

POLPAÇÃO ALCALINA

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

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

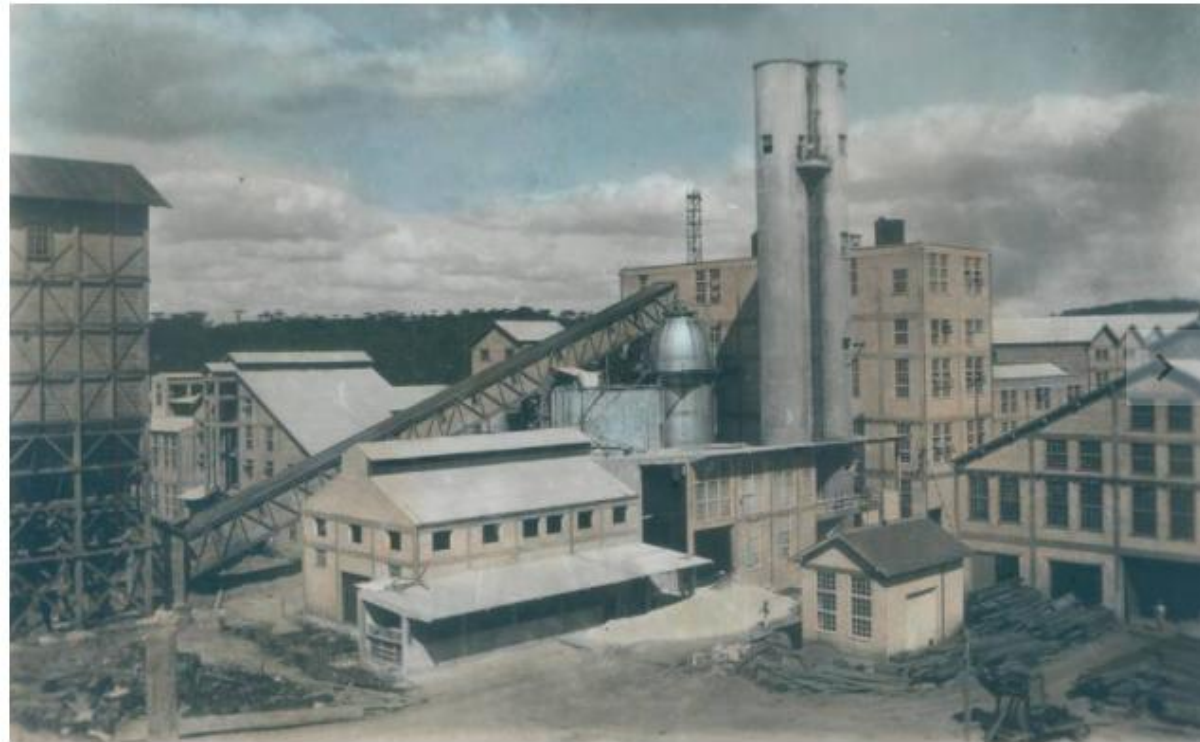
⇒ Nos dois processos, o agente principal é o hidróxido de sódio, porém no kraft é adicionado Na_2S como outro agente deslignificante

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)

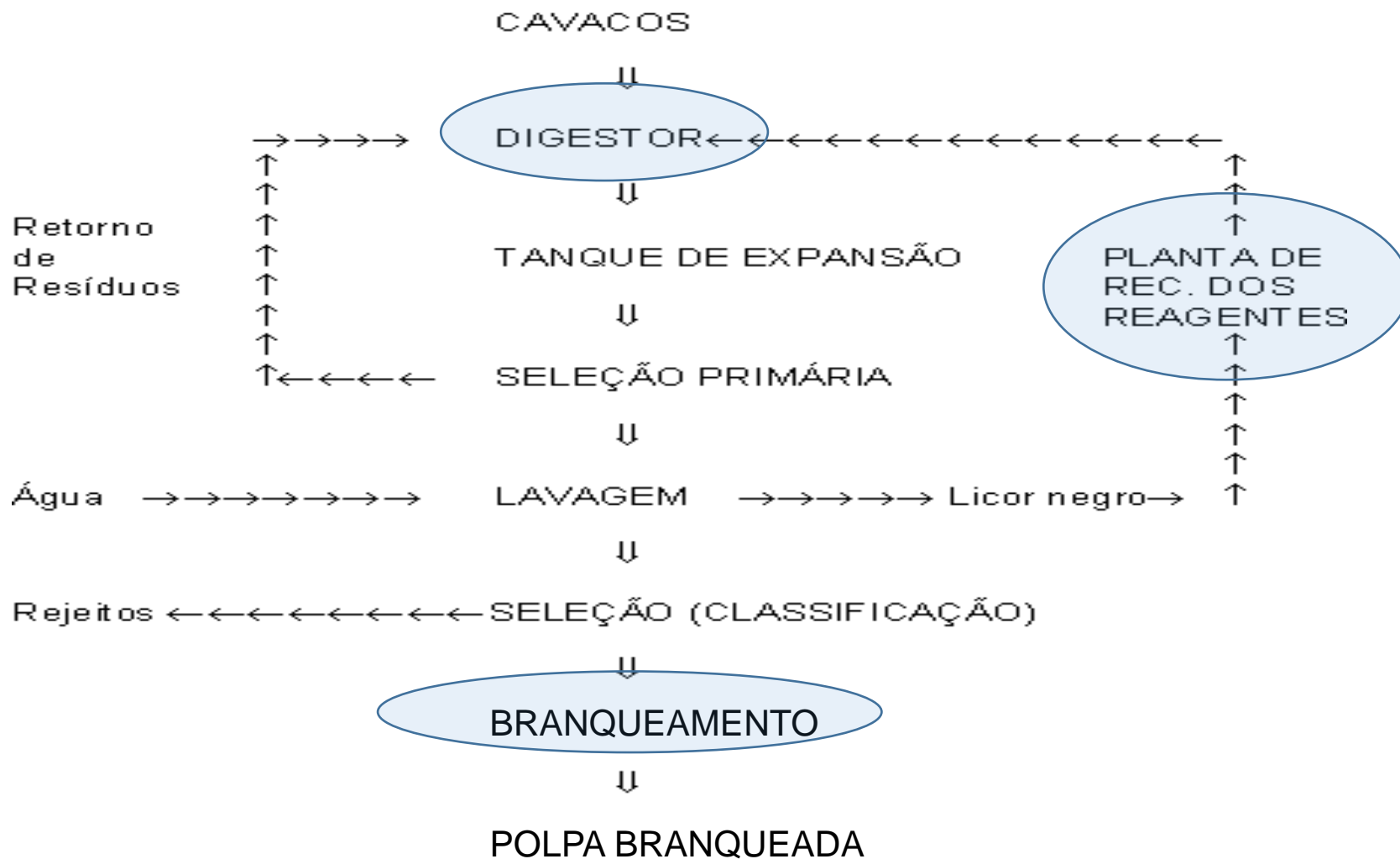
Country	Production (10 ⁶ t)	% of production
USA	50.9	27.4%
Brazil	21.0	11.3%
Canada	15.4	8.3%
China	14.9	8.0%
Sweden	12.0	6.5%
Finland	10.5	5.7%
Russia	8.8	4.7%
Indonesia	8.4	4.5%
Japan	7.2	3.9%
Chile	5.2	2.8%



