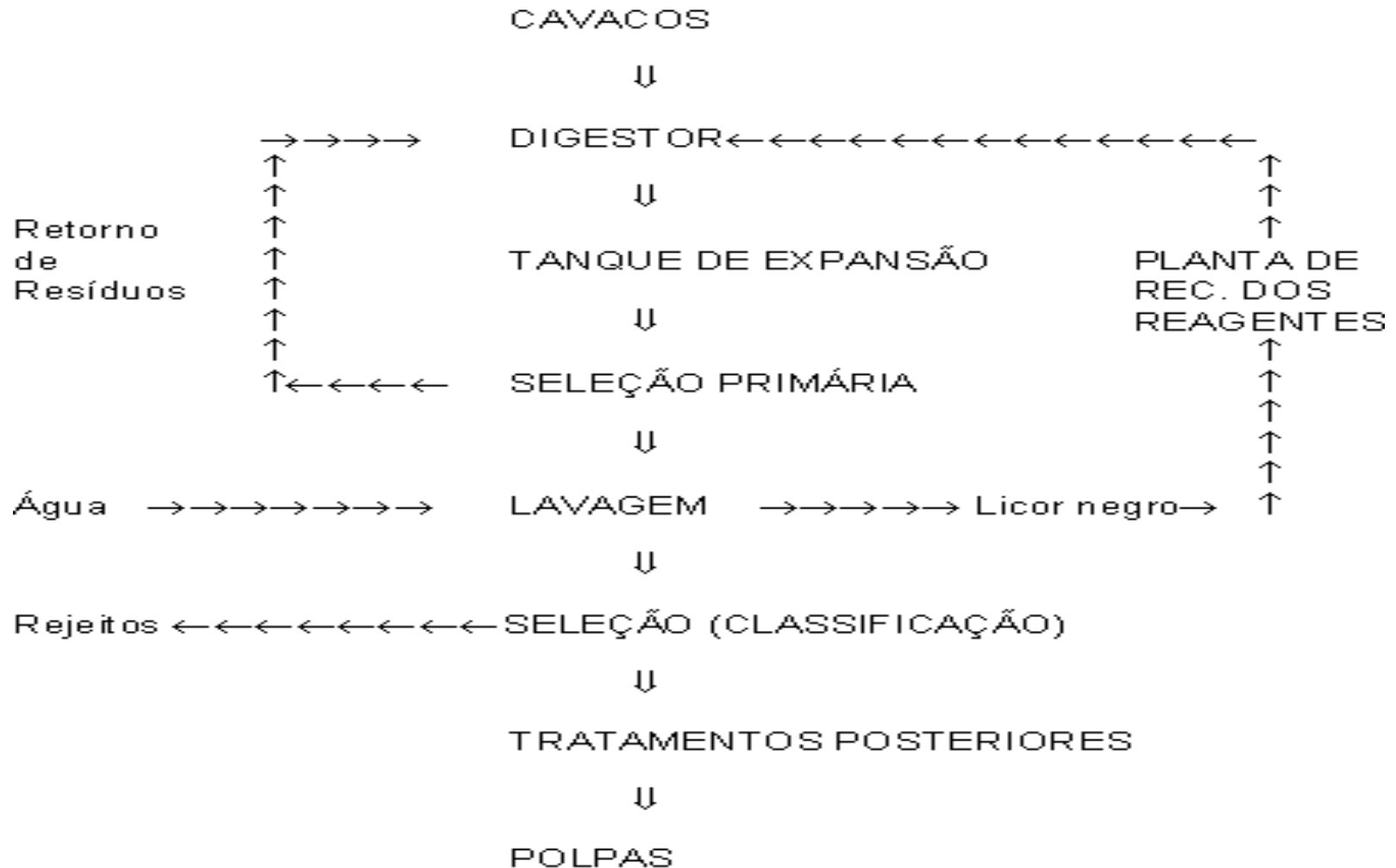


Diagrama simplificado do processo kraft

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

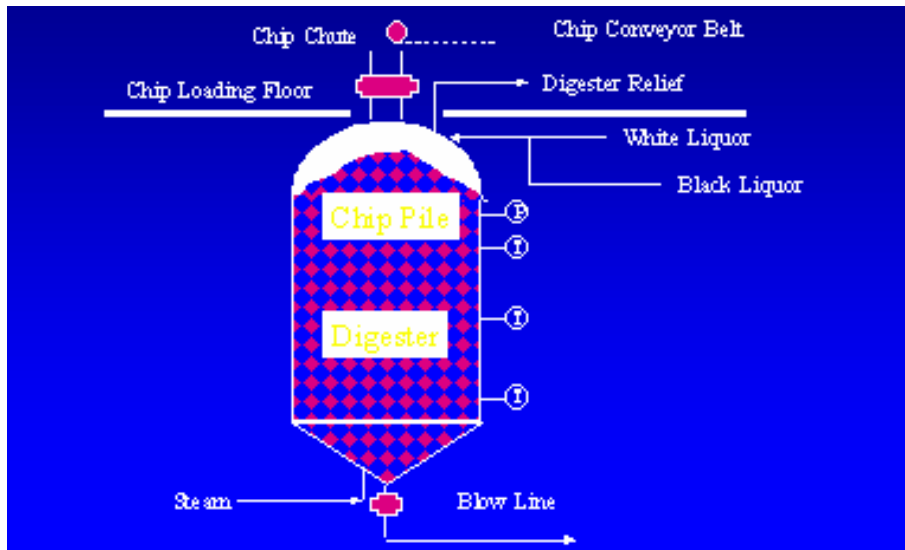
VÁRIOS TIPOS DE DIGESTORES SÃO USADOS

A) Fluxo descendente (down-flow)

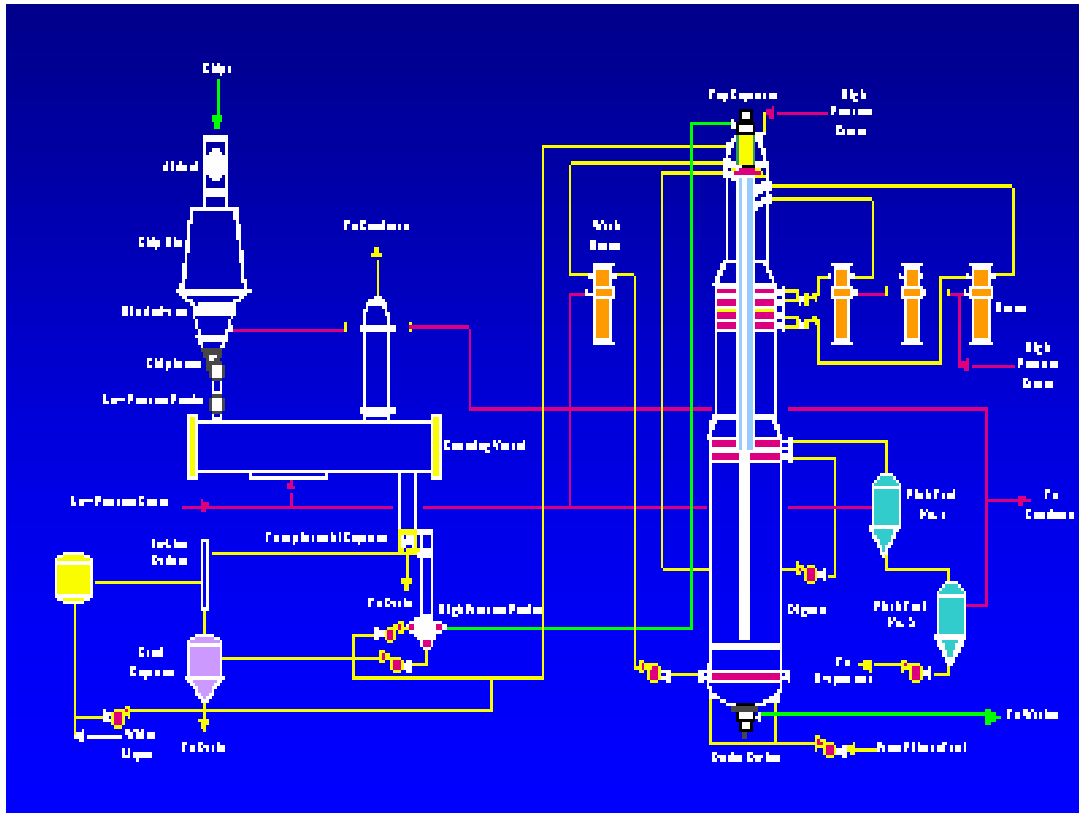
B) Digestor com lavagem interna da polpa

