Berlin, Walter de Gruyter, 2009**



**Como os inorgânicos são recuperados?**