Unidade de Monte Alegre na década de 1940 Divulgação/Klabin



Diagrama simplificado do processo kraft



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

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

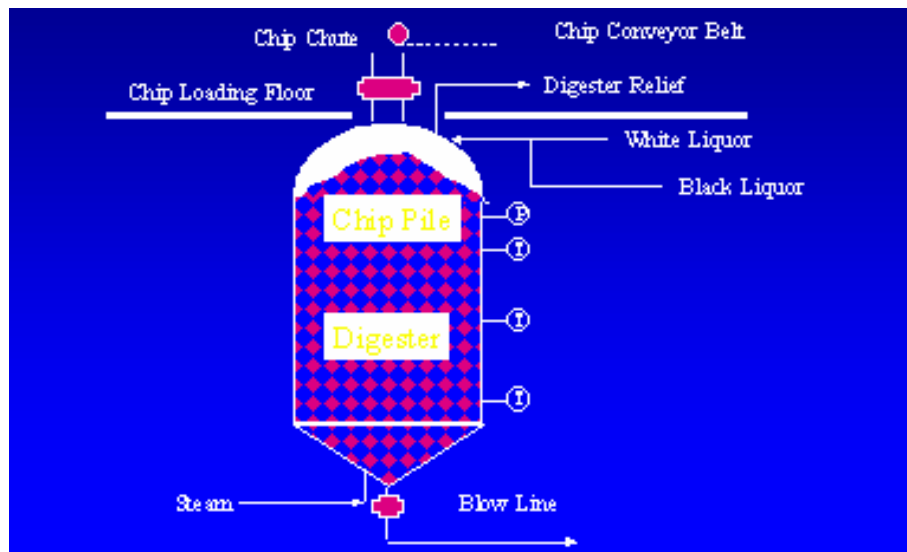
VÁRIOS TIPOS DE DIGESTORES SÃO USADOS

A) Fluxo descendente (down-flow)

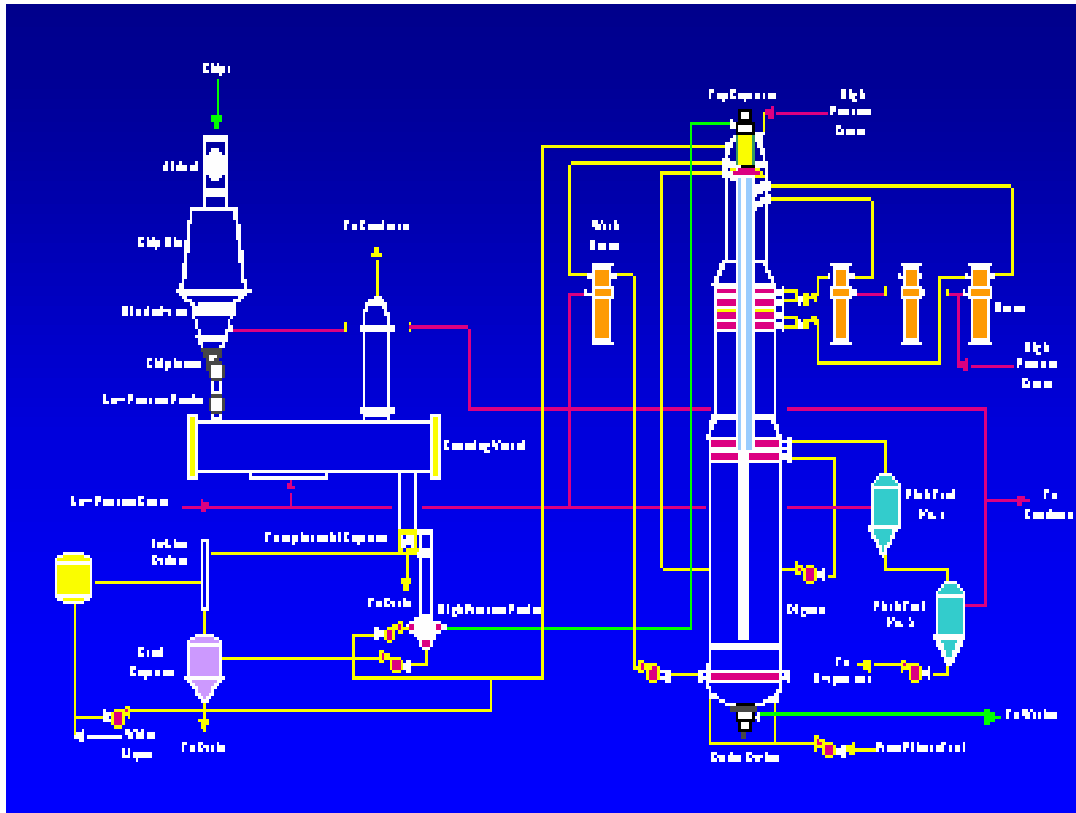
B) Digestor com lavagem interna da polpa