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





<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/>

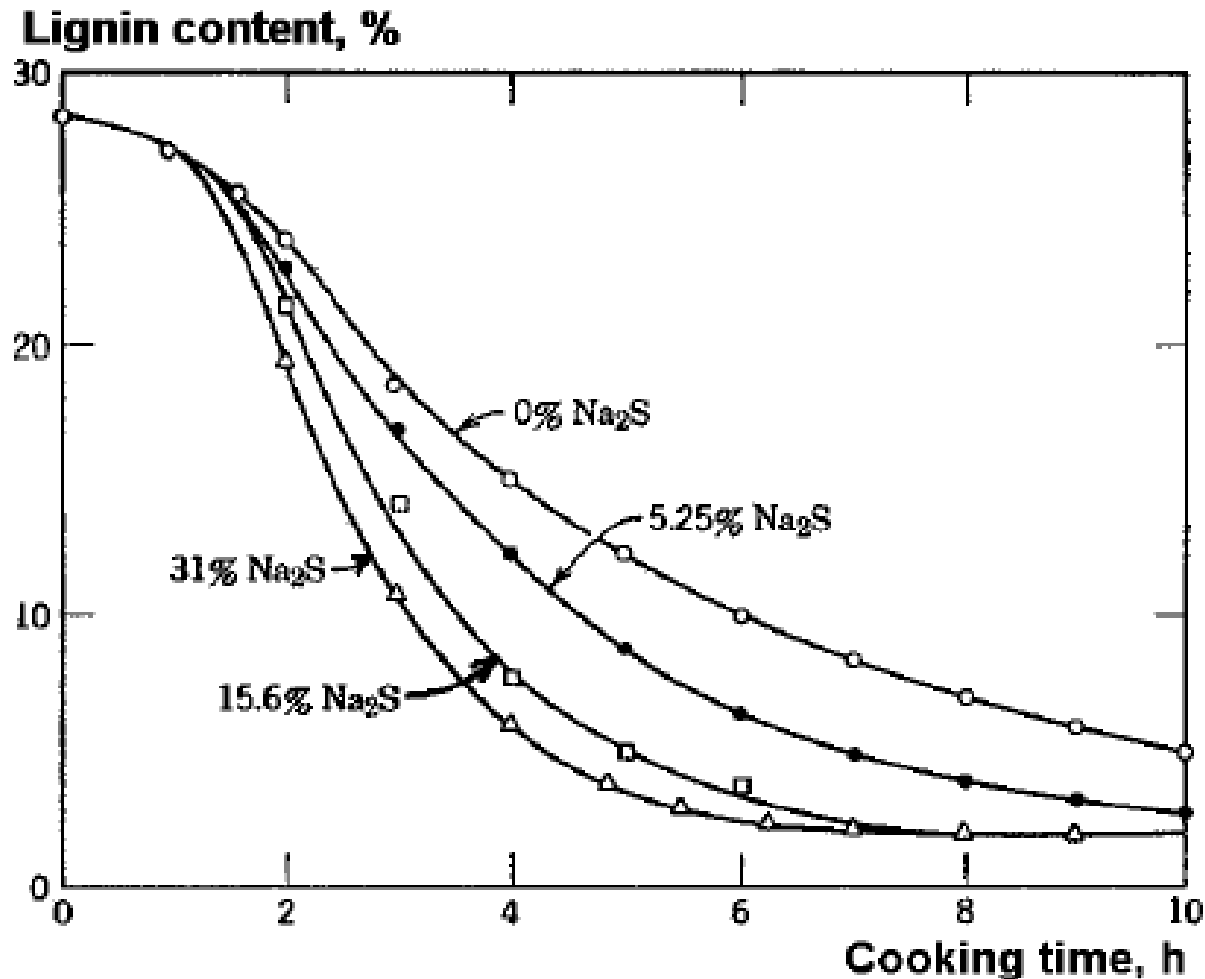
Reações químicas no interior do digestor

Composição típica do licor de polpação kraft

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)



Degradação e dissolução da lignina

Processo meramente alcalino (processo **SODA**)

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

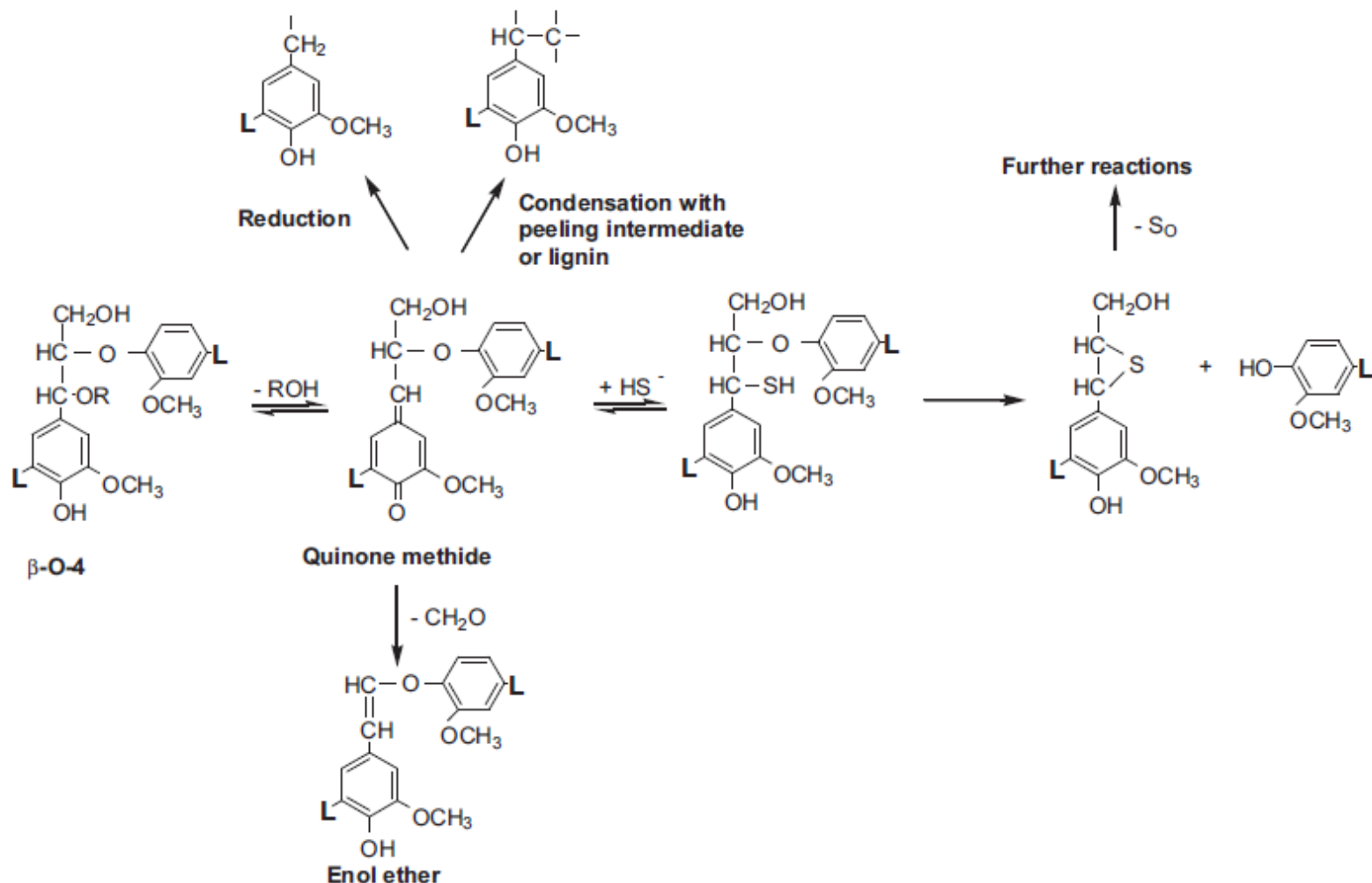
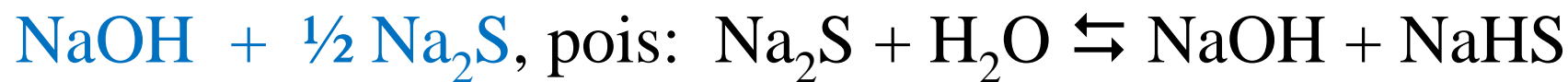


Figure 5.8. Reaction scheme for the cleavage of phenolic β -O-4 structures in lignin during kraft pulping conditions. Competing reactions are also indicated in the figure. L denotes a lignin residue.