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

Reações químicas no interior do digestor

Composição típica do licor de polpação kraft

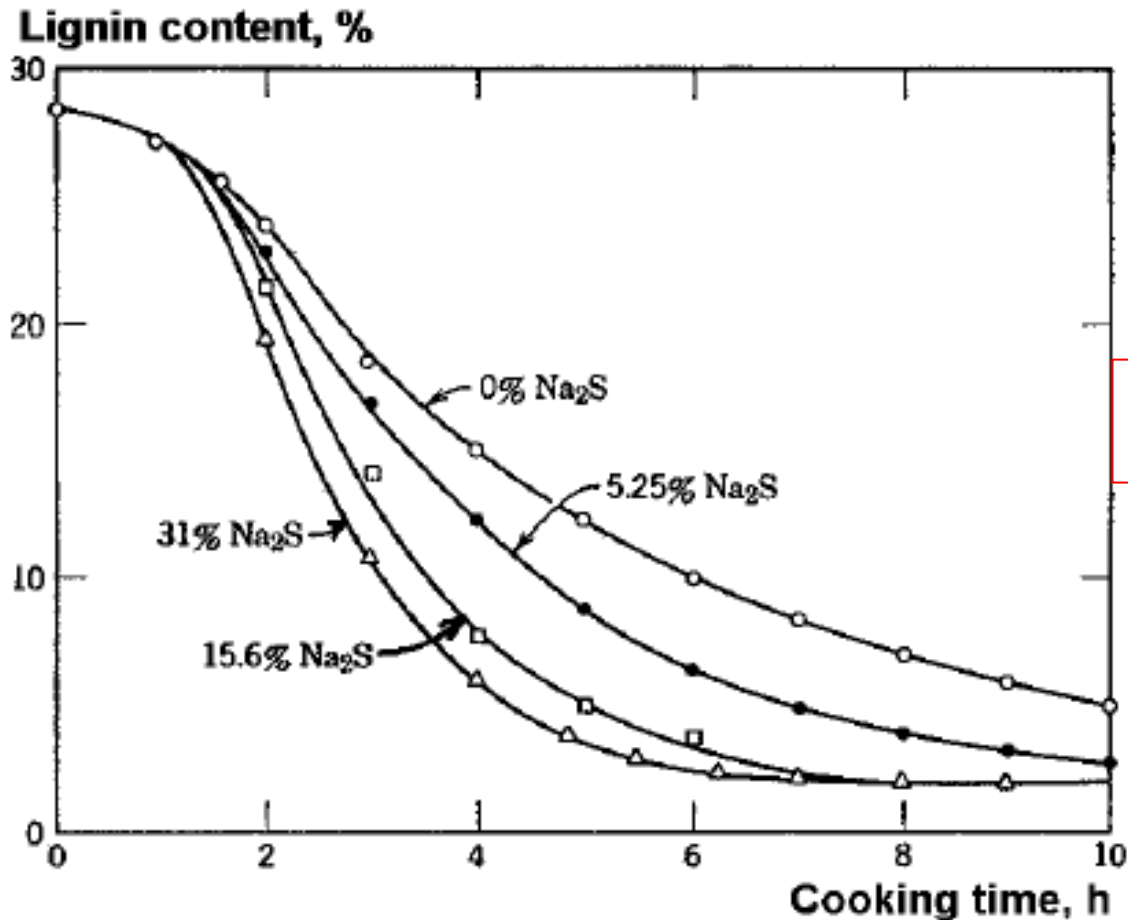
Table 6.1. Composition of white liquor from recovery plant, measured at room temperature. It is diluted when charged to digester. The values given below for OH^- and HS^- are not the normal concentrations charged.

Compounds in white liquor	[mole/l]
Hydroxide ions OH^-	2.5
Hydrogen sulphide ions HS^-	0.5
Sulphate ions SO_4^{2-}	0.04
Carbonate ions CO_3^{2-}	0.3
Sulphite ions 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**)

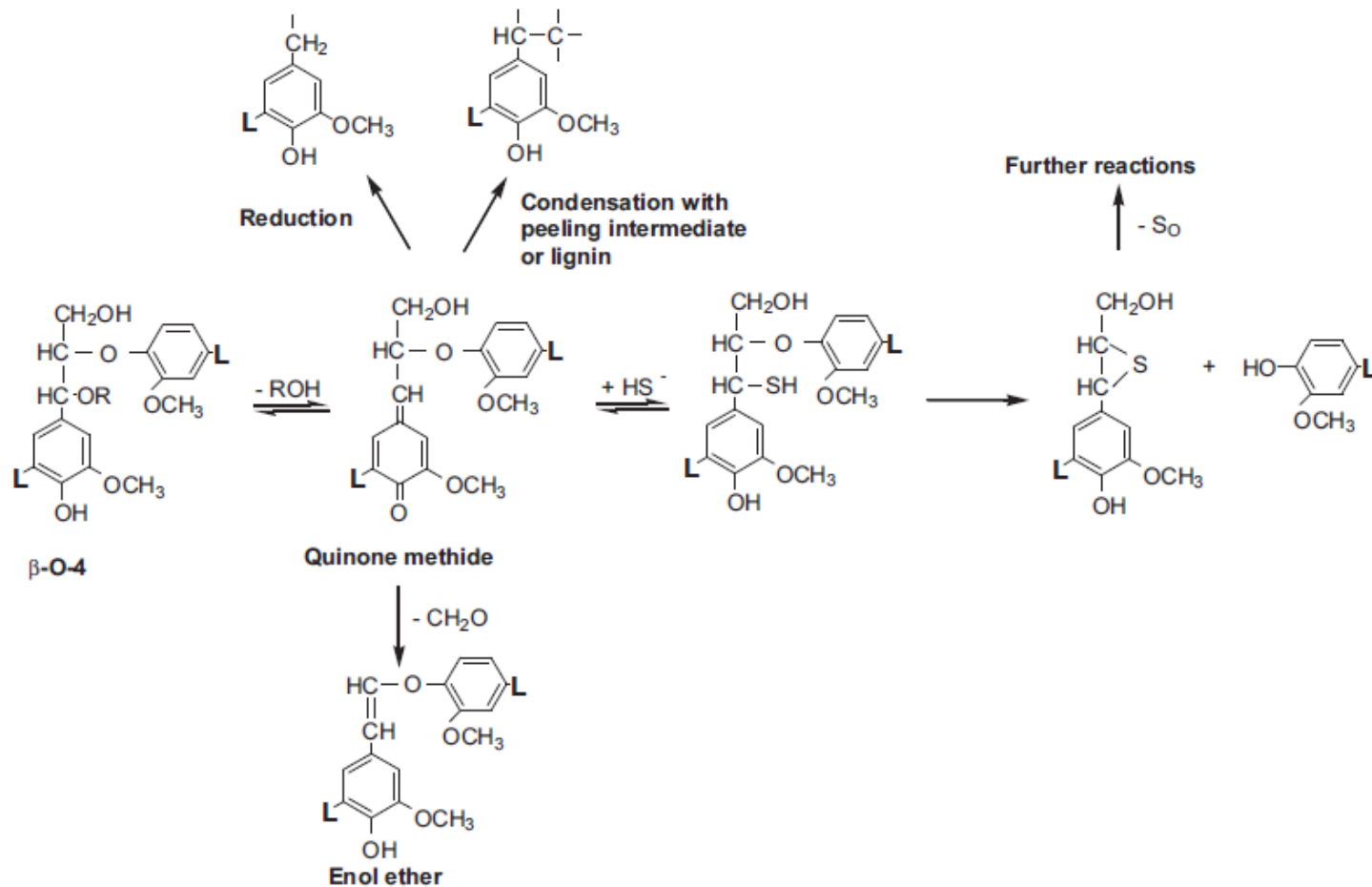
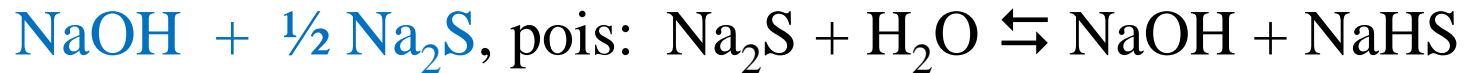


Figure 5.8. Reaction scheme for the cleavage of phenolic β -O-4 structures in lignin during kraft pulping conditions. Competing reactions are also indicated in the figure. L denotes a lignin residue.

⇒ 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**:

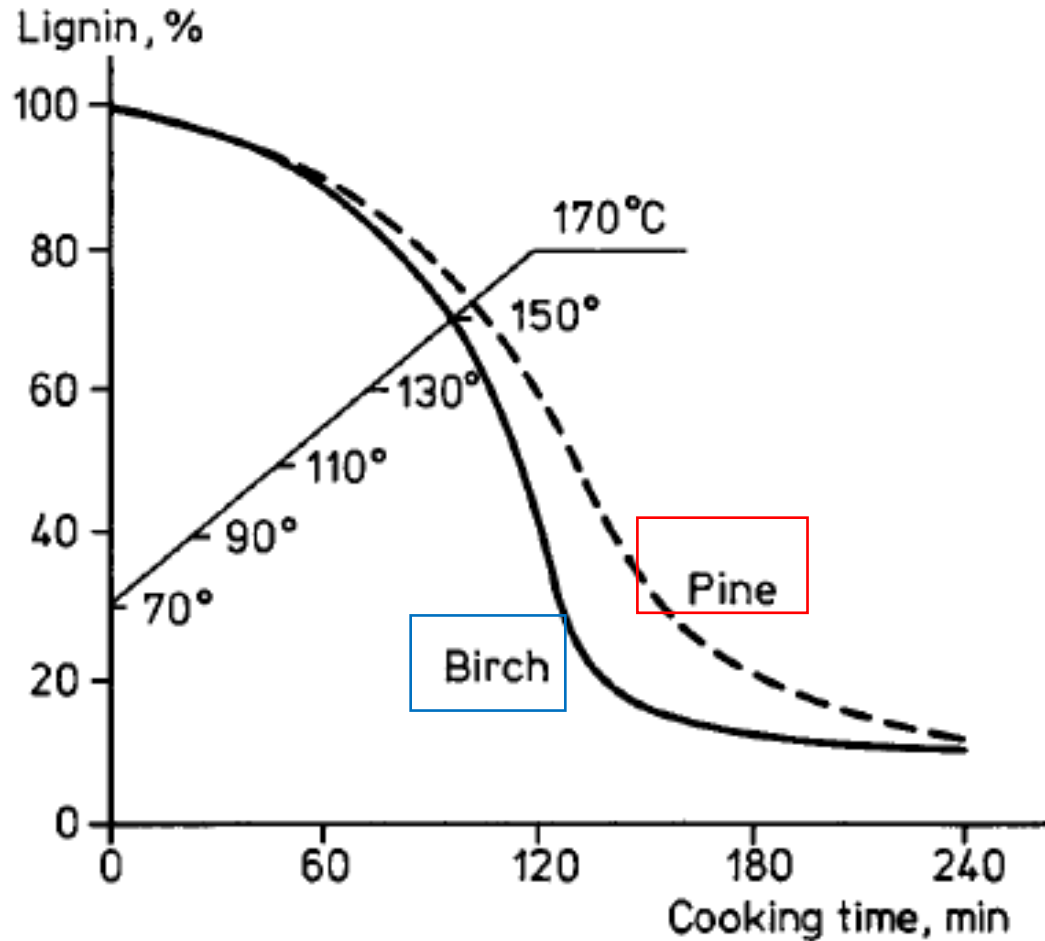


⇒ Outro parâmetro fundamental é a sulfidez:

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

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**)

Deslignificação diferenciada entre madeiras de **coníferas** e **folhosas**



Rendimento na polpação kraft >> 45-55%

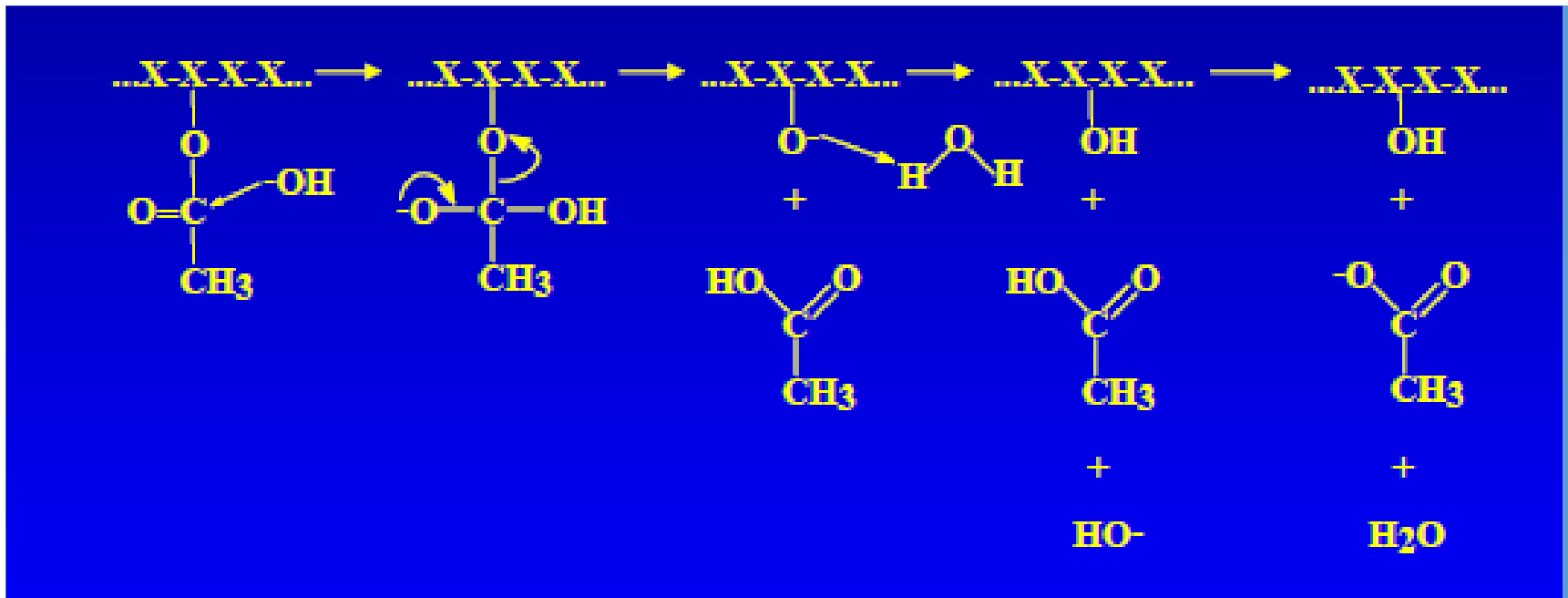
Porquê? Como explicar?