⇒ 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**:

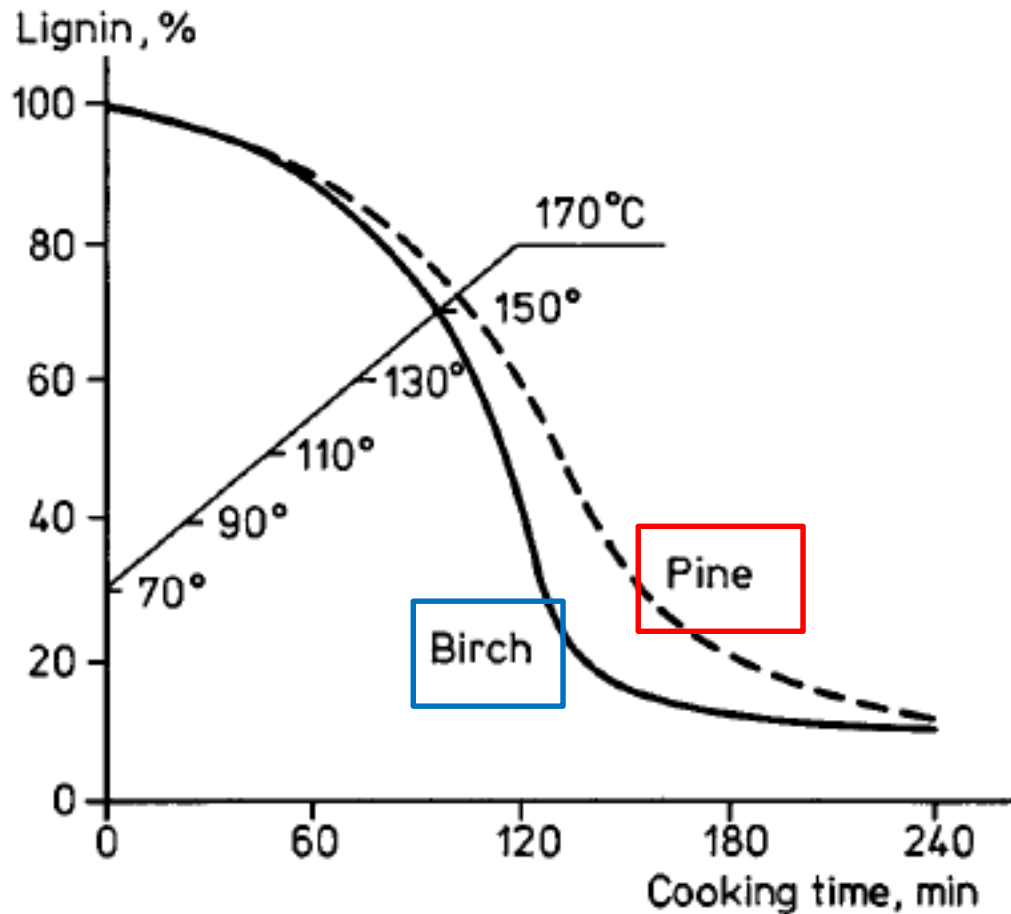


⇒ Outro parâmetro fundamental é a sulfidez:

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

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**)

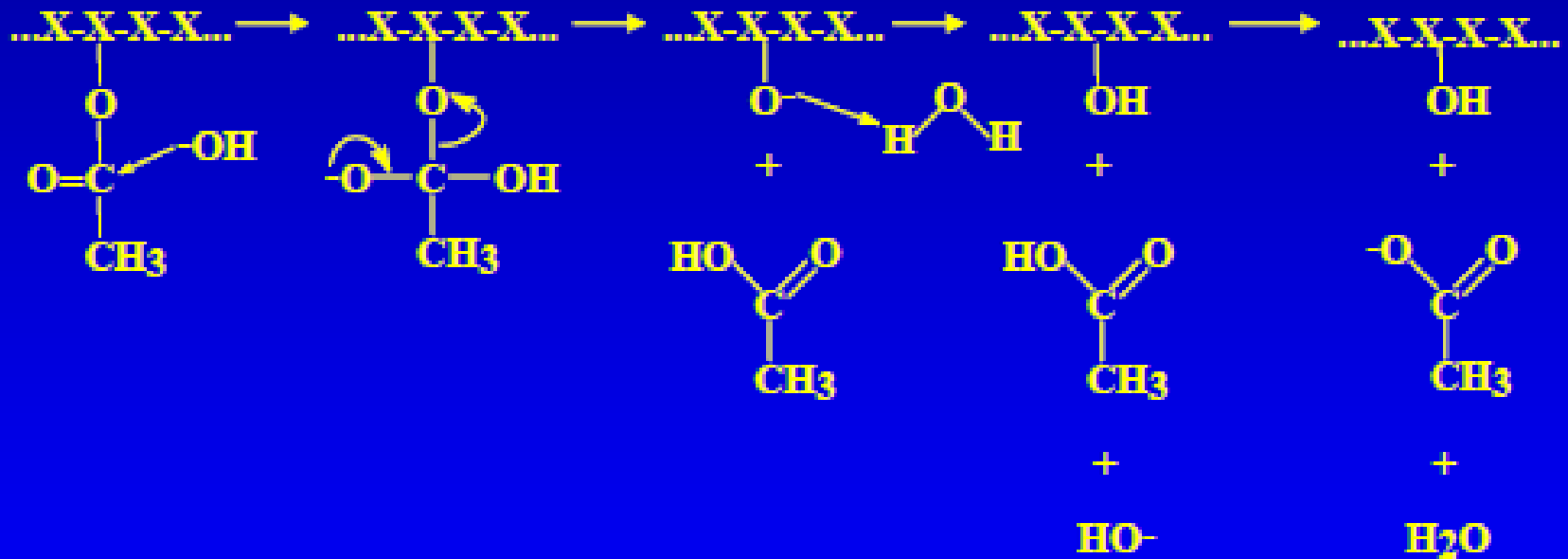
Deslignificação diferenciada entre madeiras de **coníferas** e **folhosas**



Rendimento na polpação kraft >> 45-55%

Porquê?