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

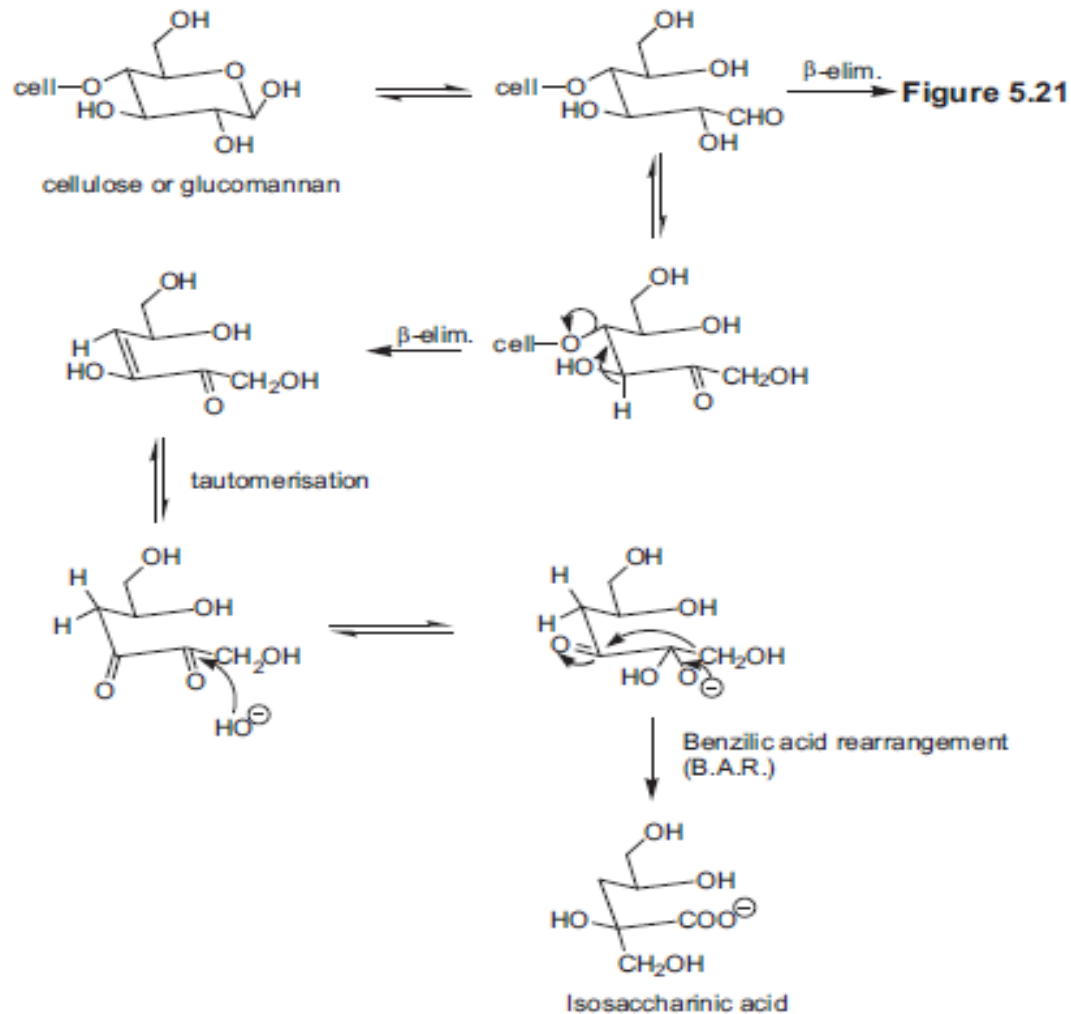


Figure 5.20. Mechanism for the peeling reaction in kraft (and soda) pulping.

>> 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

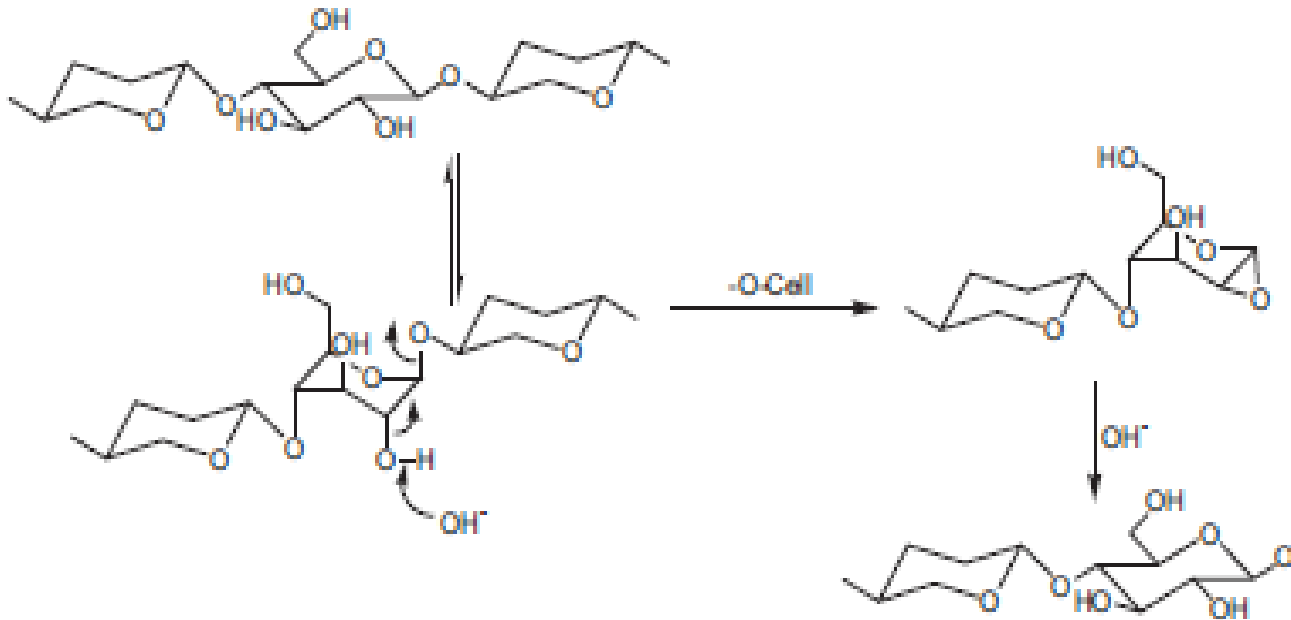
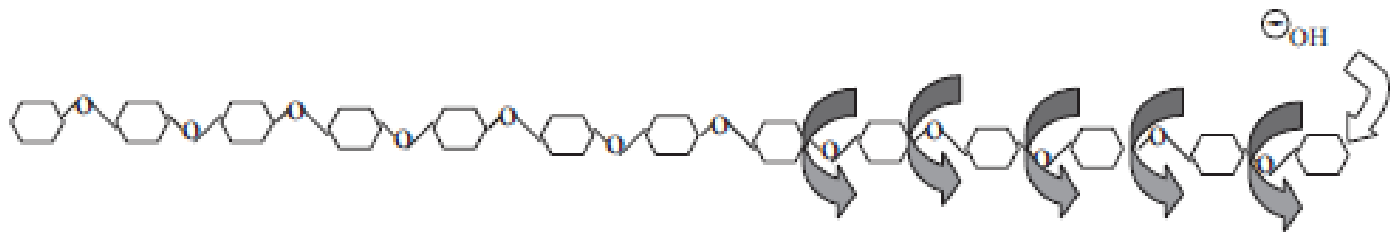
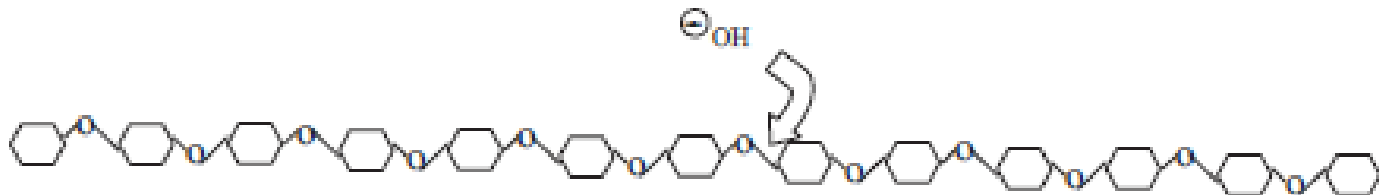


Figure 5.22. Alkaline hydrolysis of a glucosidic linkage via epimerisation and epoxide formation.

Reação de “peeling”



Hidrólise alcalina



Dissolução de polissacarídeos em coníferas

Linha cheia = baixa carga de AA

Linha pontilhada = alta carga de AA

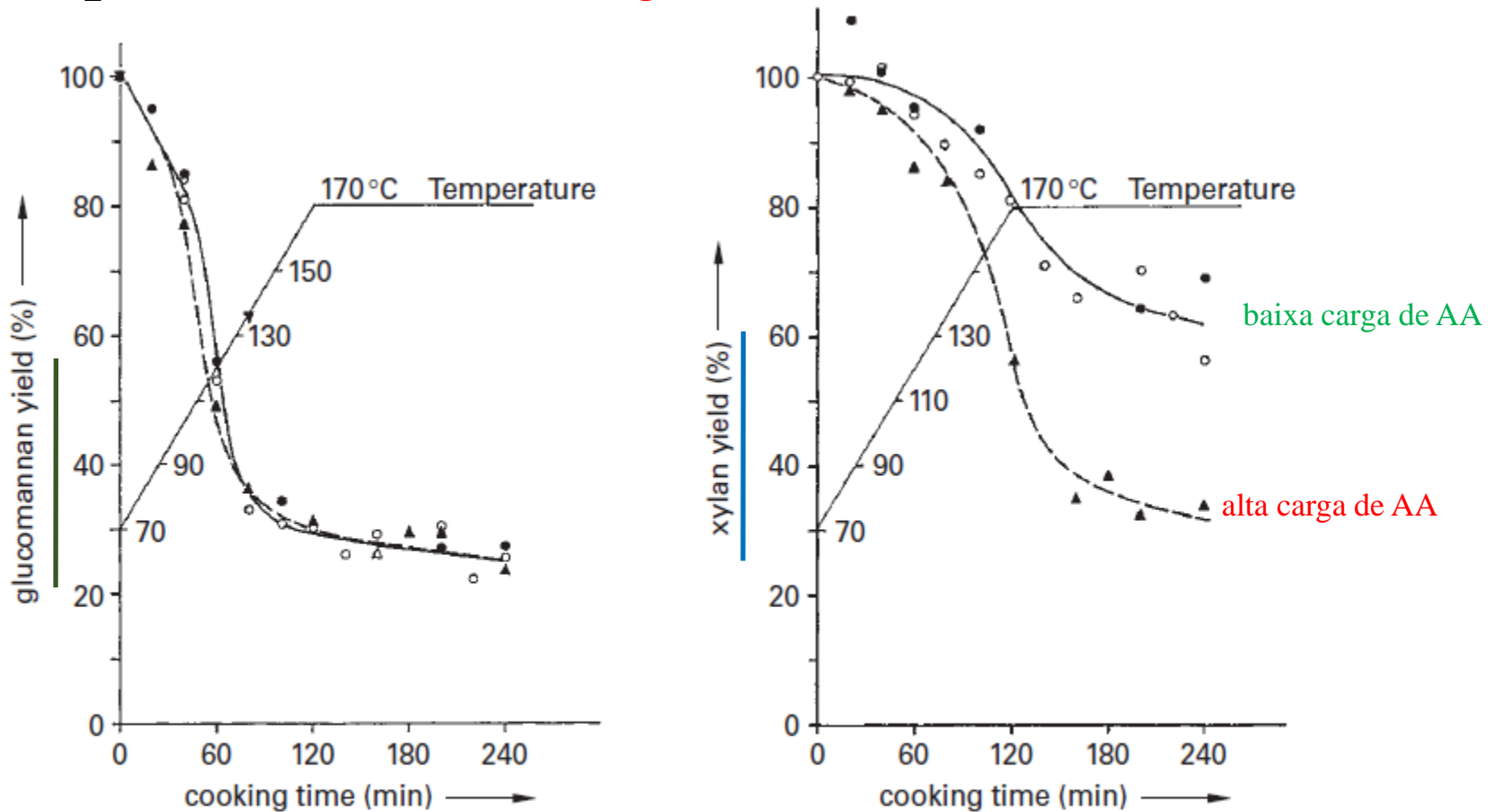