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

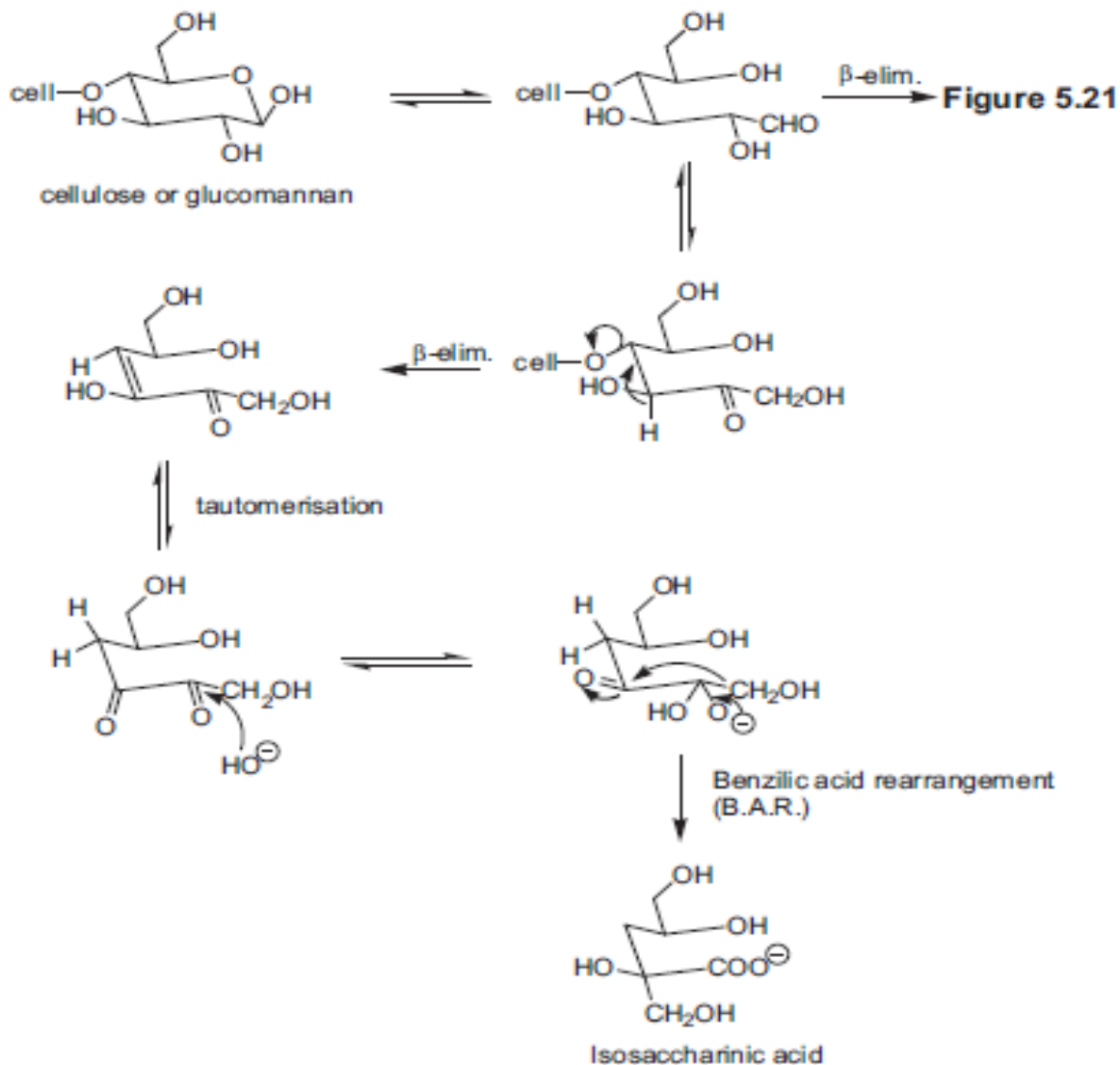


Figure 5.20. Mechanism for the peeling reaction in kraft (and soda) pulping.

Hidrólise alcalina

- >> Depende da desprotonação da hidroxila do carbono 2 do anel glicosídico
- >> Por envolver a quebra das ligações glicosídicas, gera novos terminais redutores, susceptíveis às reações de "peeling"
- >> Ocorrem somente acima de 150 °C

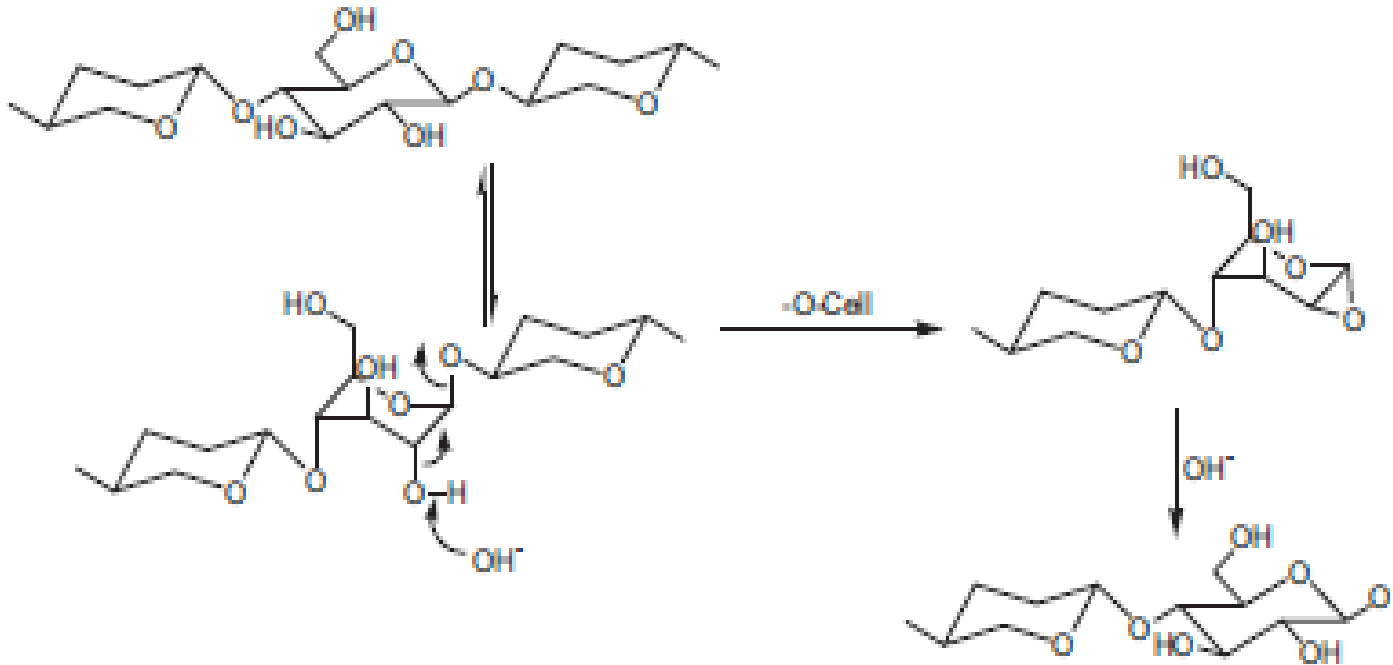
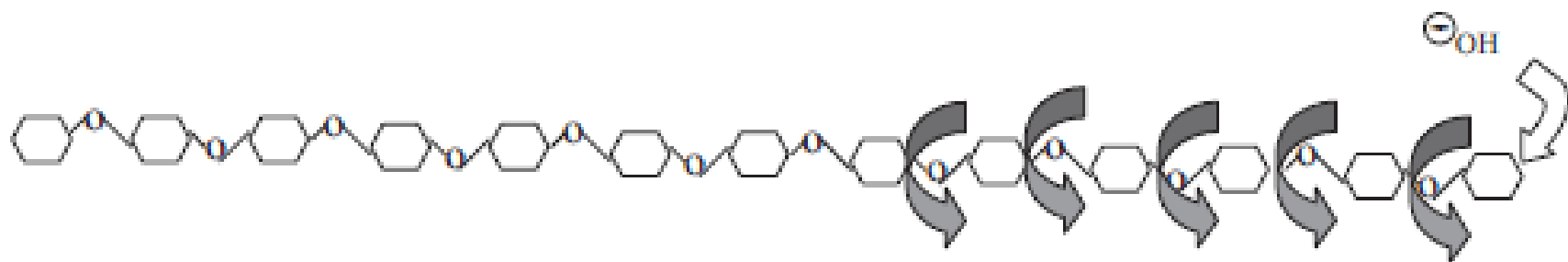
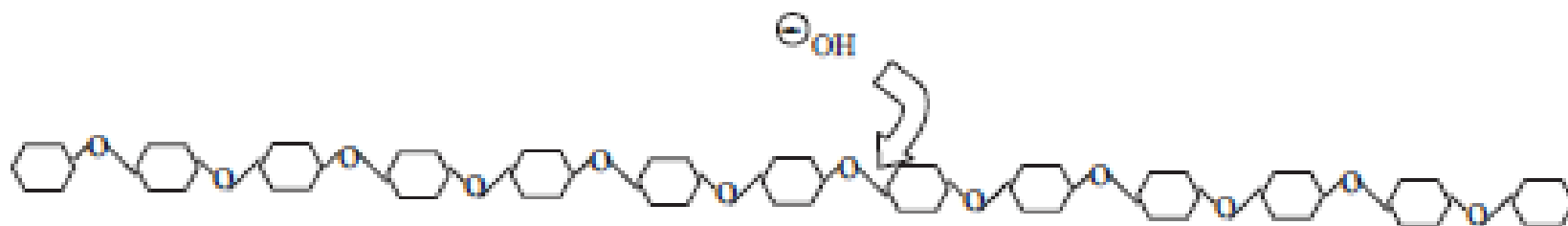


Figure 5.22. Alkaline hydrolysis of a glucosidic linkage via epimerisation and epoxide formation.

Reação de “peeling”



Hidrólise alcalina



Perda de polissacarídeos em coníferas

Linha cheia = baixa carga de AA

Linha pontilhada = alta carga de AA

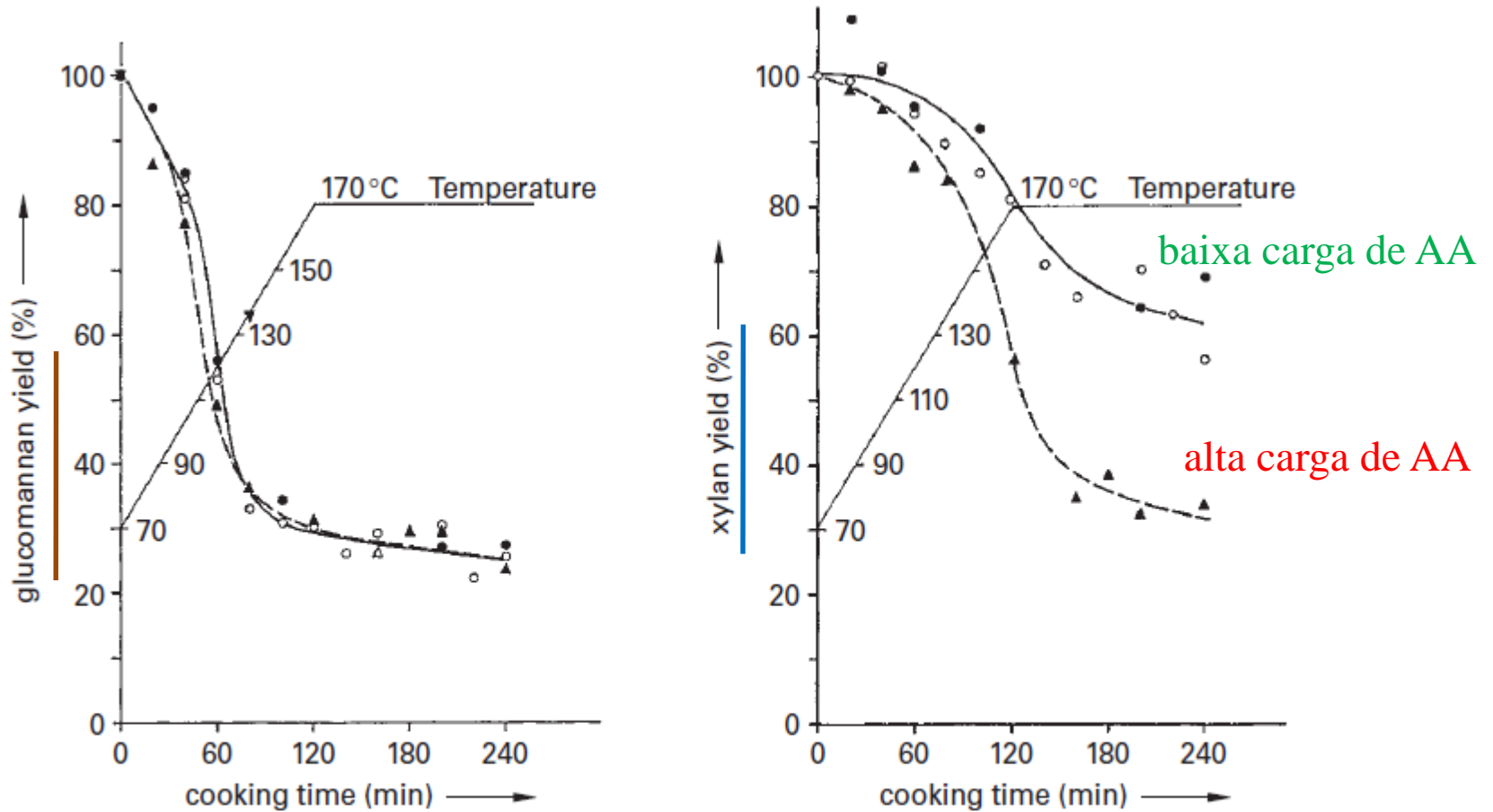
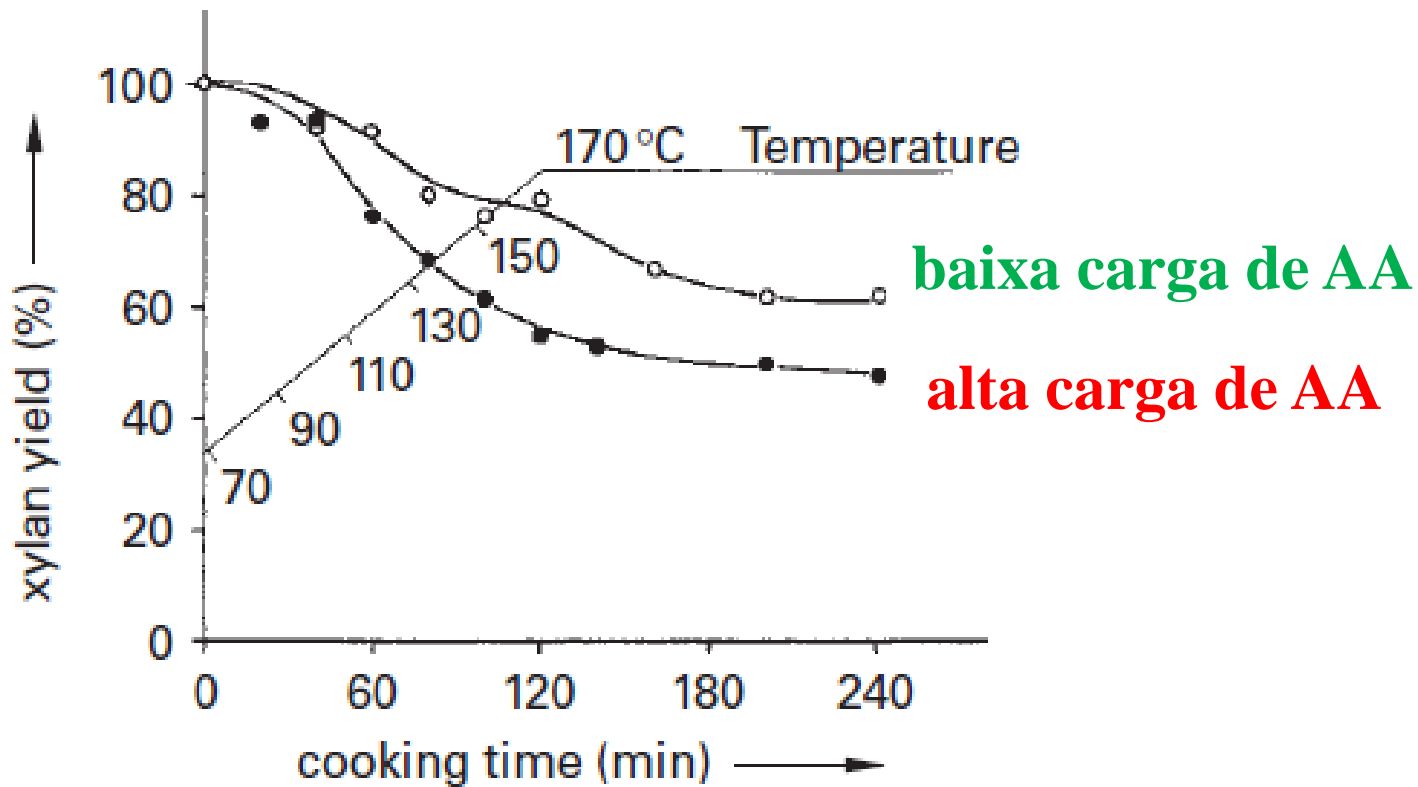


Figure 5.4a. Dissolution of glucomannan and xylan respectively on kraft cooks of pine. Influence of alkalinity (solid and dotted line = low and high charge respectively; Aurell and Hartler 1965).