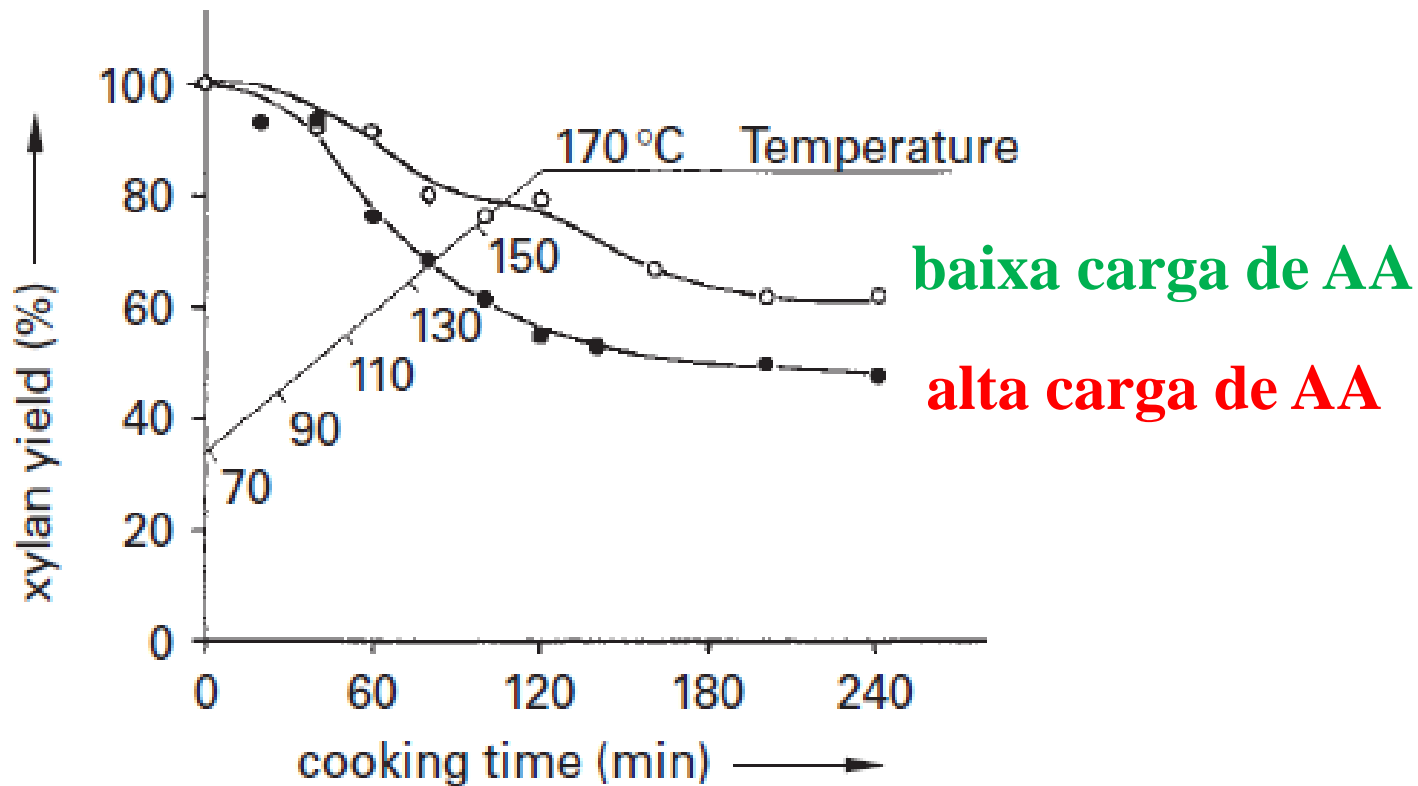
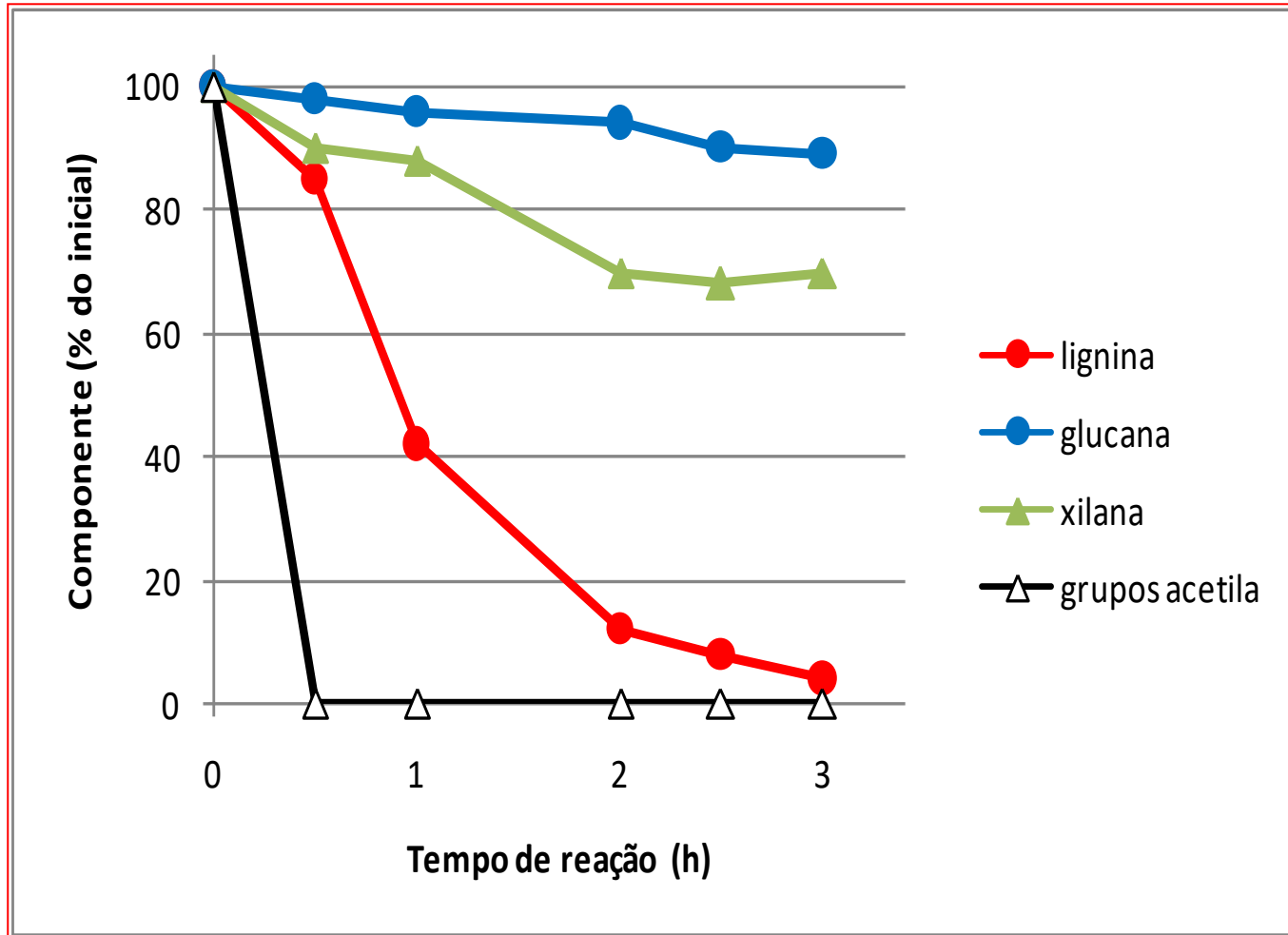


Figure 5.4a. Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

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