Perda de polissacarídeos em folhosas



Sumário dos valores de **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)	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)

Formação de ácido hexenurônico

(problemas para o branqueamento em madeiras de folhosas)

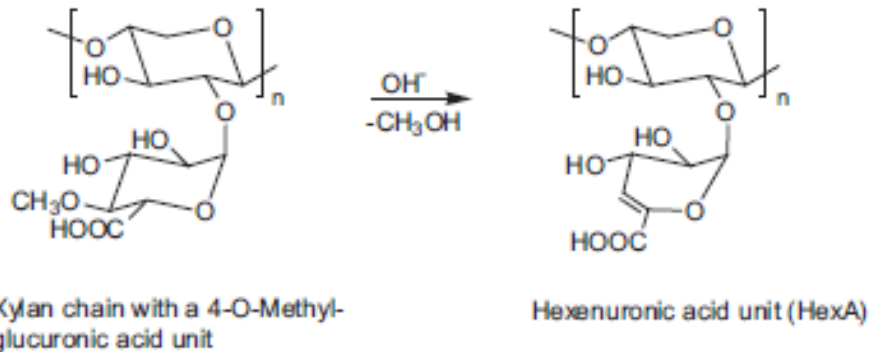


Figure 5.23. The elimination of methanol from 4-O-methylglucuronic acid groups in xylan during kraft (and soda) pulping.

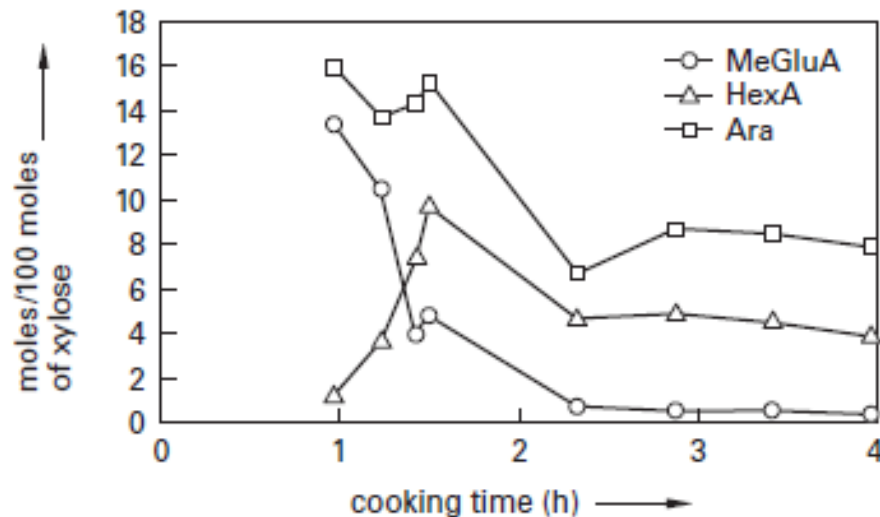
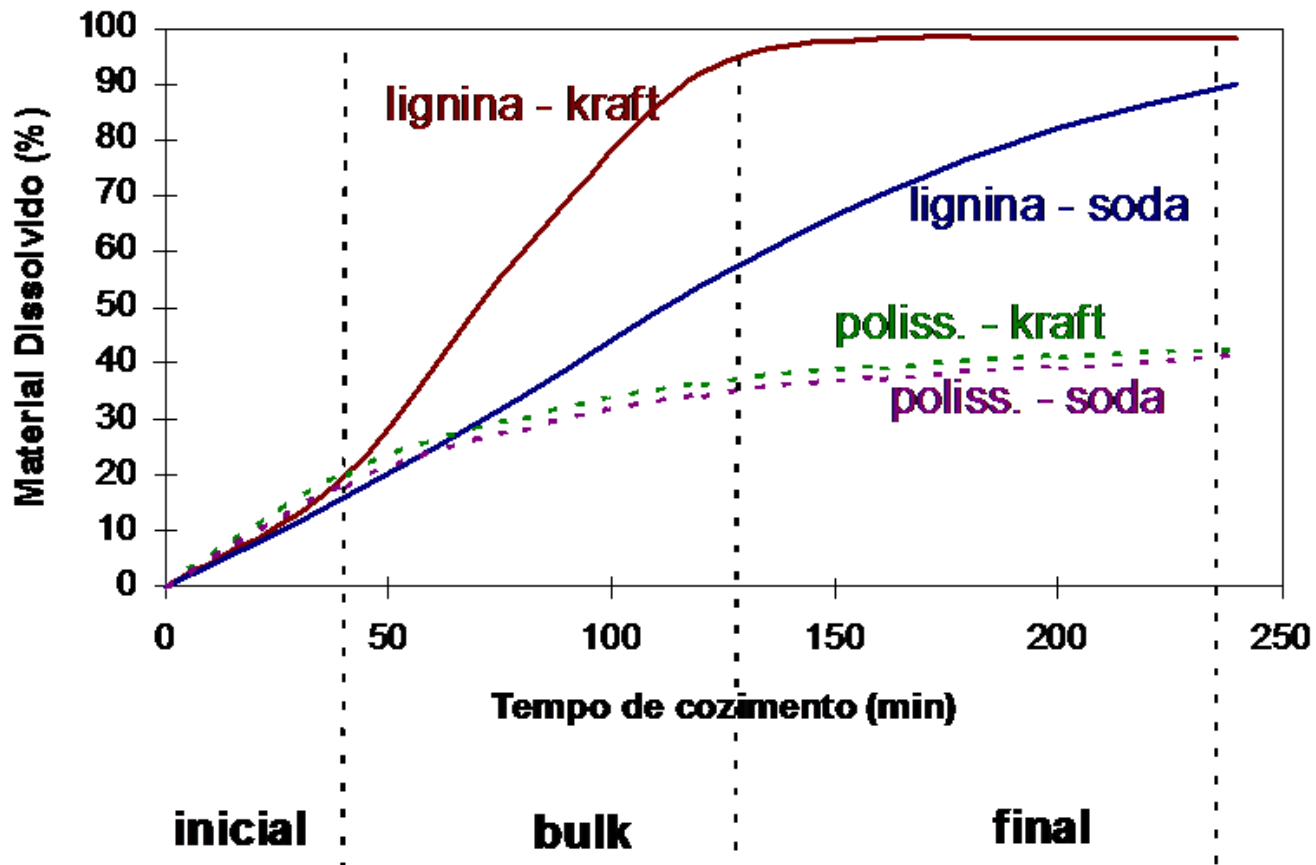
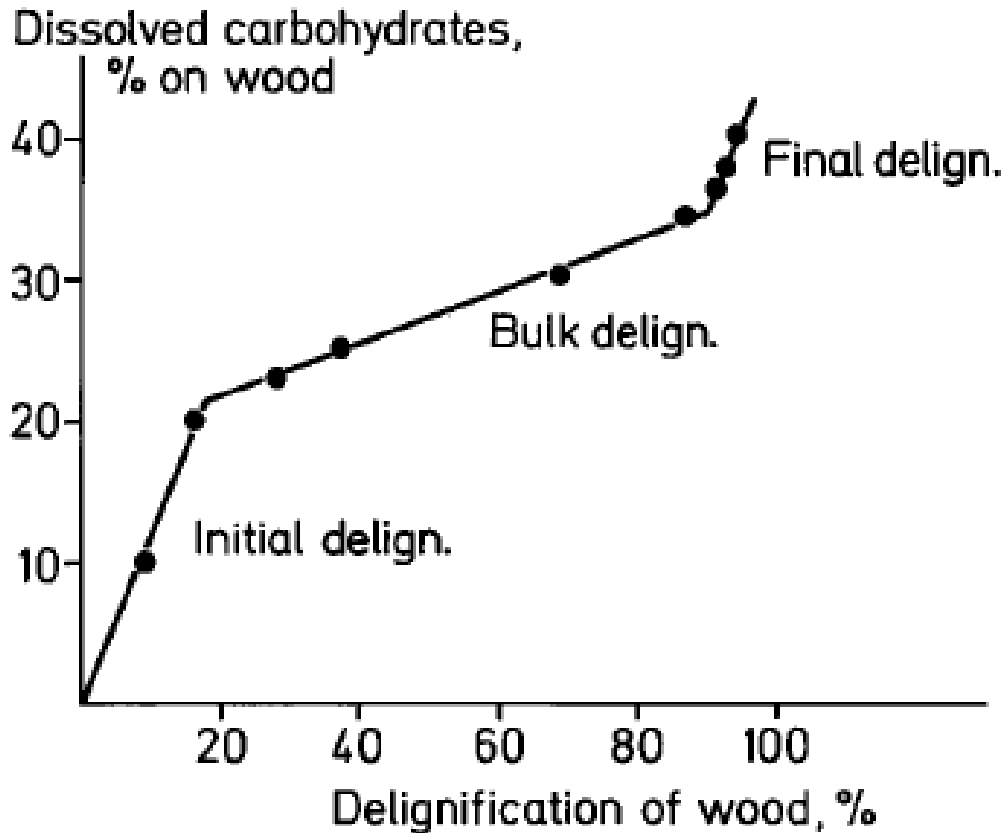


Figure 5.24. Presence of 4-O-methylglucuronic acid (MeGluA), hexenuronic acid (HexA) and arabinose (Ara) during the course of a kraft cook of pine. (Buchert et al 1995).

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)

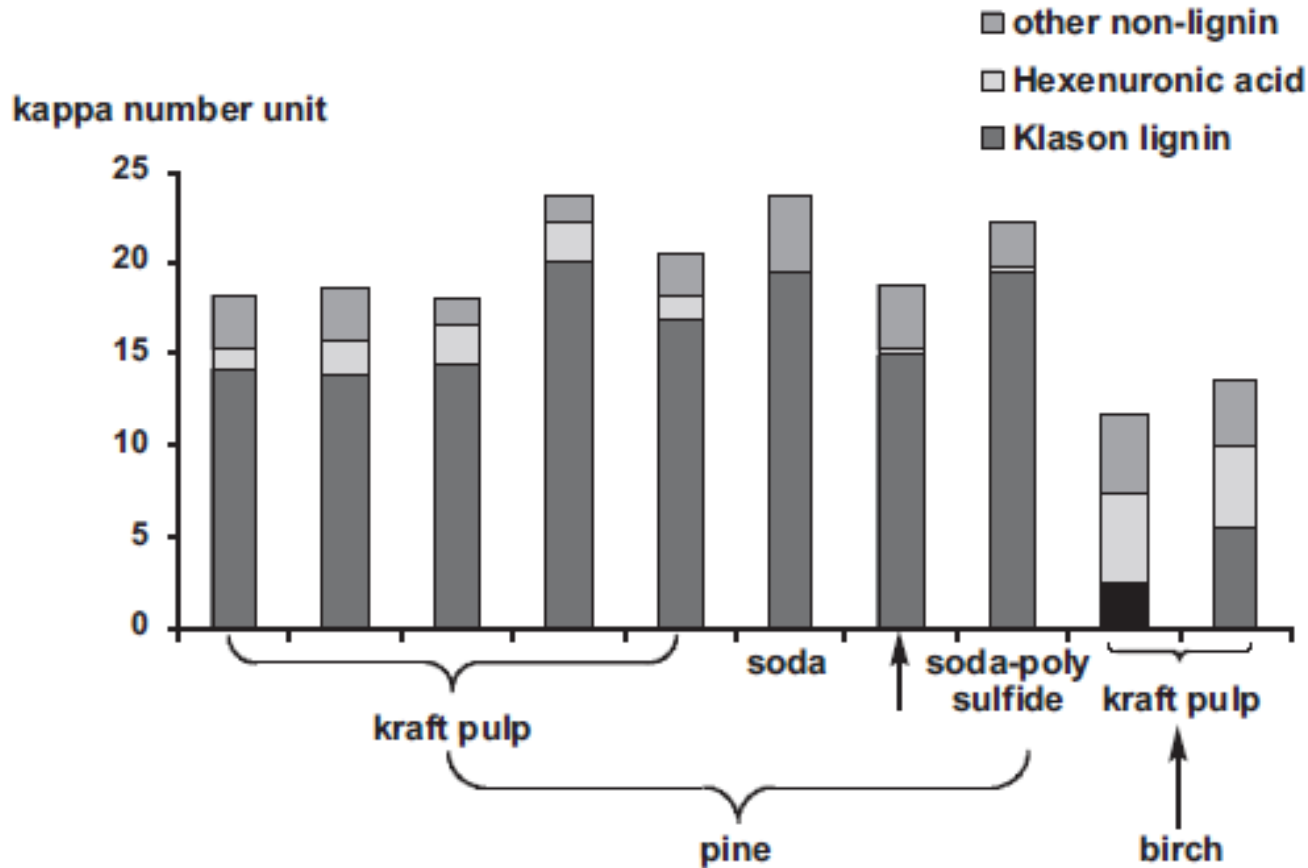
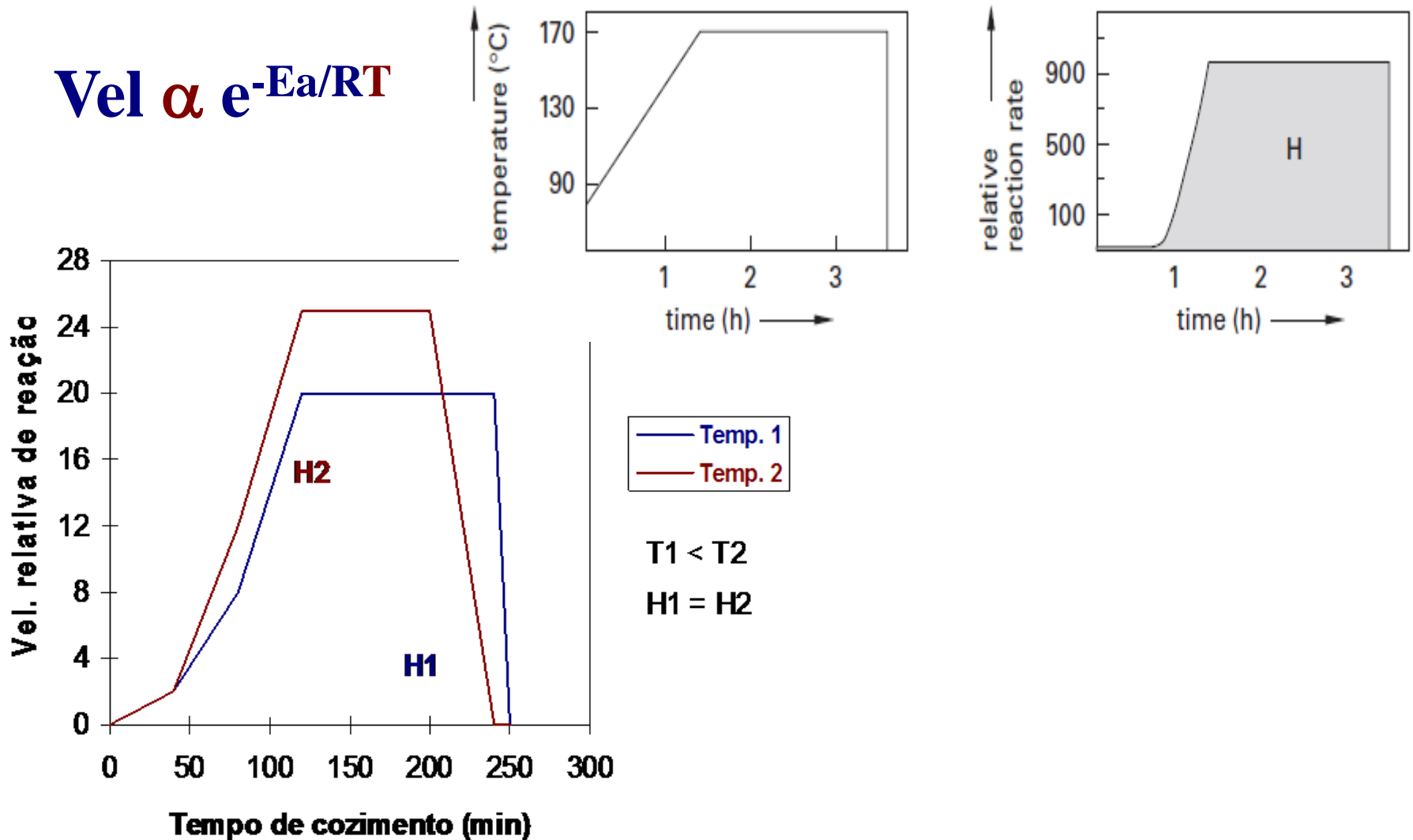


Figure 5.32. Contribution to the kappa number in various unbleached pulps from lignin (Kason lignin), hexenuronic acid and „non-lignin“ structures.

2. Controle de processo – fator H

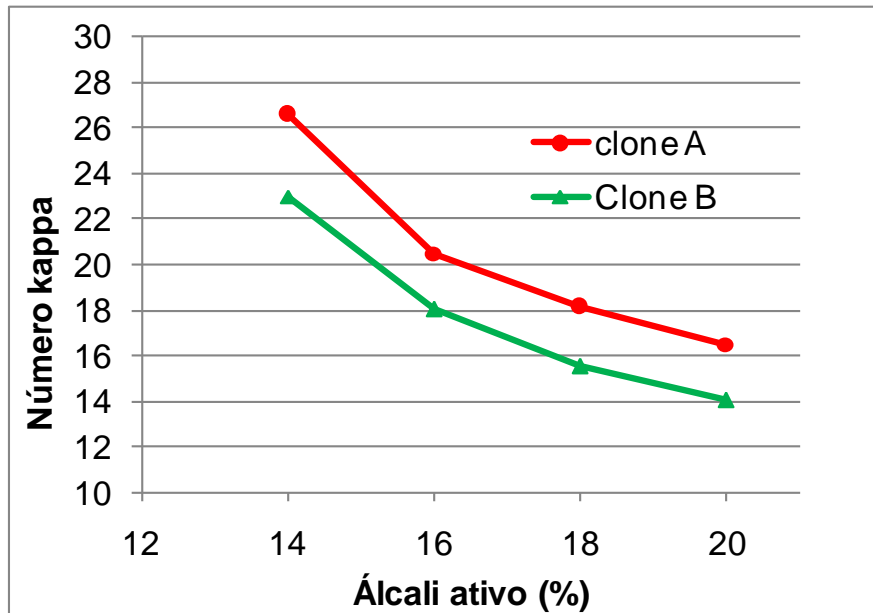
>> o fator H integra, em uma única variável, os efeitos da temperatura e do tempo de cozimento

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



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)

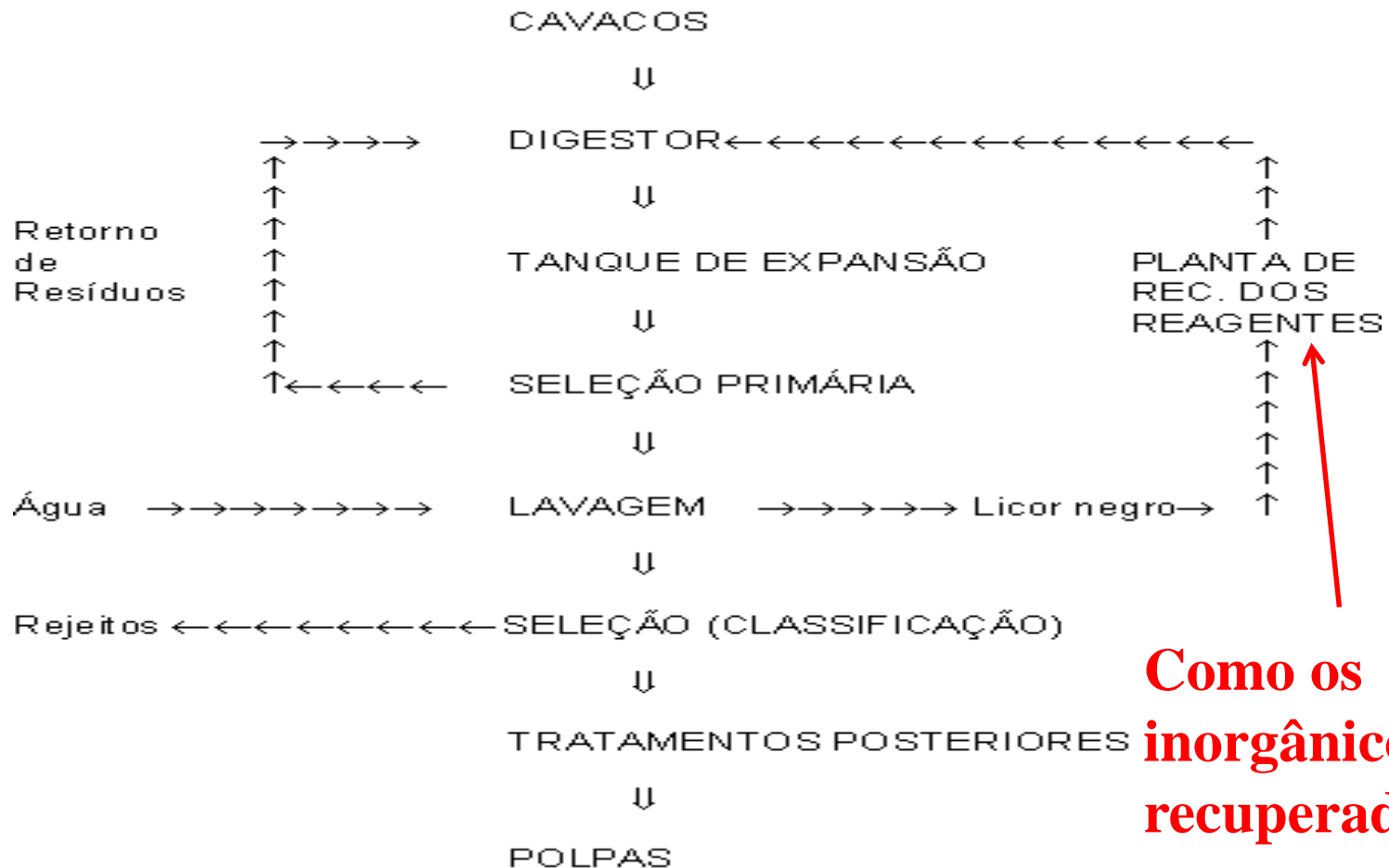
⇒ Todas as variáveis mencionadas são interdependentes e a qualidade da polpa obtida depende de todas as variáveis ao mesmo tempo, além de depender do tipo de reator utilizado.

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?